OPEN ACCESS
OPUS AUGSBURG

Universität Augsburg
Universitätsbibliothek

Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen – Einfluss von Additiven auf die Kinetik der Sulfatierungsreaktion

Sebastian Pentz

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Pentz, Sebastian. 2023. "Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen – Einfluss von Additiven auf die Kinetik der Sulfatierungsreaktion." Augsburg: Universität Augsburg.

Nutzungsbedingungen / Terms of use: **licgercopyright**

Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under these conditions:
Deutsches Urheberrecht
Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:
https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publiz/

Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen – Einfluss von Additiven auf die Kinetik der Sulfatierungsreaktion

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Sebastian Pentz, M. Sc.

Lehrstuhl für Experimentalphysik I

Augsburg, März 2023

Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Erstgutachter:	Prof. Dr. Ferdinand Haider
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Daniel Vollprecht
Tag der mündlichen Prüfung:	14.06.2023

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ferner wurde die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Alle Ausführungen, die wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Augsburg, den 23.03.2023

_____

Sebastian Pentz

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis VII
Tabellenverzeichnis XIV
1 Motivation 1
2 Theoretische Grundlagen 3
2.1 Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Kraftwerken 3
2.1.1 Funktionsweise einer Müllverbrennungsanlage (MVA) 3
2.1.2 Einordnung der Arbeit 5
2.1.3 Modellparameter zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion 6
2.1.4 Chlorantransport und Deposition (chlorhaltiger) Partikel 9
2.1.5 Anhaftung der Partikel/ Haftwahrscheinlichkeit 11
2.1.6 Chlorfreisetzung durch Sulfatierung 12
2.1.7 Transport zum Stahl 18
2.1.8 Korrosionsangriff am Stahl 19
2.2 Additivmaterialien zur Beeinflussung des Korrosionsprozess 24
2.2.1 Übersicht unterschiedlicher Reaktionszusätze und Additivpotentiale 25
2.2.2 Beschleunigte Sulfatierung mittels schwefelhaltiger Additive 26
2.2.3 Die Effekte mineralischer Verbindungen als Additiv 28
3 Experimentelle Methoden 42
3.1 Laborversuchsaufbau: Sulfatierungskinetik 42
3.2 Laboraufbau: Haftwahrscheinlichkeit 45
3.3 Laboraufbau: Chlorgenerator 46
3.4 Auswertungsmethoden der Laborexperimente 47
3.4.1 Ionenselektive Elektrode 47
3.4.2 Bariumchlorid-Fällung 48
3.4.3 Analyse der Eisenabzehrung 49
3.4.4 Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskops (REM) 49
3.4.5 Cl_2-Nachweis 50
3.5 Probenahme in den Anlagen 53
3.5.1 Analysen von Anlagenbelägen und Aschen 53
3.5.2 Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS) 54
3.5.3 MVV Gersthofen 55
3.5.4 Partikelprobenahme 57

4 Ergebnisse 60
4.1 Laborexperimente mit reinen Chloriden 60
4.1.1 Einfluss der Temperatur auf Sulfatierung und Korrosion 60
4.1.2 Einfluss der Versuchszeit auf Sulfatierung und Korrosion 62
4.1.3 Einfluss des SO_2-Partialdrucks auf Sulfatierung und Korrosion 64
4.2 Laborexperimente mit Chloriden und Eisenoxid in wasserhaltiger und wasserfreier Atmosphäre 66
4.3 Laborexperimente mit Anlagenbelägen und Oxid-Sulfatgemischen 69
4.3.1 REM-Analysen der Belag-Salzgemische 74
4.3.2 DSC-Analysen der Belag-Salzgemische 76
4.4 Laborexperimente mit Additivmaterialen 80
4.4.1 Kaolin 80
4.4.2 Calciumoxid 86
4.4.3 Kommerzielles Additiv MinPlus 87
4.4.4 Schwefelhaltige Additive – Sulfatierung unter SO_2/SO_3 90
4.5 Experimente zur Haftwahrscheinlichkeit 96
4.6 Cl_2-Erzeugung, Cl_2-Auffang und Cl_2-Nachweis im Labor 99
4.7 Belags- und Ascheanalysen realer Kraftwerksproben 104
4.7.1 Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt 104
4.7.2 MVV Gersthofen 112
4.7.3 Gemeinsames Kommunalunternehmen für Abfallwirtschaft (GfA) Geiselbullach 122
4.7.4 Müllheizkraftwerk (MHKW) Rosenheim 125
4.7.5 REM-Analysen von Rohrproben des Kraftwerks MVV Gersthofen 127
4.7.6 Röntgenographische Untersuchung der Beläge aus den Anlagen MVV und GKS 132
4.8 Ergebnisse der Partikelprobenahme in der Anlage 132
4.8.1 Partikelmessungen im Kraftwerk MVV Gersthofen 132
4.8.2 Partikelmessungen im Müllheizkraftwerk Rosenheim 172
5 Modellbildung zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Kraftwerksanlagen 175
5.1 Deposition von chorhaltigen Partikeln 175
5.1.1 Belagsaufbau aus Modellrechnungen und Partikelprobenahme 175
5.1.2 Haftwahrscheinlichkeit aus Modellberechnungen und Partikelprobenahme 179

5.1.3 Einflussnahme auf Partikelgrößenverteilung und –chemie durch Additiveinsatz..... 179
5.2 Chlorfreisetzung durch Sulfatierung 180
5.2.1 Zusammenspiel zwischen Anlieferung und Freisetzung – Die Massenbilanz zur Chlorfreisetzung 180
5.2.2 Ergebnisse der Anwendung der Sulfatierungskinetik auf die tatsächliche Größenverteilung aus der Partikelprobenahme 187
5.2.3 Einflussnahme auf die Chlorfreisetzung durch Additiveinsatz..... 188
5.2.4 Abschätzung: Limitierung der Chlorfreisetzung durch anlagentypischen Schwefeldioxidgehalt..... 188
5.3 Chlortransport zum Stahl 190
5.3.1 Transportmechanismus im Belag - Gasphasendiffusion 190
5.4 Reaktion mit dem Stahl im Korrosionsangriff 193
5.4.1 Modellverständnis der Reaktionen in den Korrosionsschichten anhand thermodynamischer Betrachtungen 193
5.4.2 Abschätzung von Korrosionsraten aus Anlagenmessungen und Laborergebnissen.. 198
6 Zusammenfassung der Ergebnisse..... 201
7 Diskussion und Fazit 204
8 Ausblick 207
Danksagung 209
Literaturverzeichnis 210

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: schematischer Aufbau einer Müllverbrennungsanlage, mit 1 Müllanlieferung, 2 Müllbunker, 3 Verbrennungsrost, 4 SNCR-Entstickung, 5 vier-zügiger Kessel, 6 Multizyklon, 7 Rauchgasrückführung, 8 Sprühtrockner, 9 Gewebefilter, 10 zweistufiger Wäscher, 11 Saugzug, 12 Kamin, 13 Reststoffsilos, 14 Schlackebunker (nach *(GKS* Schweinfurt 2022)) ...3
Abbildung 2: Flingernsches Korrosionsdiagramm mit Erweiterungen aus Daten des Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt, korrosive Bereiche von Berührungsheizflächen in Abfallverbrennungsanlagen, Berücksichtigung der Rauchgasgeschwindigkeit, des Chlorgehalts und der eingesetzten Werkstoffe, Chlorgehalt in Gew.-% (wasserfrei), Strömungsgeschwindigkeit als lokale Normalgeschwindigkeit (in Betriebszustand), Asche- und Wassergehalt des Brennstoffs ~25 Gew.-%, O_2 ~ 8 Vol.-%, (Warnecke 2014) 4
Abbildung 3: Modell-Parameter der Mechanismen zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion 7
Abbildung 4: Partikelgrößenverteilung sowie -chemie, gemessen im 3. Zug des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt im Rahmen des VoKos-Projekts (Warnecke et al. 2018) 9
Abbildung 5: Computertomographie-Scan durch einen Anlagenbelag; a) Querschnitt b) Frontansicht, unten rohrnaher Bereich, oben Belagsaußenseite (Ott 2017) 18
Abbildung 6: Berechnungen zur Gasdiffusion innerhalb des Belags entlang eines Temperaturgradienten von 873K bis 673K, ohne und mit Thermotransport, Porosität 10%, (SO_2=200 ppm, O_2=8 %, N_2=80 %, Cl_2=1500 ppm, HCl=1500 ppm, H_2O=10 %) (Haider et al. 2017) 19
Abbildung 7: Reaktionsschema der chlorinduzierten Korrosion durch Sulfatierung der Alkalichloride im Belag (Nielsen et al. 2000) 22
Abbildung 8: binäres Phasendiagramm SiO_2-K_2O (berechnet mit FactSage nach (Bale et al. 2016)) 36
Abbildung 9: Liquidusprojektion SiO_2-K_2O-CaO (Bale et al. 2016) 36
Abbildung 10: Schema des Versuchsaufbaus (1) Quarzrohr im Rohrofen, (2) Massendurchflussregler für Reaktionsgase, (3) beheizte Waschflasche für Wasserdampf in der Gasatmosphäre, (4) Heizmanschetten, (5) Waschflaschen zum Auffangen der Reaktionsgase 42
Abbildung 11: Probenanordnung einer 15Mo3+NaCl-Probe im Quarzrohr *(Ott 2017)* 44
Abbildung 12: schematische Darstellung des Versuchsaufbau zur Erzeugung und Abscheidung feiner Chloridpartikel; (1) Multizonenofen, (2) Quarzglasrohr, (3) Schlitten mit Siliziumwafer (2,0 x 1,0 cm), (4) Zwei-Wege Glaseinlass, (5) Trägergaseinlass, (6) Zerstäuber mit Kondensatauffang, (7) Schlauchpumpe, (8) Chloridlösung (50 ml: 1% NaCl) *(Kroh 2021)* 46
Abbildung 13: schematische Darstellung des Aufbaus zur Fließgleichgewichtserzeugung von Cl_2 *(Krupkov 2022)* 47
Abbildung 14: UV/Vis-Spektrum, Extinktion des DPD-Indikators nach Reaktion mit NaOCl-Lösung (0,0005%) 51
Abbildung 15: Chromatogramm von TMB in Ethylacetat, beaufschlagt mit Cl_2 52
Abbildung 16: Massenspektrum von TMB 53
Abbildung 17: Sicht durch Mannloch in den 3. Zug, Linie 12 GKS, 20,5m ÜH4 von unten, ÜH6 von oben, Oktober2021 54
Abbildung 18: Schnitt durch das Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt, Aschenahme und Belagsproben-Positionen (im 3. und 4. Zug an weiteren Positionen) *(GKS Schweinfurt 2022)* 55
Abbildung 19: Skizze der Anlage MVV Gersthofen, Aschenahme- und Belagsproben-Positionen, (nach (Biermann and Mani 2022)) 56
Abbildung 20: Temperaturverlauf Rohgas- und Heißdampftemperatur entlang der Anlage MVV Gersthofen, aus Anlagendaten 56
Abbildung 21: Skizze Sondenkopf mit Schwalbenschwanzfräsungen, Waferpositionen am Rohr, im Falle der Anlage MVV Gersthofen mit Rauchgas von unten 57

Abbildung 22: links: Druckluft-temperierte Messsonde zur Online-Partikelprobenahme; rechts: Sondenkopf mit Hüllrohr und unterschiedlichen Probenahmepositionen 58
Abbildung 23: Blick auf die Messpositionen MVV Gersthofen während Revision (nach Abschaltung unter vorangegangener Sprengreinigung), (a) 17,5m zwischen Verdampfer 1 (unten) und Überhitzer 2 (oben) und (b) 21m zwischen Überhitzer 2 (unten) und ÜH 1.1. (oben), die Probenahmelanze wurde durch den mittig im Mannlochdeckel sitzenden Stutzen, d. h. auch mittig zwischen den Rohrpaketen 170cm tief eingebracht 58
Abbildung 24: Temperaturreihe für die Umsatzrate (a) und Abzehrung (b) von 15Mo3 mit 1g KCl unter voller Atmosphäre 60
Abbildung 25: Arrheniusauftragung für die Umsatzrate (a) und Abzehrung (b) von 15Mo3 mit 1g KCl unter voller Atmosphäre 61
Abbildung 26: Zeitreihen für (a) den Umsatz des Salzes (in Prozent und als Umsatzrate [mol/(bar*s*m^2)]) und (b) die Abzehrung des Stahls (Massenverlust in Gramm und Abzehrrate in [mm/1000h]) für 15Mo3 mit 1g KCl unter [N_2, O_2, H_2O und SO_2] 62
Abbildung 27: (a) stufenweise Sulfatierung kubischer NaCl-Partikel zu Sulfaten, (b) EDX-Mapping mit Schwefel (gelb) und Chlor (grün) *(Ott 2017)* 63
Abbildung 28: Variation des SO_2-Partialdrucks für den Umsatz des Salzes in Prozent (a), die Umsatzrate von 15Mo3 mit 1g KCl unter voller Atmosphäre (b) und die Abzehrrate des Stahls (c) 65
Abbildung 29: Sulfatierungsrate der Experimente von Stahl mit NaCl ohne und mit Eisenoxidzusatz, in wasserhaltiger und wasserfreier Atmosphäre, in Abhängigkeit von der Temperatur 66
Abbildung 30: Metallabzehrung der Experimente von Stahl mit NaCl ohne und mit Eisenoxidzusatz, in wasserhaltiger und wasserfreier Atmosphäre, in Abhängigkeit von der Temperatur (rechts: Detailansicht der niedrigen Temperaturen) 67
Abbildung 31: Umsatzrate bei Variation des Massenanteils an Eisenoxid als Reaktionszusatz, Stahl+NaCl, 600°C 68
Abbildung 32: Abzehrrate bei Variation des Massenanteils an Eisenoxid als Reaktionszusatz, Stahl+NaCl, 600°C 69
Abbildung 33: Laborexperimente der Aufbauten: Stahlprobe + 1gNaCl (links) und Stahlprobe+1gNaCl+1g Anlagenbelag (rechts) nach Versuchsdurchführung bei 600°C, 4h, volle Atmosphäre 70
Abbildung 34: Laborexperimente Stahl+1g NaCl mit Anlagenbelag, Sulfatierungsrate (a) und Korrosionsrate (b) bei 600°C, 4 Stunden, Atmosphäre [N_2, O_2, H_2O, SO_2] 70
Abbildung 35: Laborexperimente: Stahl+NaCl mit Zusätzen von GKS-Belag und unterschiedlichen Oxiden, Umsatz in [%] (rot) und Korrosion [mm/1000h] (grau) bei 600°C, 4 Stunden, [N_2, O_2, H_2O, SO_2] 71
Abbildung 36: Laborexperimente: Stahl+NaCl mit Zusätzen unterschiedlicher Sulfat-(Oxid)-Gemische, Umsatz in [%] (rot) und Korrosion [mm/1000h] (grau) bei 600°C, 4 Stunden, [N_2, O_2, H_2O, SO_2] 73
Abbildung 37: Laborexperimente Stahl+1g NaCl + 1g K_2SO_4, Umsatzrate (rot) und Korrosion (grau) als Temperaturreihe, in [N_2, O_2, H_2O, SO_2], 4 Stunden 74
Abbildung 38: REM-Aufnahmen der Probe 15Mo3+1gNaCl+1gGKS-Belag bei 600°C, 4h und voller Atmosphäre, Übersichtsaufnahme des Belags (a) und Detailansicht der Korrosionsfront (b) 74
Abbildung 39: EDX-Mapping der Korrosionsschichten der Probe 15Mo3+1gNaCl+1g GKS-Belag, 600°C 4h, volle Atmosphäre 75
Abbildung 40: EBSD-Aufnahme der Grenzschicht zwischen Eisenchloridschicht und Stahl für die Probe 15Mo3+1gNaCl+1gGKS-Belag, 600°C, 4h, volle Atmosphäre, REM-Bild (a), Bandkontrast (b), Darstellung in Eulerfarben (c) 76
Abbildung 41: DSC-Messungen des Gemisches NaCl+Anlagenbelag (Massenverhältnis 1:1), gesamter Temperaturbereich von 400°C-700°C (a), Auswertung der Peaks: 1. Aufheizen oben, Abkühlen mitte, 2. Aufheizen unten (b) 76

Abbildung 42: DSC-Messungen des Gemisches NaCl+wasserunlöslicher Anlagenbelag (Massenverhältnis 1:1), gesamter Temperaturbereich von 400°C-700°C (a), Detailauftragung 470°C-680°C (b) 78
Abbildung 43: DSC-Messungen des Gemisches NaCl+wasserlöslicher Anlagenbelag (Massenverhältnis 1:1), gesamter Temperaturbereich von 400°C-700°C (a), Auswertung der Peaks: Aufheizen oben, Abkühlen unten (b) 78
Abbildung 44: ternäres Phasendiagramm des Systems NaCl-Na_2SO_4-K_2SO_4 *(Bale et al. 2016)* 79
Abbildung 45: REM-Aufnahmen Kaolin unbehandelt 80
Abbildung 46: Zeitreihe Absorptionskinetik NaCl+Kaolin, Atmosphäre [N_2, O_2, H_2O], 600°C, Umsatz bestimmt aus HCl-Freisetzung mittels ISE 81
Abbildung 47: Pulverröntgendiffraktogramme in Reflexionsgeometrie mit Flächenprobenträger im Bragg-Brentano-Setup, 10-60° 2theta, (a) Kaolin unbehandelt, (b) Reaktionsprodukt Kaolin+NaCl (600°C, 24h, [N_2, O_2, H_2O]), ausgewaschen und abfiltriert 81
Abbildung 48: Laborexperimente mit Stahl+NaCl und Zugabe von Kaolin bei 600°C für 4h, [N_2,O_2,H_2O,SO_2] (wenn nicht anders angegeben) 83
Abbildung 49: Laborexperimente mit Stahl+NaCl und Zugabe von SiO_2 bzw. Al_2O_3 bei 600°C für 4h, [N_2,O_2,H_2O,SO_2] (wenn nicht anders angegeben) 83
Abbildung 50: Laborexperimente mit Stahl+KCl und Zugabe von Kaolin bei 600°C für 4h 84
Abbildung 51: Laborexperimente mit Stahl+$CaCl_2$ und Zugabe von Kaolin bei 600°C für 4h 84
Abbildung 52: BSE- und EDX-Aufnahmen, Laborexperiment Stahl+NaCl+Kaolin, 600°C, 4h 85
Abbildung 53: REM-Aufnahmen Calciumoxid unbehandelt 86
Abbildung 54: Umsatzrate und Abzehrrate der Laborexperimente Stahl+Salz mit und ohne Calciumoxidzugabe, 600°C, 4h 87
Abbildung 55: REM-Aufnahmen MinPlus-Pulver unbehandelt 87
Abbildung 56: Partikelradius-Größenverteilung des MinPlus-Additivs, bestimmt via REM mittels fein verteiltem Pulver auf Si-Plättchen, 1450 Partikel 88
Abbildung 57: Pulverröntgendiffraktogramme MinPlus-Additiv unbehandelt, (a) in Reflexionsgeometrie mit Flächenprobenträger im Bragg-Brentano-Setup, 5-60° 2theta, (b) in Transmissionsgeometrie mit Glaskapillare im Debye-Scherrer-Setup, 5-100° 2theta, Quantifizierung von $CaCO_3$, CaO, CaOH und SiO_2 88
Abbildung 58: Korrosionsrate und Umsatzrate aus Laborergebnissen Stahl+NaCl mit Zugabe von Kaolin und Calciumoxid, sowie MinPlus-Additiv, 600°C, 4h, [N2, O2, SO2, H2O] 90
Abbildung 59: deponierte NaCl-Partikel nach einer Minute im Gasstrom aus Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C 91
Abbildung 60: deponierte NaCl-Partikel nach fünf Minuten im Gasstrom aus Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C 92
Abbildung 61: deponierte NaCl-Partikel nach zehn Minuten im Gasstrom aus Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C 93
Abbildung 62: Sulfatierung von NaCl-Partikeln nach 1,5 Minuten im Gasstrom aus Sauerstoff (2 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%), sowie anteilig SO_3 durch Eisenoxidkatalysator, bei 600°C 94
Abbildung 63: REM-Aufnahmen a) Abscheidung NaCl-Partikel unter N_2 mittels Zerstäuber auf Si-Substrat bei 600°C; b) Partikel nach 4 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und SO_3 (100 ppmv, aus Ammoniumsulfat), bei 600°C 95
Abbildung 64: EDX-Mapping der Partikel aus Abbildung 63 b) nach 4 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und SO_3 (100 ppmv, aus Ammoniumsulfat), bei 600°C 95
Abbildung 65: Agglomeratbildung von kubischen Salzpartikeln bei Reaktion mit Schwefeldioxid, 1 Minute im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) sowie anteilig SO_3 durch Eisenoxidkatalysator, Temperaturgradient 750-650-550°C 96
Abbildung 66: REM-Aufnahmen der abgeschiedenen NaCl-Partikel im Gastemperaturgradienten von 800-700 °C auf Siliziumplättchen mit Substrattemperatur von a) 600°C, b) 500°C und c) 400°C 97
Abbildung 67: REM-Aufnahmen der abgeschiedenen NaCl-Partikel im Gastemperaturgradienten d) 750-650-500°C (Substrattemperatur 550°C) sowie e) 700-600-500°C (Substrattemperatur 500°C) 97

Abbildung 68: kumulierte Partikelvolumenverteilung für die Temperaturgradienten von a) 800-700-600°C und b) 800-700-400°C 98
Abbildung 69: REM-Aufnahmen links: Asche 2./3. Zug, mitte: Belag ÜH6 letztes Rohr Abströmseite, rechts: Belag ÜH4 1. Rohr Anströmseite 104
Abbildung 70: Detailaufnahme von Belagspartikeln, links: ÜH3 1. Reihe Anströmseite, rechts: ÜH6: 1. Reihe Anströmseite 104
Abbildung 71: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Aluminium, Magnesium Silizium und Eisen entlang der Anlage 105
Abbildung 72: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Natrium, Kalium und Calcium entlang der Anlage 106
Abbildung 73: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Schwefel und Chlor sowie deren Summe entlang der Anlage 107
Abbildung 74: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Schwefel und Chlor mit jeweils Calcium, Natrium oder Kalium 109
Abbildung 75: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Phosphor, Titan und Zink entlang der Anlage 109
Abbildung 76: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Box-Plot Chlor (ohne Gewebefilter: 32,6 At.-%) und Schwefel entlang der Anlage 110
Abbildung 77: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Auftragung Schwefel gegen Chlor, Messpositionen entlang der gesamten Anlage (ohne Asche Gewebefilter: Cl=33 At.-%) 111
Abbildung 78: EDX Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Auftragung Schwefel gegen Chlor, Messpositionen im 3. Zug 112
Abbildung 79: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Aluminium und Silizium entlang der Anlage 113
Abbildung 80: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Magnesium und Eisen entlang der Anlage 114
Abbildung 81: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Natrium und Kalium entlang der Anlage 115
Abbildung 82: EDX Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Calcium entlang der Anlage 116
Abbildung 83: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Chlor und Schwefel entlang der Anlage 117
Abbildung 84: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Probenahme April 2021, Chlor und Schwefel entlang der Anlage 118
Abbildung 85: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, (a) Chlor+Schwefel entlang der Anlage; (b) Korrelation Schwefel zu Chlor im 3. Zug April 2019 (ohne Additiv) -April 2021 (mit Additiv) 119
Abbildung 86: EDX-Belagsanalysen 3. Zug, MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis April 2021, Box-Plot der Elemente Chlor (a) und Schwefel (b) 120
Abbildung 87: EDX-Belagsanalysen 3. Zug, MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis April 2021, Box-Plot der Elemente Summe Chlor+Schwefel (a) und Natrium (Ca-Gehalt herausgerechnet) (b) 120
Abbildung 88: MVV Gersthofen (a) HCl- und (b) SO_2-Rohgaswerte (Eine-Stunde-Mittelwerte) für die Zeiträume Januar 2018 bis Mai 2022, Additiveinsatz ab April 2019 121
Abbildung 89: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk GfA Geiselbullach, Probenahme Juni 2021 (Linie mit Additiv), Mai 2022 (ohne Add.) und Juni 2022 (mit Add.), Calcium, Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Natrium und Kalium sowie Silizium, Aluminium und Eisen (andere y-Achsenskalierung) entlang der Anlage 124
Abbildung 90: EDX-Belags- und Ascheanalysen MHKW Rosenheim, Probenahme Mai 2022 (mit MinPlus-Additiv), Calcium, Chlor, Schwefel, Natrium und Kalium sowie Aluminium und Silizium (andere y-Achsenskalierung) entlang der Anlage 126
Abbildung 91: Rohrproben mit Belagsschicht MVV Gersthofen, Revision Oktober 2019, vor dem Einbetten in Epoxidharz 127

Abbildung 92: Digitalmikroskopie-Aufnahme des Querschnitts Austritt Überhitzer 2, MVV Gersthofen, Revision Oktober 2019, mit Restwand- und Belagsschichtdicken und Markierung des Analysebereichs für EDX (rotes Kästchen) 128
Abbildung 93: REM/EDX-Aufnahme der Korrosionsfront Austritt Überhitzer 2, MVV Gersthofen, (Kontrastgrenzen Fe und O: 50 At.-%, Cl, Na,K und S: 15 At.-%) 128
Abbildung 94: Belagsbart MVV Gersthofen, Überhitzer 2 Anströmseite, Oktober 2019, mit eingezeichnetem REM/EDX Scan (rote Linie) 129
Abbildung 95: REM- und EDX-Scan durch einen Belagsbart von Überhitzer 2, MVV Gersthofen, Revision Oktober 2019, Elemente Ca (pink), S (gelb), O (blau), Na (cyan), Cl (grün), K (orange) 131
Abbildung 96: Pulverröntgendiffraktogramme in Reflexionsgeometrie mit Flächenprobenträger im Bragg-Brentano-Setup, 5-60° 2theta, (a) Anlage MVV Gersthofen (b) Anlage Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GKS 132
Abbildung 97: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 5s Abströmseite (a) und Anströmseite (b) 133
Abbildung 98: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 5s Flanke 90° (a) und Flanke 270° (b) 133
Abbildung 99: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 10s Abströmseite (a), Anströmseite (b) und Flanke 90° (c), Übersichtsaufnahmen 500-fache Vergrößerung 133
Abbildung 100: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 20s Detailaufnahme Anströmseite (a) und Übersicht Flanke 90° (b) 134
Abbildung 101: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 380°C, Anströmseite, Zeitreihe von 5s, 10s und 20s im Rauchgasstrom 134
Abbildung 102: Partikelradius gegen Anzahl der Probe ohne Additiv, oberhalb EÜ, 380°C, 10s Anströmseite 135
Abbildung 103: Partikelradius gegen Volumen der Kantenlängenklasse für die Probe ohne Additiv, oberhalb EÜ, 380°C, 10s Anströmseite 135
Abbildung 104: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 380°C, Abströmseite 10s im Rauchgasstrom 136
Abbildung 105: Partikelradius gegen Anzahl der Probe ohne Additiv, oberhalb EÜ, 380°C, 10s Abströmseite 136
Abbildung 106: Partikelradius gegen Volumen der Kantenlängenklasse für die Probe ohne Additiv, oberhalb EÜ, 380°C, 10s Abströmseite 137
Abbildung 107: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 10s, Anströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur 137
Abbildung 108: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 10s, Abströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur 138
Abbildung 109: REM-Bilder Partikelprobe mit Additiv, vor EÜ, 10s, Anströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur 138
Abbildung 110: REM-Bilder Partikelprobe mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, Zeitreihe von 5s, 10s und 20s im Rauchgasstrom 139
Abbildung 111: Vergleich der REM-Bilder mit Additiv (a) und ohne Additiv (b) für die Probenposition vor EÜ, 10s, Anströmseite, Übersichtsaufnahme 500x 140
Abbildung 112: Gesamtvolumen an Anströmseite, REM-Aufnahmen 5000-fache Vergrößerung, Depositionszeit 10s, ohne und mit Additiv, vor und nach EÜ 141
Abbildung 113: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, ohne Additiv, Position vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 60.041 142
Abbildung 114: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahme, ohne Additiv, Position vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung 142
Abbildung 115: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, Versuchstag mit Additiv, Position vor Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 53.557 143

Abbildung 116: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahmen, Versuchstag mit Additiv, Position vor Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung 144
Abbildung 117: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, Versuchstag ohne Additiv, Position nach Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 31.876 145
Abbildung 118: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahmen, Versuchstag ohne Additiv, Position nach Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung 145
Abbildung 119: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, Versuchstag mit Additiv, Position nach Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 57.067 146
Abbildung 120: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahmen, Versuchstag mit Additiv, Position nach Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung 146
Abbildung 121: REM- und EDX-Mappings der Probe ohne Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s, 10.000-fache Vergrößerung 147
Abbildung 122: REM- (SE-Detektor) und EDX-Mappings der Probe mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s, 2.500-fache Vergrößerung 149
Abbildung 123: REM (SE-Detektor) und EDX-Mappings der Probe mit Additiv, vor EÜ, 330°C, Anströmseite, 10s, 500-fache Vergrößerung 150
Abbildung 124: REM-Aufnahme (BSE-Detektor) der Probe mit Additiv, oberhalb EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s, t.-%2.500-fache Vergrößerung mit eingezeichnetem Teilspektrum (Spektrum 13) 151
Abbildung 125: (a) REM-Aufnahmen Partikelproben, MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 15min im Rauchgas, (b) Messposition auf Wafer mit Partikeldeposition 15 min im Rauchgas (nur der rechte Bereich) 154
Abbildung 126: EDX-Mapping MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 15min im Rauchgas 155
Abbildung 127: EDX-Signalintensität des Siliziumsubstrats der Probe ohne Additiv, nach EÜ, 430°C für Abströmseite (0°), Anströmseite (180°) und Flanke (90°), bei unterschiedlich langen Zeiten und für verschiedene Vergrößerungen der REM-Aufnahmen 156
Abbildung 128: EDX-Signalintensität des Siliziumsubstrats der Probe Anströmseite, 10s im Rauchgas in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, mit und ohne Additiv, vor und nach EÜ 157
Abbildung 129: EDX-Signalintensitäten für Natrium und Kalium, vor und nach EÜ, ohne und mit Additiv für die unterschiedlichen Substrattemperaturen 330°C, 380°C, 430°C 158
Abbildung 130: EDX-Signalintensitäten für Calcium, vor und nach EÜ, ohne und mit Additiv für die unterschiedlichen Substrattemperaturen 330°C, 380°C, 430°C 159
Abbildung 131: EDX Signalintensitäten für Chlor und Schwefel, vor und nach EÜ, ohne und mit Additiv für die unterschiedlichen Substrattemperaturen 330°C, 380°C, 430°C 159
Abbildung 132: (a) kumuliertes Partikelvolumen (normiert) für einen Anteil der Partikel, MVV Gersthofen, ohne Additiv, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas, (b) Bildausschnitt für Partikelchemieauswertung, detektierte Partikelanzahl 6658 161
Abbildung 133: Partikelchemie der Elemente Natrium, Calcium, Chlor und Schwefel in Abhängigkeit von der Partikelgröße, MVV Gersthofen, ohne Additiv, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas 161
Abbildung 134: (a) kumuliertes Partikelvolumen (normiert) für einen Anteil der Partikel, MVV Gersthofen, mit Additiv, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas, (b) Bildausschnitt für Partikelchemieauswertung, detektierte Partikelanzahl 3476 162
Abbildung 135: Partikelchemie der Elemente Natrium, Calcium, Chlor und Schwefel in Abhängigkeit von der Partikelgröße, MVV Gersthofen, mit Additiv, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas 163
Abbildung 136: ternäre Korrelation der Elemente Natrium mit Chlor und Schwefel, (a) ohne Additiv (6658 analysierte Partikel), (b) mit Additiv (3476 analysierte Partikel); MVV

Gersthofen, **v**or EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas, Farbkodierung entspricht dem Partikeldurchmesser (equivalent circular diameter ECD), normierte EDX-Daten in Gew.-%, gelbes Kreuz: Stöchiometrie NaCl, rotes Kreuz: Na_2SO_4 ... 164
Abbildung 137: ternäre Korrelation der Elemente Calcium mit Chlor und Schwefel, (a) ohne Additiv, (b) mit Additiv, MVV Gersthofen, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas, Farbkodierung entspricht dem Partikeldurchmesser (equivalent circular diameter ECD), normierte EDX-Daten in Gew.-%, gelbes Kreuz: Stöchiometrie $CaCl_2$, rotes Kreuz: $CaSO_4$ ... 165
Abbildung 138: mittlere Chloranlieferung kumuliert, nach 8h, ohne und mit Additivdosierung, MVV Gersthofen, vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas ... 166
Abbildung 139: mittlere Chlorfreisetzung kumuliert aus mClfreit, nach 8h, ohne und mit Additivdosierung, MVV Gersthofen, vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas ... 167
Abbildung 140: Calciumgehalte in den Aschen: Trichter 2./3. Zug, 4. Zug, Absorber und Silo, ohne Additiv Jan22 und mit Additiv Mittelwert aus Jan22, Okt21 ... 169
Abbildung 141: Chlor- und Schwefelgehalte in den Aschen: Trichter 2./3. Zug, 4. Zug, Absorber und Silo, ohne Additiv Januar 22 und mit Additiv Mittelwert aus Januar 22, Oktober 21 .. 170
Abbildung 142: REM/EDX-Analysen Ascheprobe MVV Gersthofen, Trichter 2./3. Zug, Juli 2020 ... 171
Abbildung 143: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, ohne Additiv, vor EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas ... 172
Abbildung 144: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, mit Additiv, vor EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas ... 173
Abbildung 145: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, ohne Additiv, nach EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas ... 174
Abbildung 146: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas ... 174
Abbildung 147: Chloranlieferung (blau), verbleibende Chlormasse $m_{Cl}(t)$ (orange) sowie freigesetzte Chlormasse m_frei (grau) für Partikel der Größenklasse 0,1µm, 1 µm und 10 ... 184
Abbildung 148: relativer Anteil an freigesetztem Chlor aus den unterschiedlichen Partikelgrößen, berechnet aus dem Verhältnis der mittleren freigesetzten Masse Chlor zur mittleren Chloranlieferung zur Zeit t ... 186
Abbildung 149: Skizze: Diffusion von freigesetztem Chlor in Belagstiefe x durch den Belag mit Konzentrationsüberhöhung c_1 im Vergleich zu äußerem Chlorgehalt c_0 ... 190
Abbildung 150: Stabilitätsdiagramm für Fe-O-Cl-S mit konstantem SO_2=10 − 5atm bei rund 430°C *(Bale et al. 2016)* ... 194
Abbildung 151: Fe-Cl Phasendiagramm mit $FeCl_2$ und $FeCl_3$ sowie Schmelzphase aus beidem in Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck *(Bale et al. 2016)* ... 195
Abbildung 152: Phasendiagramm $FeCl_2$ und $FeCl_3$ *(Bale et al. 2016)* ... 196

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: kinetische Parameter, Gaszusammensetzung und Partikelgrößen der Sulfatierungsreaktion aus der Literatur 14
Tabelle 2: Schmelzpunkte und T_4 einiger Chloride (Nielsen et al. 2000) 23
Tabelle 3: Zusammenfassung der im Rahmen der Arbeit behandelten Additivkonzepte und Wirkstoffe 25
Tabelle 4: Zusammensetzung ausgewählter Sorptionsmaterialien in Massen-%, nach (Müller 2008) 31
Tabelle 5: Gaszusammensetzung der Laborexperimente unter Standardbedingungen, Durchflussmengen in ml/min 43
Tabelle 6: Gaszusammensetzung der wasserhaltigen und wasserfreien Atmosphäre in Prozent 43
Tabelle 7: Stahlzusammensetzung 15Mo3 (ThyssenKrupp Materials International 2008) 44
Tabelle 8: verwendete Chemikalien mit durchschnittlicher Partikelgröße 45
Tabelle 9: Daten für Massenverlust-Berechnung 49
Tabelle 10: Aktivierungsenergien sowie k_0-Werte der Sulfatierungs- und Korrosionsreaktion für 15 Mo3 Stahl+Chlorid aus den Fitdaten der Arrheniusauftragung 61
Tabelle 11: Chloridumsatz und -rate für NaCl unterschiedlicher Partikelgrößen, 15Mo3+NaCl [N_2, O_2, H_2O, SO_2], 600°C, 4h 64
Tabelle 12: EDX-Zusammensetzung des Anlagenbelags aus dem GKS, 3. Zug, Überhitzer 6, unbehandelt, wasserlöslicher und wasserunlöslicher Anteil 77
Tabelle 13: Aufschluss des Anlagenbelags (GKS 3. Zug, ÜH6) in wasserlöslichen und -unlöslichen Anteil 77
Tabelle 14: EDX-Zusammensetzung von Kaolin 80
Tabelle 15: EDX-Elementzusammensetzung Reaktionsprodukt Kaolin+NaCl (600°C, 24h, [N_2, O_2, H_2O]), ausgewaschen und abfiltriert 82
Tabelle 16: EDX-Elementzusammensetzung Reaktionsprodukt Kaolin+NaCl (600°C, 4h, [N_2, O_2, H_2O, SO_2]), ausgewaschen und abfiltriert 86
Tabelle 17: EDX-Zusammensetzung MinPlus-Additiv unbehandelt 89
Tabelle 18: Abschätzung der Sulfatierungszeit aus Umsatzrate von Partikeln mit den Parametern der Abscheidungsexperimente 91
Tabelle 19: Elementzusammensetzung der Partikel nach fünf Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C 92
Tabelle 20: Elementzusammensetzung der Partikel nach zehn Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C 93
Tabelle 21: Elementzusammensetzung der Partikel nach 1,5 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (2 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) sowie anteilig SO_3 durch Eisenoxidkatalysator, bei 600°C 94
Tabelle 22: Partikelanzahl, durchschnittlicher Partikelradius und Gesamtvolumen für die unterschiedlichen Temperaturreihen der Abscheidungsexperimente 97
Tabelle 23: Zeitreihen Cl_2 (0,37Vol.-%) auf Anisol, mit und ohne SO_2, GC-MS Auswertung: chlorierte Anteile Anisol und entsprechende Mole Cl_2 100
Tabelle 24: Massenzahl der chlorierten Spezies der organischen Substanzen Anisol und TMB 101
Tabelle 25: Zeitreihen Cl_2 (0,37Vol.-%) auf TMB (in Ethylacetat), mit und ohne SO_2, GC-MS Auswertung: chlorierte Anteile TMB und entsprechende Mole Cl2 101
Tabelle 26: Zeitreihen Cl_2 (0,037Vol.-%) auf TMB (in Ethylacetat), ohne SO_2, GC-MS-Auswertung: chlorierte Anteile TMB und entsprechende Mole Cl_2, Vergleich DPD-Indikatoranalyse 102
Tabelle 27: Mittelwerte der SO_2 und HCl-Rohgaswerte für die Anlage MVV Gersthofen vor Additiv- und nach Additiveinsatz 121
Tabelle 28: EDX-Zusammensetzung des Mappings der Korrosionsschichten Austritt Überhitzer 2, MVV Gersthofen (Abbildung 93) 129
Tabelle 29: EDX-Summenspektrum in At.-% des EDX-Scans durch den Belagsbart Überhitzer 2, MVV Gersthofen, Revision Oktober 2019 130

Tabelle 30: Deponierte Massen der Feinfraktion und Grobfraktion, sowie Gesamtmasse der Proben ohne und mit Additiv, vor und nach EÜ, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas 144
Tabelle 31: EDX-Zusammensetzung [At.-%] ohne Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s 148
Tabelle 32: EDX-Zusammensetzung [At.-%] mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s.... 149
Tabelle 33: Gesamt- und Teilspektrum der obigen REM-Aufnahme 151
Tabelle 34: EDX-Zusammensetzung der Feinfraktion für die drei Substrattemperaturen jeweils vor EÜ (17,5m) und nach EÜ (21m), aus REM-Aufnahmen mit 5.000-fache Vergrößerung, Anströmseite, 10s im Rauchgas 153
Tabelle 35: Gesamtzusammensetzung EDX in Atomprozent (ohne Kohlenstoff), MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 15min im Rauchgas 155
Tabelle 36: Chlorgehalt in Gewichtsprozent und deponierte Masse an Chlor in 8h ohne und mit Additiv 166
Tabelle 37: mittlere Chlorfreisetzung und resultierender Freisetzungsgrad in 8 Stunden, ohne und mit Additiv 167
Tabelle 38: 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, 10s im Rauchgas 173
Tabelle 39: Für die Berechnung der Chloranlieferung verwendete Größen 176
Tabelle 40: Zahlwerte zur Chloranlieferung mittels Anlagenparametern 178
Tabelle 41: Für die Berechnung der Sulfatierung verwendete Größen 181
Tabelle 42: Annahmeparameter für Massenbilanz Chlor 185
Tabelle 43: Sulfatierungszeit für NaCl-Partikel unterschiedlicher Größe, k=3,2*10-3 mol/bar_SO_2*s*m^2, p_SO_2=200 ppmv 185
Tabelle 44: Abschätzung des Sulfatierungsgrads anhand der drei Partikelklassen R_1= 0, 1 µm, R_2= 1 µm und R_2=10 µm, nach 8 Stunden 187
Tabelle 45: Abschätzung der Chlor-Molmenge im Rauchgas 189
Tabelle 46: Abschätzung der SO_2-Molmenge im Rauchgas 189
Tabelle 47: Diffusionskoeffizienten Gas A in Gas B (berechnet nach *(Fuller, Schettler, and Giddings 1966)*) 191
Tabelle 48: Abschätzung von c1, HCl-Konzentrationsüberhöhung durch Sulfatierung im Belag 192
Tabelle 49: Abschätzung des Eisenabtransports durch die unterschiedlichen Spezies an Eisenchlorid mit Hilfe von Partialdruck und Diffusionskoeffizient bei einer Belagsdicke von 1mm und 700K (Haider et al. 2017) 197
Tabelle 50: Abschätzung des Verhältnis von Molen abgezehrtes Eisen zu freigesetzter Chlormenge für Korrosionswerte aus Anlagenmessungen 198
Tabelle 51: Ergebnisse der Laborexperimente zu freigesetzter Chlormenge durch Sulfatierung und resultierender Korrosion, Stahl+ 1g NaCl, [N_2, O_2, SO_2, H_2O], 4h 199
Tabelle 52: Abschätzung der Korrosionsrate für eine beliebige Rohrwandtemperatur unter Anwendung der Arrheniusabhängigkeit, Parameter k_0, E_A/R und für NaCl aus Tabelle 10 200

Meiner lieben Frau Katharina und unseren Kindern David und Esther

1 Motivation

Auf Ballungsräume konzentrierte, weltweit steigende Bevölkerungszahlen sowie ein stetig steigendes Konsumverhalten erfordern eine effiziente Form der Abfallentsorgung. In Deutschland lag der Gesamtanteil für die thermische Verwertung von Abfällen im Jahr 2017 bei 47,9 Mio. Tonnen. Davon entfielen rund 26,3 Mio. Tonnen auf die thermischen Abfallbehandlungsanlagen (TAB). Die restliche Menge wurde von unterschiedlichen, spezialisierten Verbrennungsanlagen thermisch verwertet. Damit stellt die thermische Behandlung von Müll in Müllverbrennungsanlagen (MVA) und Ersatzbrennstoff(EBS)-Kraftwerken die wichtigste Form der Abfallbeseitigung dar. Die Entsorgung von Abfall in Müllverbrennungsanlagen sorgt für eine hohe Volumenreduzierung. Bei der Verbrennung wird die Masse des Mülls um 70 bis 80% und das Volumen um bis zu 90% reduziert. In Deutschland werden aktuell 66 Müllverbrennungsanlagen mit einer Jahresverbrennungskapazität von ca. 20,66 Mio. Tonnen und weitere 34 EBS-Kraftwerke mit rund 6,32 Mio. Tonnen pro Jahr Verbrennungskapazität betrieben (Stand 08-2020). Damit erreicht man mit den 100 TAB-Anlagen in Deutschland eine Kapazität von rund 27 Mio. t pro Jahr, welche fast vollständig ausgeschöpft wird. Der Gesamtdurchsatz der TAB lag im Jahr 2018 bei bis zu 97% der genehmigten Kapazitäten. Die in Form von Abfällen zur Verfügung stehende Energie entspricht mit 205 PJ/a in etwa 1,5% des deutschen Energieverbrauchs. Nach der thermischen Verwertung sowie dem Abzug des Eigenenergieverbrauchs vor allem für Emissionsschutzmaßnahmen tragen die erzeugten 90PJ/a Energie zur Deckung von rund einem Prozent des Energieverbrauchs in Deutschland bei. Die bei der Verbrennung gewonnene Energie wird sowohl thermisch als auch elektrisch genutzt. Als elektrischen Bruttowirkungsgrad erreicht eine moderne Müllverbrennungsanlage einen durchschnittlichen Wert von 13%, der Wärmenutzungsgrad beträgt etwa 34%. Erfolgt eine zusätzliche Nutzung des Wasserdampfes beispielsweise in Form von Fernwärme, so werden hierbei Wirkungsgrade von über 50% erreicht. Die produzierte Gesamtenergiemenge aller MVAs in Deutschland beträgt ca. 6,3 TWh Strom sowie 17,2 TWh Wärme pro Jahr. Mit dieser Form der Energiegewinnung lassen sich fossile Energieträger in gewisser Weise ersetzen. Damit könnten rund 9,75 Millionen Tonnen CO_2-Äquivalente pro Jahr vermieden werden. Moderne Müllverbrennungsanlagen ermöglichen durch einen komplexen Aufbau mit vielfältigen Reinigungsschritten zudem eine umweltverträgliche Abfallverwertung (Hoffmeister et al. 2020).

Durch die Verbrennung werden organische Abfälle unter oxidierenden Bedingungen zu Wasser und Kohlendioxid zersetzt. Je nach Müllzusammensetzung entstehen jedoch auch Kohlenmonoxid, Schwefeloxide, Stickoxide, aber auch Chlorwasserstoffe und Flurwasserstoffe sowie schwermetallhaltige Verbindungen. Diese vielfältigen Reaktionsprodukte führen aufgrund deren aggressiver Zusammensetzungen in Verbindung mit den hohen Temperaturen zu einem verstärkten Korrosionspotential für diese Anlagen. Eine Schädigung der metallischen Werkstoffe tritt durch die sogenannte rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion auf. Die Kesselwände, die Rauchgaszüge sowie die zur thermischen Nutzung eingebrachten Überhitzerrohre sind den Bedingungen dauerhaft ausgesetzt und erfahren eine hohe Abzehrung. Die Schädigung der Metallbauteile beschert den Abfallverwertungsunternehmen hohe Kosten - bedingt durch regelmäßige Stillstand-

zeiten sowie einen hohen Wartungsaufwand. Aus diesem Grund ist es von großem Wert, die Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion zu untersuchen, um ablaufende Prozesse zu verstehen und effiziente Lösungsansätze zu finden.

Hauptverursacher der Korrosion bei hohen Temperaturen ist das Element Chlor in seinen unterschiedlichen Aggregatzuständen. Dieses kann gasförmig als Cl_2, HCl oder in Form verdampfter Alkali- und Schwermetall-Chloride, als flüssige Salzschmelze oder in fester Form in den Ablagerungen auftreten. Die Korrosivität hängt stark von der Bindungsform ab. In der Abfallverbrennung tritt ein erhöhter Gehalt an verdampfbaren Natrium-, Kalium- und Schwermetallsalzen gegenüber der Verbrennung fossiler Energieträger auf. Ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor ist der erhöhte Schwefelgehalt, welcher durch die sogenannte Sulfatierungsreaktion die hohen Korrosionsraten in Anlagen zur thermischen Verwertung alternativer Brennstoffe bedingt. Der Schwefel sulfatiert die abgelagerten Alkalipartikel und setzt nahe am Metall das aggressive Chlor frei. Der dadurch bedingte Korrosionsprozess limitiert letztendlich die maximalen Temperaturen solcher Anlagen und ist aus diesem Grund verantwortlich für die reduzierte Effizienz beim Einsatz von Alternativbrennstoffen wie Biomasse oder Müll.

Die vorliegende Arbeit soll das Verständnis zur Korrosion, bedingt durch das Element Chlor, an metallischen Werkstoffen in Form von Laborexperimenten sowie Untersuchungen an der realen Anlage weiter voranbringen. Eine zentrale Rolle bei der Chlorfreisetzung spielt die Sulfatierungsreaktion von im Müll enthaltenen Alkalichloriden. Ein detailliertes Verständnis der ablaufenden Reaktion bedingt die Möglichkeit zum verfahrenstechnischen Eingreifen in diesen Prozess. Beispielsweise durch die Zugabe von Additivstoffen kann in einem frühen Stadium der Verbrennung bereits auf die Partikelabscheidung sowie die anschließende Chlorfreisetzung Einfluss genommen werden. Dies birgt das Potential, die ablaufenden Reaktionen der anschließenden Hochtemperaturchlorkorrosion zu minimieren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Kraftwerken

2.1.1 Funktionsweise einer Müllverbrennungsanlage (MVA)

Neben der thermischen Verwertung von Abfällen dienen Müllheizkraftwerke zur Erzeugung von Wärme und Elektrizität.

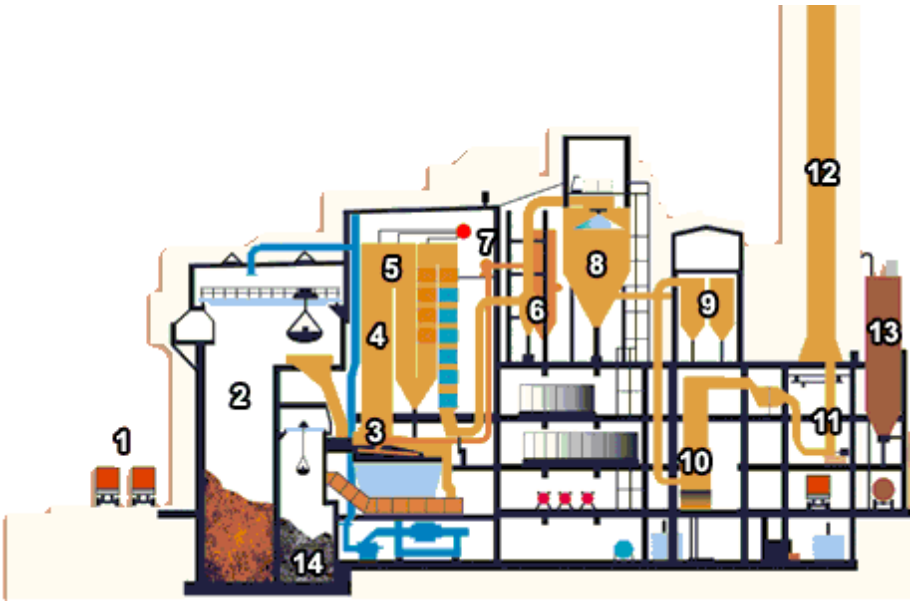


Abbildung 1: schematischer Aufbau einer Müllverbrennungsanlage, mit 1 Müllanlieferung, 2 Müllbunker, 3 Verbrennungsrost, 4 SNCR-Entstickung, 5 vier-zügiger Kessel, 6 Multizyklon, 7 Rauchgasrückführung, 8 Sprühtrockner, 9 Gewebefilter, 10 zweistufiger Wäscher, 11 Saugzug, 12 Kamin, 13 Reststoffsilos, 14 Schlackebunker (nach *(GKS* Schweinfurt 2022))

Nach deren Anlieferung erfolgt eine Durchmischung der Abfälle (in MVA meist Hausmüll, in Ersatzbrennstoffanlagen Gewerbeabfälle) im Müllbunker. Mittels eines Krans erfolgt eine Aufgabe des Brennstoffs über Trichter in den Kessel auf den Rost zur Verbrennung. Auf Treppenrosten (Vor- und Rückschubroste), Walzenrosten oder Wanderrosten erfolgt die Trocknung, Entgasung, Vergasung, Verbrennung und der Restausbrand des Mülls über die Dauer von etwa einer Stunde. Der verbleibende Rest wird als Schlacke bezeichnet. Diese gelangt am Ende in ein Wasserbad und anschließend in den Schlackebunker. (Im weiteren Verlauf erfolgt eine Schlackeaufbereitung, welche an dieser Stelle jedoch nicht von Bedeutung ist.) Das aus dem Feuerraum entweichende, bis zu 1000°C heiße Rauchgas, gelangt weiter in die Züge des Kessels. Diese können bauartbedingt als reine Vertikalzüge oder mit einem horizontal verlaufenden Kesselende ausgelegt sein. Im vorderen Strahlungsteil und im anschließenden Konvektionsteil des Kessels erfolgt die Auskopplung der thermischen Energie aus dem Rauchgas mit Hilfe von Membranwänden, Verdampfer- und Überhitzerrohren als Dampferzeuger. Diese Bauteile sind einem Angriff durch Korrosion aufgrund des Kontakts zu den heißen Temperaturen, einer aggressiven Rauchgasatmosphäre und dem Aufbau korrosiver Belagsschichten durch Ablagerungen besonders stark ausgesetzt. Im Bereich des Konvektionsteils, wo die Dampferzeuger als Rohrpakete in die Züge eingebracht sind, ist die Belagsbildung und die resultierende Korrosion insbesondere problematisch, da ein Versagen der Rohrbauteile durch Korrosion ein erzwungenes Abschalten der Kraftwerksanlage zur

Folge hat. Aus diesem Grund konzentrieren sich die Betrachtungen zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion auf diesen konvektiven Teil des Kessels. Die im Rahmen der 17. BImSchV (Bundes-Immissionsschutzgesetz-Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen) geforderten Verbrennungstemperaturen von mindestens 850°C für zwei Sekunden hat den Austrag korrosionsfördernder Stoffe als Partikel oder gasförmig zur Folge. Die stärkste Korrosion beobachtet man dabei in Kesselbereichen mit Rauchgastemperaturen von oberhalb 500°C und einer Oberflächentemperatur von über 400°C. Dies betrifft somit die Kesselwände im Anschluss an die gemauerte Feuerfestzone im ersten Zug, die Schottenwände in den Leerzügen und eben die Überhitzerrohre im konvektiven hinteren Teil des Kessels. In diesem Bereich des Kessels ist zum Teil immer noch mit Rauchgastemperaturen oberhalb von 600°C zu rechnen. Die Dampftemperaturen reichen in einigen MVAs bis maximal 500°C, wobei die Temperaturen der Rohraußenwand noch etwas höher liegen können (Deuerling 2009). Sowohl die maximale Rauchgastemperatur als auch die Dampftemperaturen bestimmen das zu erwartende Korrosionsgeschehen maßgeblich. So erfahren die Endüberhitzer am Übergang zum dritten bzw. im dritten Zug (ÜH3) aufgrund der höchsten Rauchgas- sowie Dampftemperaturen den größten Korrosionsangriff (Abbildung 2).

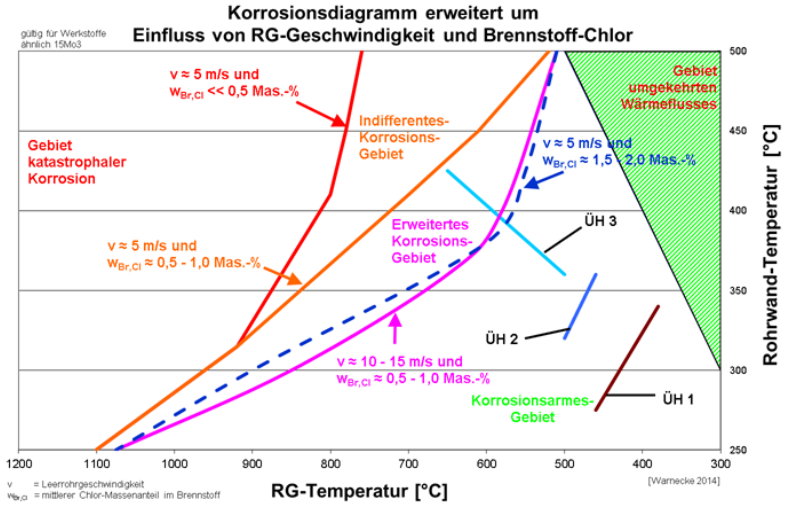


Abbildung 2: Flingernsches Korrosionsdiagramm mit Erweiterungen aus Daten des Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt, korrosive Bereiche von Berührungsheizflächen in Abfallverbrennungsanlagen, Berücksichtigung der Rauchgasgeschwindigkeit, des Chlorgehalts und der eingesetzten Werkstoffe, Chlorgehalt in Gew.-% (wasserfrei), Strömungsgeschwindigkeit als lokale Normalgeschwindigkeit (in Betriebszustand), Asche- und Wassergehalt des Brennstoffs ~25 Gew.-%, O_2 ~ 8 Vol.-%, (Warnecke 2014)

Die Hauptbestandteile des Rauchgases sind Stickstoff (~68 Vol.-%), Wasser (~15 Vol.-%), Kohlenstoffdioxid (~10 Vol.-%), Sauerstoff (~7 Vol.-%) und die Nebenbestandteilen HCl (~550 ppmv) und SO_2 (~100 ppmv) sowie dampfförmige Chloride und weitere Nebenbestandteile, welche für die Korrosion eine geringere Rolle spielen (Schroer and Konys 2002). Im weiteren Verlauf der Anlage erfolgt eine mehrstufige Reinigung des Rauchgases. Hierbei erfolgt zuerst eine Abscheidung der gröberen Partikel, beispielsweise in einem Multizyklon, anschließend eine Abscheidung der sauren Komponenten HCl und SO_2, sowie die Reinigung von Schwermetallen, Dioxinen und Furane - z. B. mittels Wäscher oder Sprühtrockner - und außerdem eine Filtration in Gewebe- oder Elektrofiltern. Auch im hinteren Teil der Anlage in der Rauchgasreinigung laufen eine Vielzahl an komplexen chemischen Reaktionen und Prozessen ab. Hier kommt es ebenfalls zu Schädigungen

durch Korrosion. Dabei gelten jedoch andere Mechanismen als bei der Hochtemperatur-Chlorkorrosion im Konvektionsteils des Kessels, weswegen die Prozesse der Rauchgasreinigung in der vorliegenden Arbeit nur am Rande erwähnt werden. Durch einen rauchgasseitigen Einsatz von Additivstoffen in den vorderen Kesselteilen kann sich jedoch durchaus ein Einfluss auf die anschließende Rauchgasreinigung ergeben. Dieser kann sowohl negativ (Erhöhung des Schwefeldioxidgehalts durch schwefelhaltige Additive) als auch positiv (Einbindung saurer Komponenten aus dem Rauchgas in calciumhaltige Additive) auswirken, weswegen dennoch stets das Gesamtbild der Anlage betrachtet werden sollte.

2.1.2 Einordnung der Arbeit

Eine Vielzahl vorangegangener Forschungsarbeiten zeigen, dass insbesondere partikulär angelagerte Chloride die sehr hohen Korrosionsraten an den Stahlbauteilen der Kraftwerksanlagen verursachen. Hierdurch erfolgt eine lokale Freisetzung des Chlors unmittelbar am Stahlwerkstoff. Dies hat einen Korrosionsangriff zur Folge, welcher den durch ebenfalls in der Gasatmosphäre vorhandenem HCl deutlich überwiegt (Ott 2017). Der Grund hierfür ist, dass bei der lokalen Freisetzung aus deponierten Partikeln mit einem erhöhten Chlorpartialdruck am Stahl zu rechnen ist. Dabei bleibt das Chlor in einer Art Kreisprozess am Stahl erhalten und kann aufgrund einer mehrfachen Freisetzung einen fortlaufenden Korrosionsangriff des Eisens verursachen. Dieser Mechanismus wird daher auch als chlorkatalysierte aktive Oxidation bezeichnet (Grabke, Reese, and Spiegel 1995). Verursacht wird dieser Prozess durch die sogenannte Sulfatierungsreaktion, das bedeutet die Umwandlung vom Chlorid zum Sulfat unter Chlorfreisetzung, aus abgelagertem chlorhaltigen Partikelmaterial an den Stahlbauteilen (Waldmann 2007). Untersuchungen zum Austrag von chlorhaltigem Material in Form von Partikeln oder aber vorerst gasförmig aus der Verbrennung sowie die Entstehung und das Wachstum von Partikeln unterschiedlicher Größenverteilung und Partikelchemie entlang der Anlage bilden eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis weiterer Prozesse wie Abscheidungs- und Anhaftungsverhalten (Deuerling 2009). Die durch diese Mechanismen verursachte erhöhte Korrosionsreaktion konnte mittels Messsonden zur elektrochemischen Korrosionserfassung im realen Kraftwerk nachgewiesen werden (Waldmann 2007). Hierbei ist in fortführenden Arbeiten bereits ein verstärkter Fokus auf Rauchgas-Aerosole und Online-Partikelmessungen gelegt worden (Deuerling 2009), (Maisch 2011). Weitere Arbeiten anderer Arbeitsgruppen untersuchten anhand von Laborexperimenten sowie durch online Messungen anlagentypische Korrosionsraten mittels linearem Polarisationswiderstand. Dabei zeigte sich jedoch, dass die in der realen Anlage offensichtlich sehr komplexen Prozesse zumindest mittels Kurzzeit-Experimenten nicht mit ausreichender Genauigkeit abgebildet werden konnten (Alonso-Herranz 2011). Offensichtlich ist der Reaktionsschritt von Chloridanlieferung und Chlorfreisetzung hin zum resultierenden Korrosionsangriff nicht trivial und erfordert weitergehende Untersuchungen. Des Weiteren wurden in Anlagen, welche der Hochtemperatur-Chlorkorrosion besonders ausgesetzt sind, vermehrt unterschiedliche Reaktionszusätze in Form zusätzlich eingebrachter Additivstoffe eingesetzt. Die Einflussnahme durch Additive auf eine Reduktion des Korrosionsverhaltens ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, wobei oftmals sehr unterschiedliche Ansätze gewählt werden (Stephan 2019).

Ausgehend von den bisherigen Arbeiten aus der bestehenden sowie weiterer bekannter Arbeitsgruppen sollen die daraus resultierenden offenen Fragestellungen im Rahmen dieser Arbeit fortführend behandelt werden. Dabei stellt sich heraus, dass insbesondere das Verständnis von der Quelle der Chlorfreisetzung, bestimmt durch Partikeldeposition und Sulfatierungsreaktion, hin zum tatsächlich resultierenden Korrosionsangriff weiterer Forschung bedarf. Bislang vorhanden sind umfangreiche Daten zur Partikelgrößenverteilung und –chemie, wie sie im Rauchgasstrom vorliegt. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen soll gezeigt werden, in welcher Form Partikelgröße und –zusammensetzung die Deposition und die weitere Anhaftung bestimmen. Diese Daten sind Voraussetzung für eine Vorhersage der Kinetik der anschließenden Sulfatierungsreaktion. Hierfür geben fortgeführte Labor- und Anlagenmessungen weitere Daten zur Abhängigkeit der Reaktionen von Temperatur, Zeit, Partikelgröße oder Zusammensetzung der Rauchgasatmosphäre. Da die Partikelanhaftung und die Chlorfreisetzung aus Sulfatierung die Quelle des Chlorangriffs darstellen, müssen Erfolg bringende Additivstoffe auf dieses frühe Stadium der Reaktionsprozesskette einwirken. Aus diesem Grund sollen die vorliegenden Untersuchungen klären, inwiefern eine allgemeine Ablagerung von chloridhaltigem Partikelmaterial reduziert werden kann. Für dennoch abgelagerte Chlorpartikel besteht eine Möglichkeit der Einflussnahme dann durch eine Reduktion der Sulfatierungsreaktion. Eine verlangsamte Freisetzungskinetik gelingt beispielsweise durch eine Reduktion des Schwefeldioxidgehalts in der Rauchgasatmosphäre. Unter Verwendung von Labordaten zu Abzehrungsraten unter definiertem Chlorgehalt bzw. simulierter Sulfatierungsreaktion soll eine Aussage zum zu erwartenden Korrosionsangriff getroffen werden. Eine Beschreibung und Zusammenfassung der für den Prozess der Hochtemperatur-Chlorkorrosion verantwortlichen, essentiellen Reaktionsschritte ist Ziel dieser Arbeit. Die Kenntnis über eine Abhängigkeit zwischen Chloranlieferung und –freisetzung und der resultierenden Korrosion birgt das Potential eines Vorhersagemodells, womit beispielsweise Kraftwerksbauer oder –betreiber die zu erwartende Korrosion bei gegebenen Anlangenparametern abschätzen können. Wie bereits beschrieben, ist eine Übertragbarkeit von Labor- oder Anlagen-Kurzzeitexperimenten auf die Bedingungen in der realen Anlage nur bedingt möglich. Weiterführend sollten die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Abhängigkeiten auf ihre Validität im Feld überprüft werden. Insbesondere die Auswirkung von Additivmaterialen, welche eine Vielzahl von positiven Effekten in Anlagen- und Laborexperimenten aufweisen, sollte anhand von Langzeitstudien an bestehenden Anlagen validiert werden.

2.1.3 Modellparameter zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion

Um die Mechanismen der Hochtemperatur-Chlorkorrosion verstehen und beschreiben zu können, sind folgende vier Reaktionsschritte die zentralen Punkte:

1. Kenntnis über das angelieferte Material: Deposition
2. Die Chlorfreisetzung aus den deponierten Partikeln: Sulfatierung
3. Der Transport des freigesetzten Chlors zum Stahlwerkstoff
4. Der herrschende Chlorpartialdruck und der resultierende Korrosionsangriff

Die Kenntnis über die dabei ablaufenden Prozesse sind Voraussetzung für das Verständnis des gesamten Wirkmechanismus. Ziel dieser Arbeit ist es, die einzelnen Schritte separat zu beschreiben, um diese anschließend in Zusammenhang bringen zu können. Der Gesamtzusammenhang

ermöglicht die Entwicklung eines Korrosions-Vorhersagemodells. Eine modellhafte Beschreibung der einzelnen Reaktionsabläufe ermöglicht zudem das gezielte Eingreifen in den ablaufenden Prozess und damit die Einflussnahme zugunsten einer Reduktion des Korrosionsangriffs.

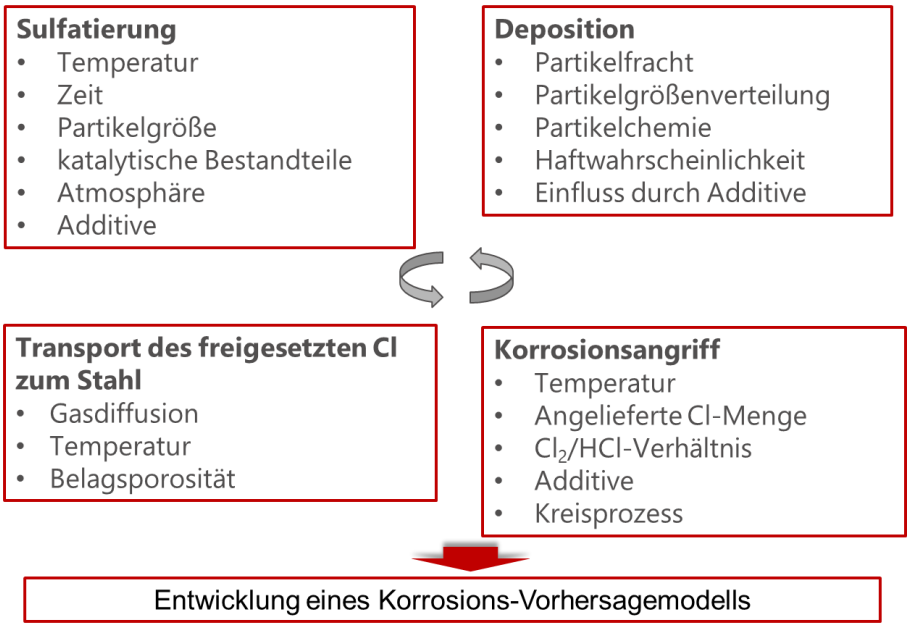


Abbildung 3: Modell-Parameter der Mechanismen zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion

In den folgenden Kapiteln zu den theoretischen Grundlagen werden die bereits bekannten und verstandenen Mechanismen der vier Hauptthemenfelder aus Abbildung 3 dargestellt. Darin geht es zunächst um die Beschreibung des Chlorantransports und vor allem um die tatsächliche Anhaftung des Partikelmaterials. Daran anschließend erfolgt die Beschreibung der Chlorfreisetzung aus den deponierten Partikeln in der ablaufenden Sulfatierungsreaktion. Diese ist maßgeblich verantwortlich für die zu erwartende freigesetzte Menge an Chlor und hängt von diversen Parametern ab. Weiterhin wird der Transportmechanismus zum Stahl beschrieben, welcher schlussendlich zum resultierenden Korrosionsangriff führt. Ein Verständnis über die oben beschriebenen Prozesse ist Voraussetzung eines gezielten Eingreifens in die ablaufenden Reaktionsschritte. Hierfür können beispielsweise Additive in den Verbrennungsprozess eingebracht werden, wie in Kapitel 2.2 beschrieben. Aus Sicht des Autors muss ein Erfolg bringendes Additiv bereits im frühen Stadium des Reaktionsmechanismus eingreifen, weshalb die Betrachtungen der vorliegenden Arbeit auf eine Einflussnahme auf die Teilschritte *Deposition* sowie *Sulfatierung* fokussiert sind.

Im folgenden Kapitel 3 werden die im Rahmen der Arbeit eingesetzten experimentellen Methoden erläutert. Diese gliedern sich maßgeblich in die Laboraufbauten, beispielsweise zu Sulfatierungskinetik, Haftwahrscheinlichkeit oder Chlornachweis und die hierbei eingesetzten Nachweisverfahren. Außerdem werden die Methoden der Probenahme in den Anlagen dargestellt. Hier sind zum einen Online-Partikelmessungen mittels entwickelter Probenahmelanze während des Anlagenbetriebs, sowie außerdem Asche- und Belagsprobenahmen zu Stillstandszeiten der Anlagen durchgeführt worden.

Die Auswertung der Messergebnisse in Kapitel 4 gliedert sich in die Laborexperimente zur Sulfatierungskinetik und resultierender Korrosion, hierbei insbesondere bei Zugabe von verschiedensten Reaktionszusätzen. Außerdem beschrieben sind die Experimente zu Partikelabscheidung im Labormaßstab sowie deren anschließende Sulfatierung oder auch die Experimente zur Chlorerzeugung und dem Nachweis von Cl_2 in Anwesenheit von Schwefeldioxid. Daraus werden unter anderem die Kenngrößen der Sulfatierungsreaktion und der resultierender Korrosion, aber auch Parameter im Prozessschritt der Deposition, wie beispielsweise für die Haftwahrscheinlichkeit, ermittelt. Während in Laborexperimenten die einzelnen Parameter getrennt untersucht werden können, bietet der Vergleich zu Daten aus Anlagenmessungen die Übertragbarkeit zur Realität. Neben den Ergebnissen aus Laborversuchen werden folglich die bei Anlagenmessungen erhaltenen Proben analysiert und dargestellt. Hierbei sind zum einen in verschiedenen Anlagen bei Stillstand Belags- und Aschematerial gesammelt worden. Diese Untersuchungen geben Aufschluss über Morphologie und Chemie des angelieferten Materials sowie einen Umsatzgrad durch Sulfatierungsreaktion. In weiteren Messserien erfolgten Online-Partikelprobenahmen bei laufende Anlagenbetrieb. Hieraus können wichtige Informationen zur Deposition, wie u. a. die Partikelfracht, –größenverteilung und –chemie sowie außerdem deren Haftwahrscheinlichkeit gewonnen werden.

Nach einer Auswertung der Messergebnisse sollen die ablaufenden Prozesse in einem Modell zusammengefasst werden. Modellberechnungen bildeten die Ausgangspunkte für die verwendeten Messparameter. Sowohl die Ergebnisse der Laborexperimente als auch die Parameter aus Anlagenmessungen sollen modellhaft beschrieben werden. Anhand von Messdaten kann eine mathematische Plausibilitätsprüfung erfolgen. So können wesentliche Parameter des Modells, wie u. a. die Haftwahrscheinlichkeit von Partikeln und daraus der zu erwartende Belagsaufbau in seiner Geschwindigkeit und Dicke, abgeschätzt werden. Aus Daten der Laborergebnisse kann der Sulfatierungsgrad der Partikel und daraus die zu erwartende Freisetzung von Chlor bestimmt werden. Berechnungen zu Gasphasen- und Feststofftransport durch den Belag und die gebildeten Korrosionsschichten liefern Informationen zur am Stahl angelieferten Chlormenge. Anhand von Korrosionsdaten aus Laborexperimenten soll der Rückschluss auf den resultierenden Korrosionsangriff erfolgen. All diese Ergebnisse ermöglichen eine modellhafte Beschreibung des Reaktionsablaufs der Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Kraftwerksanlagen, dargestellt in Kapitel 5.

Nach einer Zusammenfassung der Ergebnisse erfolgt die Diskussion und das Fazit sowie ein Ausblick auf mögliche weitere Ansatzpunkte in den Kapiteln 6, 7 und 8.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die jeweiligen Abhängigkeiten der vier Schritte aus Abbildung 3 ermittelt und in einen Gesamtzusammenhang gestellt werden. All die in Labor- oder Anlagenexperimenten sowie aus theoretischen Überlegungen gewonnenen Daten ergeben formelmäßige Abhängigkeiten zur modellhaften Beschreibung der Prozesse. Die folgenden Kapitel stellen bekannte Grundlagen zu Partikeldeposition, Sulfatierungsreaktion sowie Mechanismen der Hochtemperatur-Chlorkorrosion dar.

2.1.4 Chlorantransport und Deposition (chlorhaltiger) Partikel

2.1.4.1 Die bimodale Größenverteilung der Partikel im Rauchgas als primäre und sekundäre Partikel

Aus dem Brennbett werden teils Staubpartikel wie Oxide als sogenannte Primärpartikel, teils gasförmige Chloride (sog. Sekundärpartikel) ausgetragen. Letztere kondensieren in der Flugphase entweder als Feinstpartikel oder als äußere Schichten auf vorhandenen Partikeln (Deuerling 2009). Damit ergibt sich eine Feinfraktion (< 1 µm), welche zum Großteil aus Alkalichloriden besteht. Sowie eine Grobfraktion, als Flugasche aus dem Brennbett, welche neben den kondensierten Chloriden und Sulfaten weitere Elemente, wie u. a. Ca, Mg, Al und Si enthalten (Abbildung 4)(Warnecke et al. 2018). Größe und chemische Zusammensetzung der Partikel im Rauchgas sind bereits in verschiedenen früheren Projekten und Studien detailliert untersucht worden. Partikelanalysen aus dem konvektiven Teil des Kessels (hier 3. Zug) ergeben eine bimodale Größenverteilung mit einer Vielzahl kleiner Partikel des mittleren Durchmessers von 0,5 µm, welche viel Chlor enthalten und einem zweiten Peak bei Partikeln, größer als 10 µm im Durchmesser, mit prozentual geringerem Chloranteil (Deuerling 2009).

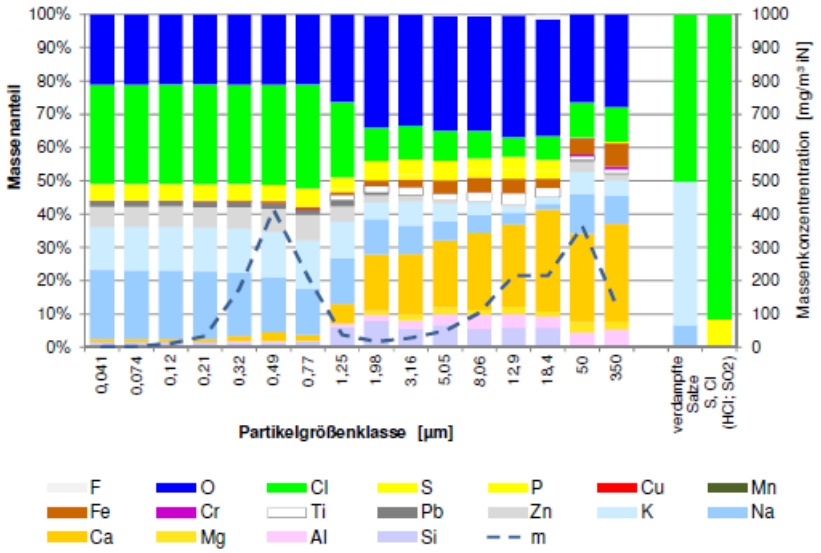


Abbildung 4: Partikelgrößenverteilung sowie -chemie, gemessen im 3. Zug des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt im Rahmen des VoKos-Projekts (Warnecke et al. 2018)

Nach Verlassen des Feuerraums bilden die gasförmig freigesetzten Komponenten Aerosole durch Kondensation und Agglomeration. Bei voranschreitender Abkühlung des Abgases entlang des Kessels kommt es zur Übersättigung der einzelnen Gaskomponenten. Bei einer Überschreitung des Partialdruckes gegenüber dem Sättigungsdampfdruck, können sehr feine Nuklei der Größe einiger weniger Nanometer Durchmesser entstehen. Durch aufkondensierende Schichten können die Partikel wachsen. Eine stoffspezifische Abscheidung der gebildeten Aerosole auf den Rohren durch Kondensation, bzw. Desublimation kann die Folge sein. Die Kondensation kann dabei an Anström- und Abströmseite der Rohre in gleichem Maße erfolgen und kann aufgrund eines verstärkten Belagsaufbau an der Anströmseite folglich nicht die alleinige Ursache für die Belagsbil-

dung sein. Indirekt kann das Kondensat die Anhaftung jedoch beeinflussen, indem es das Abprallen von Partikeln auf der Anströmseite reduzieren kann. Auch Benker et al. beschreiben das zeitgleiche Vorhandensein von feinen und groben Partikeln im Verbrennungsabgas als bimodale Größenverteilung. Jedoch ist durch Koagulation ein Partikelwachstum zu erwarten, weshalb die durch Reaktion und/oder Kondensation entstandenen Partikelgrößenverteilung nicht als stabil anzusehen ist (Benker, Harpeng, and Warnecke 2005).

Welche Partikel, d. h. Grob- und/oder Feinfraktion, schließlich bevorzugt am Stahlwerkstoff anhaften und dort ihr Chlor freisetzen können, ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2.1.4.2 Chlorfreisetzung bei der Verbrennung - Belagsbildung und Verschlackung

In der Müllverbrennung tritt vor allem Natriumchlorid als vorherrschendes Alkalichorlid auf, während bei Biomassebrennstoffen vermehrt Kaliumchlorid zu finden ist. In ihrer Reaktivität in Bezug auf die Sulfatierung usw. verhalten sich beide Komponenten relativ ähnlich. Dennoch bestehen gewisse Unterschiede, weshalb beide Komponenten in Laborexperimenten betrachtet werden.

Die Aschebestandteile, welche bei der Verbrennung von Biomassekraftstoffen zur Belagsbildung führen, können nach Wang et al. in folgende Gruppen geteilt werden (L. Wang et al. 2012):

1. wasserlösliche Salze
2. anorganische Bestandteile des Brennstoffs
3. in der Brennstoffstruktur enthaltene Minerale
4. anorganische Bestandteile aus externen Quellen

Beim Verbrennungsprozess von Biomasse kommt es zu komplexen chemischen Reaktionen, welche u. a. zur Freisetzung und Verflüchtigung von Alkali- oder Schwermetallchloriden führen können. Aufgrund deren niedriger Schmelz- und Siedepunkte geschieht dies meist in flüssiger oder gasförmiger Phase. Des Weiteren kann die Verbindung aus niedrig schmelzenden Komponenten, wie z. B. Alkalisilikaten, zur Entstehung schmelzflüssiger Bestanteile führen, welche wiederum mit unverbrannten Ascherückständen und inerten festen Partikeln zusammensintern können. All diese Reaktionen werden vor allem durch das aus Biomassebrennstoffen freigesetzte Element Kalium hervorgerufen. Die gebildeten Kaliumsalze KCl, K_2SO_4 oder K_2CO_3 sind mit Temperaturen bis zu 770°C relativ niedrig schmelzend. Aus diesem Grund lagern sie sich bevorzugt an Stahloberflächen wie Überhitzerrohren an. Auch die Verbindungen der Kaliumsilikate weisen zum Teil sehr niedrige Schmelztemperaturen von 600-700°C auf (siehe Abbildung 8: binäres Phasendiagramm SiO_2-K_2O (berechnet mit FactSage nach (Bale et al. 2016)). Werden weitere Elemente betrachtet, so ergeben sich für eine ternäre Verbindung mit Kalium ebenfalls niedrige Schmelzpunkte. Dies führt zu einer besonders starken Anhaftung dieser Verbindungen und damit zu einem raschen Belagsaufbau durch Abscheidung dieser Verbindungen an Kesselbauteilen (L. Wang et al. 2012).

Niu und Tan ordnen die Verbindungen KCl und K_2SO_4 als die für aus Biomassebrennstoff resultierenden Verschlackungsprobleme verantwortlichen Komponenten ein, wobei sich Kaliumsulfat bevorzugt auf Bauteilen höherer Temperaturen und Kaliumchlorid auf Rohrmaterial bei niedrigerer Temperatur abscheidet (Niu, Tan, and Hui 2016). Dies ist voraussichtlich den unterschiedlich hohen Schmelzpunkten (K_2SO_4 1069°C, KCl 770°C) der beiden Komponenten geschuldet. Li et

al. ordnen besonders den Mischverbindungen wie $K_2Ca(SO_4)_2$ sowie $K_3Na(SO_4)_2$ eine besondere Rolle bei der Ablagerungsbildung zu (Li et al. 2012).

Generell kann jedoch bei gesteigertem Calcium- und Magnesiumgehalt eine Verschiebung zu höheren Ascheschmelzpunkte beobachtet werden, was den positiven Effekt einer reduzierten Verschlackung (engl. slagging) bedingt. Nichtsdestotrotz finden sich häufig calciumsulfatreiche Ablagerungen, vor allem im kälteren Teil der Anlage (Niu, Tan, and Hui 2016).

2.1.5 Anhaftung der Partikel/ Haftwahrscheinlichkeit

Nur ein gewisser Anteil der an eine Rohroberfläche anströmenden Partikel bleibt tatsächlich dort haften. Dies zeigen Berechnungen aus der im Rauchgas befindlichen Partikeldichte sowie dem tatsächlichen Belagsaufbau auf den angeströmten Flächen. Aus den beobachteten Dickenaufbauten von einigen hundert Mikrometern pro Stunde ergibt sich unter Betrachtung der im Anlagenkessel bestimmten Staubmengen, dass die tatsächliche Anhaftungswahrscheinlichkeit im einstelligen Prozentbereich liegen muss. Die Haftwahrscheinlichkeit λ hängt ab von der Größe der Partikel, ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Temperatur, der Rauchgastemperatur, aber vermutlich auch der Rohrwandtemperatur. Weiteren Einfluss hat die Geschwindigkeit des Rauchgases sowie der Anströmwinkel der Rohre. Während durch Impaktion vor allem die größeren Partikel an der Anströmseite und den Flanken des Rohres deponiert werden, können mittels Thermophorese-Prozesse die kleineren Partikel auch an der Abströmseite der Rohre abgeschieden werden. Damit ergibt sich dennoch ein bevorzugter Aufbau sogenannter Belagsbärte an den Anströmseiten der Rohre (Yang et al. 2019).

Benker et al. postulieren folgende für die Belagsbildung nötigen Schritte (Benker, Harpeng, and Warnecke 2005):

- der Transport der Partikel durch eine Strömungsgrenzschicht hin zu Rohrwand und/oder Belag
- Das Anhaften auf der Oberfläche des Rohres bzw. Belags

Das Zusammenspiel aus der Abscheidung sowie der Anhaftung bezeichnen die Autoren dann als Deposition. Die wichtigsten Abscheidemechanismen sind dabei:

- Diffusion
- Thermophorese
- Impaktion/ Trägheitsabscheidung

Die Diffusion liefert dabei vor allem für die sehr feinen Partikel (<100 nm) große Depositionsgeschwindigkeiten. Da jedoch in dem genannten Größenbereich nur ein sehr kleiner Teil der Partikelmasse des Abgases liegt, ist die Diffusion in diesem Fall kein effizienter Abscheidemechanismus. Die Thermophorese beschreibt den Partikeltransport als Folge eines Temperaturgradienten. Der Temperaturunterschied zwischen Verbrennungsabgas und Rohrwandtemperatur kann bis zu 200°C betragen. Für große Temperaturgradienten dient somit die Thermophorese als effizienter Abscheidemechanismus. Die Thermophorese ist als einziger Abscheidemechanismus fast nicht abhängig von der Größe der Partikel. Da diese aber sowohl eine Anlagerung auf der Anström- sowie Abströmseite bedingt, kann sie ebenfalls nicht alleinig für das Ausbilden des beobachteten Belagsbildes verantwortlich sein. Der wesentliche Abscheidemechanismus ist nach Benker et al.

die Impaktion durch grobe Partikel an der Anströmseite der Rohre, welche aufgrund der Massenträgheit den um die Rohre gekrümmten Stromlinien nicht weiter folgen können und dadurch deponiert werden. An den Flanken der Rohre, d. h. dort wo die Hauptströmung parallel zur Rohrwand verläuft kann ebenfalls Impaktion erfolgen, wenngleich auch in deutlich reduziertem Maße. Man spricht dann von turbulenter Deposition (Benker, Harpeng, and Warnecke 2005).

Inwieweit deponiertes Material jedoch über einen längeren Zeitpunkt am Rohr haften bleibt, gilt es noch zu klären. Aus dem Antransport chlorhaltiger Partikel zusammen mit der Haftwahrscheinlichkeit ergibt sich die zeitliche Abhängigkeit der am Rohr deponierten Chlormengen. Ausschlaggebend ist, welcher Anteil davon durch die Reaktion mit Schwefeldioxid (bzw. –trioxid) als gasförmiges Chlor freigesetzt werden kann. Dies wird im folgenden Kapitel 2.1.6 betrachtet.

Durch verschiedene Abreinigungszyklen in den Anlagen kann ein Großteil des temporär deponierten Belagsmaterials entfernt werden. Aus diesem Grund wird zwischen Brutto- und Nettobelagsaufbau unterschieden. Dies spielt für die Chlorfreisetzung in dem Sinn eine Rolle, dass die hohe Bruttobelagsmenge lediglich bis zur Abreinigung Zeit zur Reaktion hat. Chlor, welches nicht innerhalb der Abreinigungszyklen freigesetzt werden kann, gelangt zum Großteil durch Abreinigung in die Asche.

Eine mögliche Einflussnahme auf die Partikelzusammensetzung und damit ihre Haftwahrscheinlichkeit kann durch den Einsatz von Reaktionszusätzen in Form von Additivmaterialen genommen werden. Dies wird im Detail in Kapitel 2.2 beschrieben.

2.1.6 Chlorfreisetzung durch Sulfatierung

2.1.6.1 Sulfatierungsreaktion

Die Chlorfreisetzung als Grundlage der chlorinduzierten Korrosion in Müllverbrennungsanlagen erfolgt durch eine Sulfatierung chlorhaltiger Partikel in den Belägen. Das im Rauchgas befindliche SO_2, O_2 und H_2O reagiert mit den Alkalichloriden zu Alkalisulfaten und Chlor. Auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt, das heißt, ob sich dabei vermehrt HCl oder aber Cl_2 bildet, ist u. a. abhängig vom Wassergehalt der Gasatmosphäre sowie der Temperatur. Die Sulfatierung der Partikel führt zu einer Freisetzung von Chlor und einem lokalen Anstieg der Chlorkonzentration (Nielsen et al. 2000).

wasserhaltige Atmosphäre:

$$2MCl(s,l) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(g) \leftrightarrow M_2SO_4\,(s,l) + 2HCl(g)$$

wasserfreier Atmosphäre:

$$2MCl(s,l) + SO_2(g) + O_2 \rightarrow M_2SO_4 + Cl_2$$

Inwieweit eine Reaktion stattfinden kann, ist abhängig von der Konzentration der einzelnen Stoffe sowie der Lage im thermodynamischen Gleichgewicht. Aufgrund örtlich und zeitlich veränderlicher Temperaturgradienten sowie der begrenzten Aufenthaltszeit des umgebenden Rauchgases können sich die langsam verlaufenden Gleichgewichte oftmals nicht endgültig einstellen. Ein thermodynamisches Gleichgewicht lässt sich über die Minimierung der Gibbsschen Freien Enthalpie abschätzen. Schroer und Konys sowie weitere Arbeitsgruppen beschreiben die Sulfatierung über

eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Schwefeldioxid und -trioxid. Unterschiedliche Reaktionsprodukte in den Belägen wirken als Katalysator für diese Reaktion. Dies ist beispielsweise für Eisenoxid der Fall (Schroer and Konys 2002).

Aus der Literatur ergibt sich für den Mechanismus der Sulfatierung von Natriumchlorid mit Schwefeldioxid über Teilschritte der folgende Ablauf: Adsorption von SO_2, O_2 und H_2O an der Oberfläche des Chlorids. Das adsorbierte Schwefeldioxid reagiert daraufhin mit dem Sauerstoff zu Schwefeltrioxid. Zusammen mit Wasser reagiert dieses dann zu H_2SO_4. Über das Zwischenprodukt $NaHSO_4$ reagiert das Chlorid dann zum Sulfat. In ihren Studien finden die Autoren eine für die Gesamtreaktion niedrige Aktivierungsenergie. Sie postulieren daraus den physikalischen Adsorption-Desorptionsprozess des Schwefeldioxids an der Oberfläche des Alkalichlorids als den reaktionsbestimmenden Schritt (Boonsongsup, Iisa, and Frederick 1997), (Henriksson and Warnqvist 1979).

$$SO_2(g) \leftrightarrow SO_2(ads)$$

$$O_2(g) \leftrightarrow O_2(ads)$$

$$H_2O(g) \leftrightarrow H_2O(ads)$$

$$SO_2(ads) + \frac{1}{2} O_2\ (ads) \leftrightarrow SO_3\ (ads)$$

$$SO_3\ (ads) + H_2O(ads) \leftrightarrow H_2SO_4(ads)$$

$$H_2SO_4(ads) + NaCl\ (s) \leftrightarrow NaHSO_4(ads) + HCl\ (g)$$

$$NaHSO_4(ads) + NaCl\ (s) \leftrightarrow Na_2SO_4\ (s) + HCl\ (g)$$

Weiterführende Untersuchungen ordnen hingegen die Oxidationsreaktion von SO_2 zu SO_3 als den für die Sulfatierungsreaktion kinetisch limitierenden Schritt ein (Iisa, Lu, and Salmenoja 1999) (Glarborg and Marshall 2005). Dies deckt sich ebenfalls mit Ergebnissen dieser Arbeit, wonach eine erhöhte Bereitstellung von SO_3 zu einer Beschleunigung der gesamten Sulfatierungsreaktion führt.

Die Sulfatierungsreaktion ist somit eine Reaktion, die bei den in einer Müllverbrennungsanlage herrschenden Bedingungen stattfinden wird. Für die Korrosivität ist der Ort der Reaktion und damit die Position der Chlorfreisetzung entscheidend. Erfolgt die Freisetzung maßgeblich nach Deposition der Partikel im Belag, so resultiert eine lokale Chlorfreisetzung in direkter Nähe zum Stahlwerkstoff. Kann hingegen eine (anteilige) Sulfatierung bereits in der Flugphase der Partikel ablaufen, so erfolgt eine Freisetzung des Chlors in die Gasphase.

Die Kinetik der Sulfatierungsreaktion wird u. a. von der Oxidation von SO_2 zu SO_3 bestimmt. Kassmann et al. erreichten durch die Eindüsung von Ammoniumsulfat, welches als Quelle für SO_3 dient, eine weitaus fortgeschrittenere Sulfatierung gegenüber der Injektion von elementarem Schwefel (Kassman, Bäfver, and Åmand 2010). In ihren Messungen in einer Anlage zur Holz- und Strohfeuerung in einer zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung erreichen die Autoren eine Absenkung der gemessenen gasförmigen KCl-Konzentration von 30 ppm auf verbleibende 5 ppm beim Einsatz von Ammoniumsulfat im stöchiometrischen Verhältnis Schwefel zu Chlor von 2 zu 1. Hierfür ist eine Online-Messung der gasförmigen Alkalichloride mittels in-situ alkali chloride

monitor (IACM) an der Messposition kurz vor dem konvektiven Teil der Anlage durchgeführt worden. Bei Einsatz von elementarem Schwefel kann selbst mit einem Verhältnis S/Cl von 6,4 lediglich eine Reduktion auf 10 ppm verbleibendes KCl erreicht werden. Jedoch beobachten die Autoren durch den Einsatz des Ammoniumsulfats eine signifikant erhöhte Deposition und damit eine verstärkte Belagsbildung (Kassman, Bäfver, and Åmand 2010). Selbst in der Wirbelschichtverbrennung, bei welcher hohe Kontaktzeiten zwischen den Gasen erreicht werden, zeigt sich, dass für einen hohen Grad der Sulfatierung die Bereitstellung von SO_3 unabdingbar ist. In einer Anlage mit konventionellen Rostfeuerung liegen die Gaskontaktzeiten vom Austritt aus dem Feuerraum bis in den konvektiven Teil bei nur wenigen Sekunden, weshalb eine weitgehende Sulfatierung in der Gasphase nochmals unwahrscheinlicher wird.

Während die Thermodynamik Aufschluss darüber gibt, ob eine Reaktion stattfinden kann, gibt die Reaktionskinetik an, wie schnell die Reaktion stattfindet. Fielder et al. geben für eine Sulfatierung von Natriumchlorid mit SO_3 anstelle von SO_2 eine um knapp drei Größenordnung schneller Reaktion an (Fielder, Stearns, and Kohl 1984).

Die folgende Tabelle zeigt kinetische Parameter der Sulfatierungsreaktion unterschiedlicher Forschergruppen.

Tabelle 1: kinetische Parameter, Gaszusammensetzung und Partikelgrößen der Sulfatierungsreaktion aus der Literatur

Autoren	Salz	Temperatur [K]	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	SO_2 [ppm]	O_2 [Vol.%]	H_2O [Vol.%]	Salzpartikelgröße [µm]
Sengeløv et al. 2013	KCl (s,l)	873-1023	157	500-1500	1-20	4-15	90-125
Matsuda et al. 2005	NaCl (s)	623-923	23	3000-13000	2,5-15	5-20	75-125
	NaCl (s,l)	923-1123	144				
	KCl (s)	623-923	3,46				
	KCl(s, l)	923-1123	137				
Henriksson and Warnqvist 1979	NaCl (s,l)	873-1073	115±15	1000-500000	1-10	2,5-30	250-320
Boonsongsup, Iisa, and Frederick 1997	NaCl(s)	673-873	17,3	3000-7000	3-11	0,5-20	125-250

Verglichen mit den Ergebnissen zur Sulfatierungskinetik aus dieser Arbeit mit Werten um 60 kJ/mol für die Aktivierungsenergie, zeigt sich, dass diese für die Sulfatierungsreaktion mit Werten zwischen 3,46-157 sehr großen Schwankungen unterliegen. Unterhalb von 923K, d. h. im Bereich einer Gas-Feststoff Reaktion, liegt die Aktivierungsenergie bei niedrigen Werten. Die Reaktion ist offensichtlich durch physische Adsorption dominiert. Beim Übergang zu Gas-Flüssig-Reaktionen steigt die Aktivierungsenergie an. Dieser Übergang kann sich bereits durch die Ausbildung eutektischer Schmelzen der Systeme Chlorid-Sulfat ergeben. Dennoch ergibt sich aus diesen Größenordnungen, dass die Sulfatierungsreaktion zwar variabel, aber stets als eine relativ langsame Reaktion verläuft. Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit liefern für Salzpartikel der Größenordnung einiger Mikrometer Kantenlänge eine Sulfatierungszeit im Bereich einiger Stunden. Damit erfolgt die Freisetzung im Wesentlichen nach Deposition.

Ein hoher Grad der Sulfatierungsreaktion bedingt ein weitestgehende Freisetzung der vorhandenen Chloridkonzentration. Dabei braucht und verbraucht die Reaktion einen definierten Schwefelgehalt. Für die Verschmutzung von Kesselbauteilen sowie das Korrosionspotential durch lokal im Belag freigesetztes Chlor ist der Ort der Reaktionen ausschlaggebend. Nur wenn die Sulfatierungsreaktion schnell und damit innerhalb der Flugphase der Partikel abläuft, kann sie für eine reduzierte Verschmutzung und geringere Korrosivität hilfreich sein. Niu und Tan fordern als Konsequenz ihrer Untersuchungen eine gleichzeitige Herabsenkung sowohl der chlorhaltigen-, als auch schwefelhaltigen Komponenten im Rauchgas um eine starke Verschmutzung in Verbrennungsanlagen zu reduzieren (Niu, Tan, and Hui 2016).

Ekvall et al. zeigen in ihren Experimenten, je höher der Schwefelüberschuss gegenüber dem Alkaligehalt (in diesem Fall gleichbedeutend zum Chlorgehalt) eingestellt wird, desto höhere Sulphatierungsgrade können erreicht werden. Hierbei werden jedoch Verhältnisse von Schwefel zu Alkali von bis zu 14 untersucht. Eine Möglichkeit zur zusätzlichen Steigerung des Umsatzgrades der Chloride zu Sulfaten beobachten die Autoren im sogenannten Oxyfuel-Verfahren. Hier gelingt eine weitestgehende Sulfatierung des KCl aufgrund einer Rezirkulation des Gases, was eine Erhöhung des Schwefelgehalts mit sich bringt. Außerdem bedingt eine längere Verweilzeit in der Brennkammer die lediglich unter Oxyfuel-Bedingungen erhaltenen hohen Sulfatierungsgrade (Ekvall et al. 2017).

Eine weitestgehende Sulfatierung von chlorhaltigen Partikeln innerhalb der Flugphase kann offenbar nur durch ein hohes Schwefel- zu Chlorverhältnis erreicht werden, wobei das Zustandekommen einer raschen Sulfatierungsreaktion das Vorhandensein von Schwefeltrioxid bedingt. Diese Bedingungen sind allerdings in einer Müllverbrennungsanlage in der Regel nicht gegeben.

2.1.6.2 Zusammenhang Cl_2/HCl in der Deacon-Reaktion

Die Deacon-Reaktion beschreibt die Gleichgewichtsreaktion zwischen Chlorwasserstoff und elementarem Chlor. Die Oxidation von HCl zu Cl_2 in einer O_2-Gasatmosphäre geschieht als leicht exotherme Reaktion.

$$4HCl + O_2 \leftrightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$$

Bzw. als Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{p_{H_2O}^2 * p_{Cl_2}^2}{p_{O_2} * p_{HCl}^4}$$

$$\frac{p_{Cl_2}^2}{p_{HCl}^4} \propto \frac{p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}$$

Das Gleichgewicht der Reaktion ist dabei von unterschiedlichen Faktoren abhängig, wobei der Umsatz von HCl stark von der Temperatur abhängt. So liegt das Gleichgewicht bei Raumtemperatur unter Normaldruck fast vollständig auf der Seite des Cl_2. Die Reaktion läuft jedoch unter diesen Bedingungen nur langsam ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Zusatz von heterogenen Katalysatoren gesteigert, wobei die Temperaturen für die Reaktion dann im Bereich von 300 bis 450°C liegen sollten. Durch die Wahl geeigneter Katalysatoren kann der Deacon-Prozess zur alternativen Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff genutzt werden. Untersuchungen von Over und Schomäcker zeigen hierfür eine Eignung unterschiedliche Metalloxide, wobei RuO_2 für die Katalyse am besten sei. Anhand des Massenwirkungsgesetztes erkennt man, dass eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks für bevorzugt Cl_2 im Reaktionsgas sorgt. Eine Erhöhung des Wassergehalts in der Atmosphäre führt zu einer verstärkten Bildung von HCl (Over and Schomäcker 2013). Die Einstellung des Gleichgewichts von HCl und Cl_2 erfolgt wohl nur sehr langsam. In Anwesenheit von Metalloxiden liegt das Gleichgewicht auf der Seite von Cl_2 (Bender and Schütze 2003).

2.1.6.3 Unterscheidung der Chlorspezies: Chlorfreisetzung als HCl oder Cl_2

Bei der Sulfatierung freiwerdendes Chlor kann als Cl_2 oder HCl vorliegen, wobei Cl_2 ein weitaus stärkeres Korrosionspotential besitzt als HCl (Brown, DeLong, and Auld 1947). Bisher gibt es sehr wenige Erkenntnisse über die Quantifizierung der Anteile, die ihrerseits wieder von der Reaktionstemperatur abhängen. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, eine Methode zu entwickeln, die einen Nachweis von Cl_2 und damit eine Unterscheidung zum als HCl freigesetztem Chlor möglich macht. Vor besondere Herausforderung stellt einen hierbei das gleichzeitige Auftreten von SO_2 bei diesen Prozessen. Letzteres sorgt dafür, dass in wässrigem Milieu stets eine Reduktion des Cl_2 zu Cl^- erfolgt, was die Unterscheidung zum HCl unmöglich macht. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher an einem Cl_2-Nachweis gearbeitet.

2.1.6.4 Katalytischer Einfluss auf die Sulfatierungsreaktion

Die beim Korrosionsvorgang gebildeten Eisenoxidschichten können als Katalysator für die Umwandlung des im Rauchgas befindlichen SO_2 zu SO_3 wirken (Schroer and Konys 2002).

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \overset{Fe_2O_3}{\longleftrightarrow} SO_3$$

Nielsen et al. haben im Rauchgas lediglich geringe Konzentrationen von SO_3 nachweisen können. Innerhalb der Belagsschichten können diese jedoch wesentlich höher sein, was ebenfalls für die katalytische Umwandlung durch das Eisenoxid spricht. Dies hat zur Folge, dass die Sulfatierung nicht bereits im Rauchgas, sondern verstärkt in den Ablagerungen auf dem Stahl geschieht und damit die Freisetzung des Chlors in direkter Nähe zum Ausgangsmetall auftritt (Nielsen et al. 2000). Fritsch et al. beschreiben die Umwandlung als Chemiesorption, das heißt bedingt durch die Anlagerung des SO_2 an das Eisenoxid. Das Fe_2O_3 wirkt als Katalysator für die Umwandlung zu SO_3 und es erfolgt eine verstärkte Sulfatierungsreaktion bei Eisenoxidzusatz (Fritsch, Gerlach, and Pawlek 1966). Dunn et al. untersuchen zu diesem Thema die unterschiedliche Verwendung von Metalloxiden auf die katalytische Umwandlungsreaktion von SO_2 zu SO_3. Ihre Ergebnisse zeigen, dass Fe_2O_3 nach V_2O_5 mit zu den besten Katalysatoren für diese Reaktion zählt. Durch den Zusatz dieser Oxide werden bei Temperaturen um 400°C vielfach höhere Umwandlungsraten von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid als ohne diese Katalysatoren, erreicht (Dunn, Stenger, and Wachs 1999).

Bei Zusatz von SiO_2 zu KCl beobachten Lith et al. eine erhebliche Steigerung des Chloridumsatzes um bis zu Faktor zehn. Sie nennen als mögliche Erklärung einen Einfang von SO_2 zwischen die SiO_2-Partikel, was die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zwischen KCl und SO_2 erhöhen könnte. Ebenfalls wird der katalytische Effekt des SiO_2 auf die Umwandlung von SO_2 zu SO_3 angesprochen, was die Umsatzsteigerung ebenfalls erklären könnte. Diese These kann in der zitierten Arbeit nicht bestätigt werden. Eine Verringerung der SiO2-Partikelgröße führt zu einer Steigerung des Chloridumsatzes. Experimente mit KCl und SiO_2 als Reaktionszusatz ergeben außerdem einen verringerten Korrosionsangriff als unter purem KCl. Die Autoren nennen hierfür als mögliche Gründe die reduzierte Menge an KCl am Stahl, vor allem dienen die SiO_2 Partikel jedoch offensichtlich als reaktive Oberfläche für das sich durch Sulfatierung bildende K_2SO_4. Je kleiner die SiO_2-Partikel gewählt wird, desto mehr Sulfat kann angelagert werden. Die Wahl von kleineren SiO_2-Partikeln führt außerdem zu höheren Sulfatierungsraten als bei gröberen Partikeln. Dieses Ergebnis bestätigt den zusätzlichen katalytischen Effekt der SO_2-Oxidation an der SiO_2-Oxidoberfläche. Die Anlagerung von Sulfat an die Siliziumpartikel reduziert die Möglichkeit zur Ausbildung eutektischer Schmelzen des Systems Chlorid und Sulfat und führt zu einem geringeren Korrosionsangriff. Die Autoren zeigen, dass weniger das im Gas vorhandene HCl, sondern vielmehr die Menge deponierter Chloridpartikel am Stahlwerkstoff die resultierende Korrosion bestimmen. Ebenfalls finden sie keine einfache Relation zwischen Umsatzgrad und Korrosionsangriff. Zwar führt die Sulfatierung durch Freisetzung von Chlor am Stahl zum Korrosionsangriff, jedoch gibt es keinen Beleg dafür, dass ein höherer Umsatzgrad eine verstärkte Korrosion hervorruft (Van Lith et al. 2009). Diese Ergebnisse decken sich mit den Resultaten der Laborexperimente aus Kapitel 4.

Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid stehen außerdem temperaturabhängig im Gleichgewicht:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \overset{T}{\leftrightarrow} SO_3$$

Dabei liegt das Gleichgewicht hin zu hohen Temperaturen auf der Seite des SO_2. Je nach Luftzahl der Verbrennung, fängt SO_3 zwischen 400 bis 700 Kelvin an zu dissoziieren. Im Temperaturbereich zwischen ca. 600 bis1200 Kelvin kann der Anteil von SO_3 zu (SO_3+ SO_2) bei einem Wert von

0,5 liegen. Oberhalb von ca. 1200 bis 1700 Kelvin kann aufgrund einer annähernd vollständigen Dissoziation mit keinem verbleibendem Schwefeltrioxid im Abgas gerechnet werden (Farago n.d.). Farago, der seine Untersuchungen auf die Verbrennung von Öl bezieht, merkt an, dass bei kurzer Verweildauer in der Flamme oder geringer Reaktionsgeschwindigkeit das System allerdings keine Zeit zur Gleichgewichtseinstellung hat. Unterhalb von etwa 1100 bis 1200 Kelvin verläuft die Reaktion sehr langsam, weshalb ein Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen nicht gegeben ist. Für das Erreichen der Gleichgewichtskonzentration bedingt es eine Verweilzeit von mehreren Minuten. Außerdem sei wohl der Zustand des Kessels von großer Bedeutung: In einem verschmutzten Feuerraum treten neben der homogenen Reaktion heterogene Reaktionen auf. So wirken beispielsweise Ruß an der Feuerraumwand oder andere Schmutzpartikel als Katalysator. Bei verschmutzten Anlagen kann somit eine Verschiebung des Wertes, bei der die SO_3-Dissoziation zum Erliegen kommt, zu kälteren Temperaturen erfolgen. Dies resultiert in einer Erhöhung der SO_3-Konzentration (Farago).

2.1.7 Transport zum Stahl

Aufgrund ihrer meist porösen Struktur stellen die Beläge keine nennenswerte Barriere für einen Gastransport dar. Ein computer-tomographischer Scan des Belags zeigt die vielen Kanäle und Poren innerhalb der Schichten sowie entlang des Belags vom Rohrwerkstoff nach außen. Dabei unterliegt die Porosität in Belägen aus MVAs sehr großen Bandbreiten, zum Teil wird eine Porosität größer 50 % gemessen (Harpeng and Warnecke 2006).

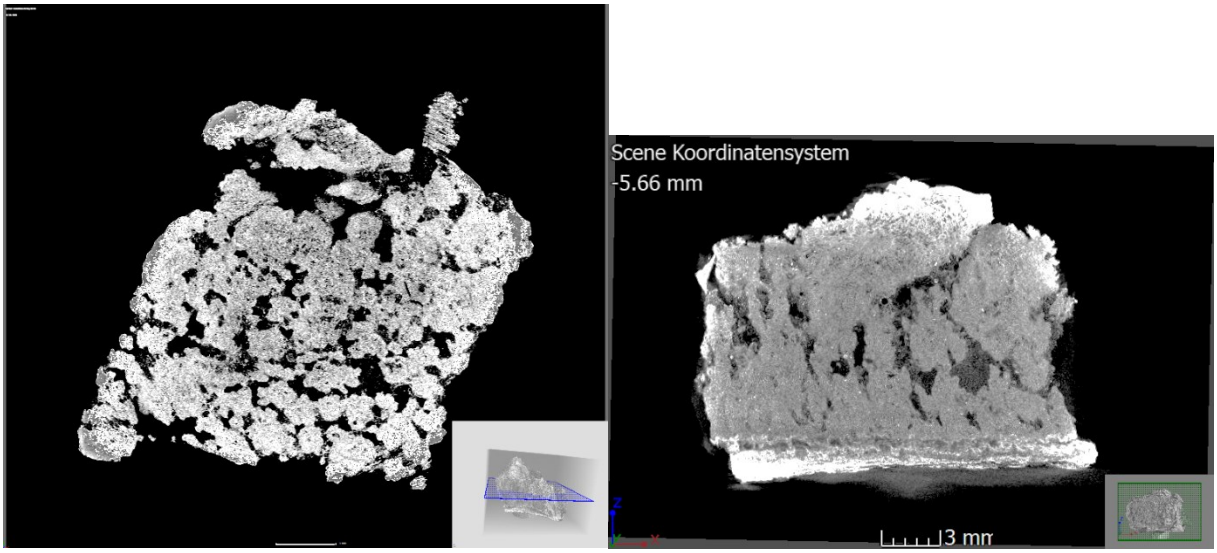


Abbildung 5: Computertomographie-Scan durch einen Anlagenbelag; a) Querschnitt b) Frontansicht, unten rohrnaher Bereich, oben Belagsaußenseite (Ott 2017)

Aufgrund der hohen Porosität kann ein rascher Antransport des Chlors am Eisenwerkstoff erfolgen. Berechnungen zur Gasdiffusion zeigen, dass der Gasaustausch sehr rasch erfolgt, nämlich innerhalb weniger Sekunden. Hierzu sind Berechnungen zur Gasdiffusion durchgeführt worden, in diesem Fall die Eindiffusion von SO_2 in den Belag. Hierfür wird eine Belagsdicke von 20 mm angenommen, wobei an der Außenseite (x=0 mm) des Belags 873 Kelvin als Rauchgastemperatur und an der Rohrwand (x=20 mm) 673 Kelvin als Rohrwandtemperatur gewählt werden. Entlang des Belags wird ein lineares Temperaturprofil angenommen. Außerdem werden folgende sechs Gasspezies definiert: SO_2=200 ppm, O_2=8 %, N_2=80 %, Cl_2=1500 ppm, HCl=1500 ppm, H_2O=10 %

(in Volumenprozent). Die Belagsporosität wird mit 10 % angenommen und die Zeitschritte der Berechnung liegen bei 2 bis 20 Sekunden (Haider et al. 2017).

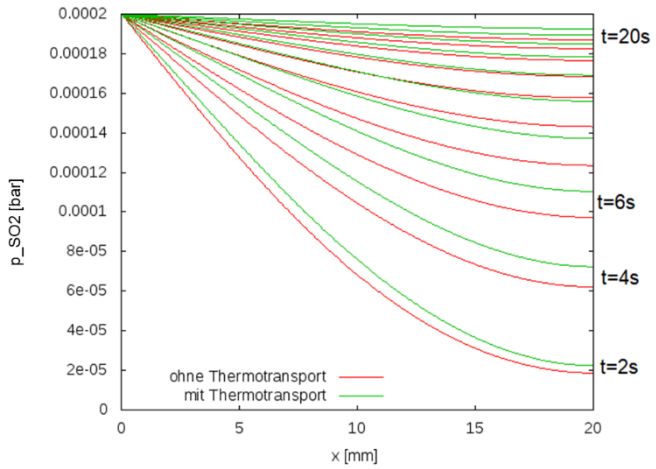


Abbildung 6: Berechnungen zur Gasdiffusion innerhalb des Belags entlang eines Temperaturgradienten von 873K bis 673K, ohne und mit Thermotransport, Porosität 10%, (SO_2=200 ppm, O_2=8 %, N_2=80 %, Cl_2=1500 ppm, HCl=1500 ppm, H_2O=10 %) (Haider et al. 2017)

Die Berechnungen zeigen, dass entlang der gewählten Belagsdicke beim Temperaturgradienten von 873K bis 673K rasch eine ähnlich hohe SO_2-Konzentration am Rohrwerkstoff (x=20 mm) anliegt, wie sie an der Belagsaußenseite gewählt wird. Bereits nach 20 Sekunden ist die zu erwartende Gaskonzentration an Innen- und Außenseite in etwa gleich. Die Unterschiede zwischen ohne und mit Thermotransport sind marginal (Haider et al. 2017). Damit erfolgt ein Gasaustausch innerhalb des Belags offensichtlich innerhalb von Sekunden. Dies ist demnach sehr viel schneller als die Dauer der Sulfatierungsreaktion, welche bei den gewählten Parametern im Bereich von Minuten bis Stunden liegt.

Der Transport des durch Sulfatierung freigesetzten Chlors als Gas zum Stahl ist daher wohl ein gering limitierender Faktor in diesem Prozess.

2.1.8 Korrosionsangriff am Stahl

Im Allgemeinen Sprachgebrauch meint Korrosion die Reaktion eines Metalls mit Luftsauerstoff, das heißt das Ausgangsmetall wandelt sich in seine entsprechenden Oxide um und wird abgezehrt. Die Umwandlung führt zu einer Reduzierung des Ausgangswerkstoffs und kann durch Veränderung der Materialeigenschaften eine Schädigung verursachen. Die Oxidschichtbildung kann dabei auch eine passivierende Wirkung auf das Metall haben. Eine Oxidschichtbildung schützt dabei das Ausgangsmaterial vor fortschreitendem Angriff durch andere Gase, da diese nicht durch die dichte Oxidschicht diffundieren können. Die Oxidschichtbildung erfolgt parabolisch, das heißt sie verläuft immer langsamer hin zu dickeren Schichten.

Jedoch wird bei Anwesenheit von Chlor, sei es als HCl, Cl_2 oder freigesetzt aus Alkalisalzen wie NaCl, die schützenden Oxidschichten zerstört (Grabke, Reese, and Spiegel 1995). Für gewöhnlich liegt in wasserhaltigen Gasatmosphären eher HCl vor, in wasserfreier Atmosphäre bevorzugt Cl_2. Letzteres kann sich ebenfalls in reduzierender Atmosphäre durch thermische Umsetzung aus HCl bilden (Nielsen et al. 2000). Gelangt das Chlor an das Ausgangsmetall, so reagiert es dort mit den Legierungselementen zu Metallchloriden, im Falle von Eisen zu $FeCl_2$, welches mit weiterem Chlor

zu $FeCl_3$ weiter reagieren kann (Fruehan 1972). Letzteres liegt oberhalb von 319°C gasförmig vor und kann durch Abdampfen die beobachteten hohen Eisenabtragsraten erklären.

$$Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_2$$

$$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow (FeCl_3)_2(g)$$

Bis zu Temperatur von 450°C erfolgt parabolisches Schichtwachstum unter der Anwesenheit von HCl durch das Ausbilden einer $FeCl_2$ Schicht. Eine Erhöhung der Temperatur über 600°C führt zu einer Zunahme der flüchtigen Eisenchloride und bedingt einen linearen Massenverlust des Ausgangsmetalls. Die Zugabe eines Sauerstoffanteils von etwa 75% erhöht die Abzehrung, da die Bildung von flüchtigem $FeCl_3$ gesteigert wird, welches sich in reinem HCl nicht bilden kann. HCl-Dampfdrücke oberhalb von 2000 ppmv führen zu bevorzugtem Abdampfen flüchtiger Metallchloride (Bender and Schütze 2003).

Die gebildeten Metallchloride diffundieren nach außen, wobei der steigende Sauerstoffpartialdruck zu einer Oxidation der Chloride zu Metalloxiden unter der erneuten Freisetzung des Chlors führt. Nielsen et al. postulieren eine aus dieser Gasphasenreaktion gebildete lockere Oxidschicht, welche nicht weiter vor einem Voranschreiten der Oxidation schützt. Damit verhält sich das Oxidschichtwachstum bei der chlorinduzierten Korrosion linear. Es erfolgt kein parabolischen Wachstum, wie unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Nielsen et al. 2000). Bei der Korrosionsform, wie sie unter anderem in Müllverbrennungsanlagen auftritt, erfolgt die Hauptschädigung durch das Element Chlor in Verbindung mit heißen Gasen. Diese Form der Korrosion wird als sogenannte chlorinduzierte oder chlorkatalysierte aktive Oxidation bezeichnet (Grabke, Reese, and Spiegel 1995) (Schroer and Konys 2002).

2.1.8.1 Chlorkatalysierte aktive Oxidation

Beim Korrosionsprozess der sogenannten chlorkatalysierten aktiven Oxidation wandelt elementares Chlor über chemische Transportreaktionen die vorhandenen Oxidschichten über flüchtig Metallchloride zu grobkristallinen Oxiden um. Diese bilden lediglich poröse Zunderschichten mit Hohlräumen des grobkristallinen Korrosionsprodukts, woraufhin diese nicht weiter gasdicht sind. Damit liegt die Metalloberfläche weitestgehend ungeschützt vor und kann durch weiteres Chlor abgezehrt werden (Grabke, Reese, and Spiegel 1995).

Im Rauchgas befindliches Chlor kann entlang mikroskopischer Risse, Korngrenzen sowie Hohlräume durch eine Oxidschicht zum Stahl diffundieren. Spiegel et al. beobachten dies verstärkt für elementares Chlor (Cl_2) gegenüber Chlorwasserstoff (HCl) (Spiegel and Grabke 1996). Aufgrund eines reduzierten Sauerstoffpartialdrucks zwischen Oxidschicht und Ausgangsstahl kann an der Rohroberfläche Eisen-(II)-chlorid thermodynamisch stabil vorliegen. Eine hohe Rohrwandtemperatur von 400°C und mehr bedingen einen hohen Dampfdruck der gebildeten Metallchloride, was zu einem kontinuierlichen Abdampfen führt. Die Partialdrücke liegen oberhalb von 10^{-4} bar und ergeben damit eine erhöhte Flüchtigkeit der Reaktionsprodukte. Diffundiert das Eisenchlorid in Richtung der Belagsaußenseite, so führt der ansteigende Sauerstoffpartialdruck zu einer Oxidation des Chlorids zu Eisenoxid und damit zu einer erneuten Freisetzung des Chlors. Außerdem wird bei dieser Reaktion der vorhandene Sauerstoff verbraucht, was wiederum die weitere Ein-

wärtsdiffusion von Sauerstoff verhindert und damit die an der Rohrwand herrschenden, niedrigen Sauerstoffpartialdrücke erst ermöglicht (Niu, Tan, and Hui 2016). Diese Reaktion dient somit als Senke für den Sauerstoff auf dem Weg durch den Belag.

$$2FeCl_2 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2Cl_2(g)$$

$$2FeCl_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3Cl_2(g)$$

Das Element Chlor bleibt folglich in einem Kreisprozess für eine erneute Reaktion mit dem Ausgangsstahl erhalten.

Die zentralen Prozessschritte des Chlorangriffs sind:

- gasförmige Freisetzung des Chlors
- Transport (durch die Schichten) zum Stahl
- Reaktion des Chlors mit dem metallischen Grundwerkstoff
- Auswärtstransport des gebildeten Metallchlorids in Richtung äußerer Oxidschichten (verbunden mit einem Aufbrechen der Schichten)
- Reaktion zum Metalloxid unter erneuter Chlorfreisetzung

In der Literatur wird diskutiert, ob die aus diesem Prozess resultierende Korrosionsrate primär von der Auswärtsdiffusion der flüchtigen Metallchloride oder vielmehr von der Einwärtsdiffusion des benötigten Chlors durch die (porösen) Schichten bestimmt wird. Auch sei die aktive Oxidation mit einer gewissen Inkubationszeit nach dem Eintrag von Chlor verbunden (Niu, Tan, and Hui 2016). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Korrosionsprozesses ist den Autoren Nielsen et al. zur Folge die Auswärtsdiffusion der Metallchloride durch die Schichten (Nielsen et al. 2000). Auch Grabke et al. bezeichnen die Auswärtsdiffusion der Metallchloride durch die losen Schichten als geschwindigkeitsbestimmend. Bei Zusatz von Chlor startet demnach die aktive Oxidation fast ohne Inkubationszeit. Weder Feststoffdiffusion, Korngrenzdiffusion noch molekulare Diffusion entlang von Rissen und Poren seien schnell genug, um diese Beobachtung zu erklären. Es wird geschlussfolgert, dass das Chlor selbst für das Ausbilden schneller Diffusionspfade, beispielsweise entlang von Kerben und Spalten entlang der Korngrenzen, verantwortlich ist (Grabke, Reese, and Spiegel 1995). Mayer und Manolescu untersuchen den Einfluss von HCl auf die Bildung von schützenden Oxidschichten. Ein hoher Gehalt von HCl verhindert die Bildung dichter, unporöser Oxidschichten. Ab 2 % HCl in der Gasatmosphäre bilden sich in ihren Studien keine durchgängigen Schichten und korrosive Gase gelangen weitestgehend ungehindert an das Ausgangsmetall (Mayer, Westwood, and Manolescu 1980). Solch hohe Konzentrationen an HCl in der Gasphase einer MVA gelten jedoch als sehr unwahrscheinlich.

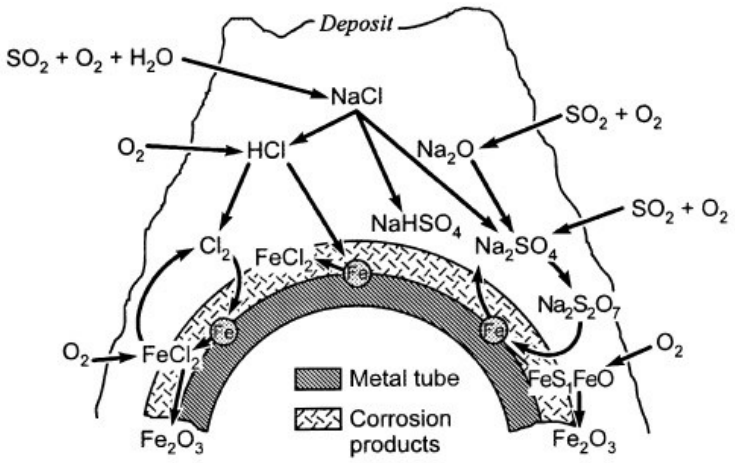


Abbildung 7: Reaktionsschema der chlorinduzierten Korrosion durch Sulfatierung der Alkalichloride im Belag (Nielsen et al. 2000)

Abbildung 7 zeigt das Reaktionsschema der chlorinduzierten Korrosion durch Sulfatierung der Alkalichloride im Belag nach (Nielsen et al. 2000). Solange ausreichend Chlor vorhanden ist, kann dieses durch die Korrosionsschicht zum Ausgangsstahl diffundieren und diesen abzehren. Bei der Oxidation der Chloride zu Eisenoxid kann das Chlor jedoch auch an die umliegende Atmosphäre verloren gehen. Um den Korrosionsprozess aufrecht zu erhalten, muss am Ausgangsstahl Chlor nachgeliefert werden. Hierfür sorgen Alkalichloride in den Ablagerungen, welche aufgrund der im Rauchgas vorhandenen Schwefeloxide in einer Sulfatierungsreaktion Chlor freisetzen (siehe Kapitel 2.1.6). Durch das Vorhandensein von Chlor ergibt sich gegenüber der reinen Oxidation des Ausgangsmetalls ein verändertes Schädigungsbild am Stahl. Unmittelbar am Stahl ergibt sich eine Schicht aus Eisenchloriden, daran anschließend kann zum Teil eine Schicht aus Eisensulfid beobachtet werden. Weiter außen liegen Oxidschichten verschiedener Stöchiometrie in einer unterschiedlich lockeren Belagsschicht (Waldmann 2007).

2.1.8.2 Einflussgrößen auf die chlorinduzierte Hochtemperatur-Korrosion

Mögliche weitere Einflüsse auf die Korrosion werden in der Literatur unter anderem durch eutektische Schmelzen und schwefelhaltigen Sperrschichten bzw. die resultierende Chlorspezies aus der Sulfatierungsreaktion beschrieben. Diese Einflussparameter werden nachfolgend dargestellt.

Die Schmelzpunkte der reinen Chloride oder auch Sulfate liegen mit Werten von zumindest oberhalb 770°C für Chloride und mehr als 1000°C für Sulfate deutlich oberhalb der Rauchgastemperaturen im Bereich der Überhitzerrohre. Bei einer Vermischung der Komponenten kann es jedoch rasch zu einer starken Absenkung der Schmelzpunkte durch Bildung niedrigschmelzender Eutektika kommen. Schmelzflüssige Phasen führen zu einem starken Anstieg der Korrosion. Der Grund hierfür können die in der flüssigen Phase schnelleren Reaktionen gegenüber den Fest-Fest-Reaktionen sein. Außerdem bietet die flüssige Phase als Elektrolyt die Möglichkeit eines ionischen Ladungsaustauschs sowie das Potential für einen elektrochemischen Angriff. Dadurch ist das Korrosionspotential von KCl in Abhängigkeit vom Aggregatzustand folgendermaßen absteigend zu beurteilen: Schmelze > Feststoff > Gasphase (Niu, Tan, and Hui 2016).

Aufgrund der geringeren Schmelzpunkte der Chloride gegenüber den Metalloxiden ist das Ausbilden flüssiger Filme unter den festen Oxidschichten bei entsprechenden Temperaturen möglich. Transportmechanismen, die in der flüssigen Phase schneller ablaufen als im Festkörper, können daher eine erhöhte Korrosionsrate bewirken. Nielsen et al. postulieren in ihren Laborversuchen von Stahlproben mit KCl in einer sauerstoffreichen Gasatmosphäre mit 60 ppmv SO_2 bei 550°C das Auftreten einer Schmelze zwischen KCl, K_2SO_4 und Eisenkomponenten (Fe_xO_y, $FeCl_2$), was zu einer raschen Sulfatierung und damit zur Freisetzung von Chlor führt. Das gasförmige Chlor bedingt einen Angriff am Ausgangsmetall, jedoch ist beobachtet worden, dass die gebildete Schicht aus K_2SO_4 gewissermaßen eine Barriere für das gasförmige Chlor bildet und das Metall vor beschleunigter Korrosion schützen kann (Nielsen, Frandsen, and Dam-Johansen 1999).

Die durch Oxidation und chlorinduzierte Korrosion bedingten Abzehrraten werden beim Auftreten von flüssigen Chloriden gesteigert. Die Schmelzen treten in einem schmalen Temperaturbereich oberhalb der jeweiligen Schmelzpunktes der Metallchloride auf (Nielsen et al. 2000).

Tabelle 2: Schmelzpunkte und T_4 einiger Chloride (Nielsen et al. 2000)

Chlorid	$T_{Schmelz}$(°C)	T_4 (Gasdruck von >10^{-4}bar)
$FeCl_2$	676	536
$FeCl_3$	303	167
$NiCl_2$	1030	607
$CrCl_2$	820	741
$CrCl_3$	1150	611

Experimente von Lith et al. mit 25% KCl und 75% SiO_2 ergeben eine deutlich dünnere Misch-Korrosionsschicht als bei reinem KCl. Als mögliche Gründe werden zum einen der geringere Anteil an KCl, zum anderen die vorhandenen SiO_2-Partikel genannt. An einigen Stellen der Probe kann eine reine K_2SO_4-Schicht zwischen Misch- und Oxidschicht beobachtet werden. Die Oxidschichtdicke bei SiO_2-Zusatz ist wesentlich dünner. Im Gegensatz zu den Proben mit 100% KCl tritt selektive Korrosion nur lokal auf, wobei an der Korrosionsfront lediglich Spuren von Chlor nachgewiesen werden konnten (Van Lith et al. 2009). Schwefelhaltige Schichten können offensichtlich gewissermaßen als Barriere für den Korrosionsangriff wirken.

Das Ausbilden stabiler $FeCl_2$-Schichten ist nur bei einen sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck möglich. Die durch lockere Schichten mögliche Sauerstoffdiffusion bedingt einen erhöhten Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche von Stahl- und Oxidschicht. Dieser führt zu einer verstärkten Bildung von Eisenoxiden anstatt der Abzehrung durch Eisenchloride (Bender and Schütze 2003). Dies könnte die Beobachtungen aus Anlagen erklären, in welchen der Korrosionsangriff unter besonders festen und dichten Belägen verstärkt auftritt.

Grabke et al. beschreiben, dass eine Sulfatierung der Alkalichloride bevorzugt an der äußersten Schicht der Ablagerungen abläuft. Dadurch geht der größte Anteil an freigesetztem Chlor an die umliegende Gasatmosphäre verloren (Grabke, Reese, and Spiegel 1995). Nielsen et al. folgern aus

ihren Untersuchungen, dass eine hohe HCl-Konzentration nicht alleinig für eine hohe Gasphasenkorrosion verantwortlich sei. Eine erhöhte Korrosion tritt dann auf, wenn Chloride in Ablagerungen mit direktem Metallkontakt vorliegen. Die Anwesenheit von SO_2 beschleunigt diese Reaktion zusätzlich. Die Sulfatierung der Alkalichloride setzt Chlor unmittelbar am Ausgangsmetall frei. Im Falle ausreichend hoher Temperaturen am Metall können sich Schmelzen bilden, welche die Korrosion zusätzlich beschleunigen. In Verbrennungsanlagen treten unterschiedliche Korrosionsmechanismen nebeneinander auf. Welcher dabei die Hauptursache ist, hängt vom Umfeld der Verbrennung, der Rauchgastemperatur, der Temperatur am Metall, sowie der Anwesenheit weiterer Bestandteile wie Alkalimetalle, Schwefel, Silizium oder Aluminium ab (Nielsen et al. 2000).

Die Möglichkeiten der Einflussaufnahme durch definierten Additiveinsatz auf die oben beschriebenen Reaktionen sollen im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

2.2 Additivmaterialien zur Beeinflussung des Korrosionsprozess

Nach der Beschreibung zum Verständnis der im Korrosionsangriff auftretenden Prozesse soll im Folgenden betrachtet werden, in welcher Form auf die in Abbildung 3 dargestellten Parameter Einfluss genommen werden kann. Ein erfolgsversprechender Additiveinsatz muss bereits in einem frühen Stadium des Prozesses angreifen, das heißt bereits auf die Deposition von chloridhaltigem Material oder bei der darauffolgenden Sulfatierungsreaktion Einfluss nehmen. Bei diesen Prozessschritten besteht die Möglichkeit einer Reduktion des für den Korrosionsprozess verantwortlichen Chlorgehalts am Stahl.

Im Folgenden werden Additivmaterialien betrachtet, welche zur rauchgasseitigen Behandlung eingesetzt, das heißt nach der Verbrennung ins heiße Rauchgas eingedüst, werden. Für Abfälle als Brennstoff sind aufgrund der Komplexität des Brennstoffs eine Vorbehandlung des Brennstoffs als aufwendig und wenig aussichtsreich zu betrachten. Auch die Behandlung des Brennstoffs durch vorheriges Auswaschen (engl. water or batch leaching), um wasserlösliche Bestandteile wie u. a. Alkalichloride aus dem Brennstoff zu entfernen scheidet für Abfälle als Brennstoff aus (Niu, Tan, and Hui 2016). Die Betrachtungen beschränken sich damit auf die rauchgasseitigen Additive. Zusatzstoffe, welche u. a. bei der Brennstoffaufgabe (z. B. in der Kohleverbrennung) oder in der anschließenden Rauchgasreinigung Verwendung finden, werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

Die zwei elementaren Einflussgrößen sind somit zum einen die Einflussnahme auf die Belagsbildung: Durch eine Reduktion der Anhaftung wird der Aufbau des korrosionsfördernden Belags reduziert. Es gelangt weniger chlorhaltiges Material an den Stahl. Dies kann beispielsweise durch eine Auflockerung des Belages erreicht werden, was ebenfalls zu einer verbesserten Abreinigung durch bestehende Reinigungszyklen beitragen sollte. Außerdem kann versucht werden, durch eine Reaktion der Alkalien mit dem Additiv, die Bildung von belagsfördernden Alkalichloride zu reduzieren. Eine vollständige Reduktion von Belägen kann jedoch bei der Verbrennung von Reststoffen wohl kaum erreicht werden. Aus diesem Grund kommt es außerdem auf die chemische Zusammensetzung solcher Beläge und allen voran den chemischen Reaktionsprozessen in den Belägen an. Eine zweite Möglichkeit bietet die Beeinflussung der Chlorfreisetzung aus Sulfatierung. Durch eine starke Beschleunigung der Reaktion könnte eine vermehrte Freisetzung des Chlors bereits in der Flugphase erreicht werden. Eine Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion

führt zur reduzierten Chlorfreisetzung nach Partikeldeposition. Dies bietet daraufhin die Möglichkeit einer Abreinigung von unreagiertem Belagsmaterial. Hierfür werden zwei wesentlich unterschiedliche Additivansätze beschrieben: Eine Sulfatierung der Chloride in der Flugphase mittels schwefelhaltiger Additive oder aber eine Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion mit Hilfe von calciumhaltigen Additiven. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit stellt sich der letztgenannte Ansatz als erfolgsversprechender heraus. Für die Bedingungen in Müllverbrennungsanlagen erscheint eine Sulfatierung der Chloride im Flug mittels Schwefeladditiven nur bedingt möglich zu sein.

Um auf die oben beschriebenen Prozesse der Partikeldeposition an Stahlbauteilen oder die Chlorfreisetzung aus diesen in der Sulfatierungsreaktion Einfluss nehmen zu können, werden in der Praxis verschiedene Zusatzstoffe eingesetzt. Hierbei gibt es eine Reihe unterschiedlicher Ansätze mit dem Ziel einer Reduktion des resultierenden Korrosionsangriffs. In den folgenden Kapiteln werden unterschiedliche Wirkungsweisen von verschiedensten Zusatzstoffen dargestellt.

2.2.1 Übersicht unterschiedlicher Reaktionszusätze und Additivpotentiale

Um die Auswirkungen der Chlorkorrosion zu reduzieren, wurden in der Vergangenheit schon unterschiedlichste Additivmaterialien getestet. Die Hauptbestandteile von Additiven zur Minderung der Hochtemperaturkorrosion sind dabei (nach (L. Wang et al. 2012)):

Tabelle 3: Zusammenfassung der im Rahmen der Arbeit behandelten Additivkonzepte und Wirkstoffe

Additivstoffe	Wirkmechanismus	Substanzen
schwefelhaltige Additive	Sulfatierung durch SO_3	Eisen-(II)-sulfat Eisen-(III)-sulfat Ammoniumsulfat
tonmineralhaltige Additive (Aluminiumsilikate)	Reaktion mit Alkali-Kationen, Schmelz- und Sinterverhalten, Auflockerung von Belägen	Kaolin MinPlus
calciumhaltige Additive	Reduktion von SO_2 und HCl	CaO MinPlus

Der Einsatz von Additiven zielt dabei auf folgende Veränderungen im Betrieb von Verbrennungsanlagen wie u. a. Müllverbrennungs-, Ersatzbrennstoff- oder Biomassekraftwerke ab (L. Wang et al. 2012):

- Verringerung der Verschmutzung und Schlackenbildung auf Anlagenbauteilen (z. B. durch Erhöhung des Ascheschmelzpunkts durch bspw. Veränderung der Aschezusammensetzung mit Elementen wie Si, Al und Ca)
- die Reduktion des Korrosionsangriffs an Stahlbauteilen durch die Verringerung von korrosiven, chloridhaltigen Belägen (z. B. durch Sulfatierung in der Flugphase oder durch die chemische Einbindung niedrig schmelzender Verbindungen ins Additiv)

- eine chemische Abscheidung von HCl und SO_2 aus dem Rauchgas und damit eine Reduktion der rauchgasseitigen Hochtemperaturkorrosion sowie einem geringeren Aufwand in der Rauchgasreinigung
- das vereinfachte Abreinigen lockerer Beläge durch die vorhandenen Reinigungsvorrichtigen
- längere Standzeiten von Bauteilen und eine Steigerung der Anlageneffizienz

Um als wirksames Additiv eingesetzt werden zu können, muss der Zusatzstoff folgende Eigenschaften aufweisen (L. Wang et al. 2012):

- hohe Reaktivität
- große reaktive Oberfläche für schnelle Adsorption bei großer Aufnahmekapazität
- irreversible Einbindung problematischer Bestandteile
- hohe Temperaturbeständigkeit (hoher Schmelzpunkt)
- ökonomisch/wirtschaftlich

2.2.2 Beschleunigte Sulfatierung mittels schwefelhaltiger Additive

Ein möglicher Ansatz ist, 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 z. B. von Vattenfall das Additiv Chlor-Out vertrieben, das im Wesentlichen aus Ammoniumsulfat besteht. Bei Eindüsung unter hohen Temperaturen zersetzt sich dieses zu Ammoniak, Wasser und Schwefeltrioxid, welches die im Rauchgas befindlichen Alkalichloride beschleunigt zu Alkalisulfaten sulfatieren soll. Auf diese Weise erreichte man eine gewisse Absenkung der Konzentration gasförmiger Alkalichloride, der Chlorgehalt der Partikel blieb in Messungen bei Additiveinsatz am Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt mit rund 10 Gew.-% jedoch weiterhin hoch (Nordsieck et al. 2009.). Ergebnisse zur Sulfatierungskinetik liefern für Partikel einiger Mikrometer Durchmesser eine Sulfatierungszeit bei Temperaturen um 600°C im Bereich mehrerer Stunden (Ott 2017). Selbst bei erhöhten Temperaturen reicht damit 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 im Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt keine merkliche Verringerung der Korrosionsrate festgestellt werden und der Einsatz war deshalb unwirtschaftlich (Nordsieck et al. 2009). .

Kassman et al. untersuchen die Sulfatierung von KCl in der Gasphase mittels Zugabe von elementarem Schwefel sowie außerdem Ammoniumsulfat. Die Eindüsung von Ammoiumsulfat als Lieferant für SO_3 ermöglicht einen höheren Sulfatierungsgrad von KCl gegenüber dem Einsatz von elementarem Schwefel, trotz dessen höherem S/Cl-Verhältnis bei jedoch hauptsächlicher SO_2-Freisetzung. Für beide Reaktionszusätze erhalten die Autoren jedoch mengenmäßig größere Ablagerungen. Lediglich bei Ammoniumsulfat gelingt eine weitestgehende Umwandlung der Chloride zu

Sulfaten. Jedoch sind diese Versuche in einer Wirbelschichtverbrennung durchgeführt worden. Somit ergeben sich mit Temperaturen oberhalb von 850°C sowie einer erhöhten Kontaktzeit der Gase bei ebenfalls anderen Drücken merkliche Unterschiede zu den Bedingungen in einer Müllverbrennungsanlage (Kassman, Bäfver, and Åmand 2010). Die erhöhten Temperaturen und Verweilzeiten können den erfolgreichen Einsatz von Ammoniumsulfat zur merklichen Sulfatierung von gasförmigen KCl unter diesen Bedingungen erklären. Um einen positiven Effekt auf die Sulfatierung durch schwefelhaltige Additive erreichen zu können, muss der Schwefel somit in Form von SO_3 angeboten werden. Diese Bedingungen sind für die konventionelle Müllverbrennung nur schwer zu erreichen.

Mittels schwefelhaltiger Additive könnte der Chloridgehalt in den Partikeln reduziert werden. Jedoch löst es wohl nicht in jedem Fall die Problematik einer starken Verschmutzung von Anlagen. In Untersuchungen wird gezeigt, dass vor allem auch die Sulfate dafür verantwortlich sind. Dabei kann K_2SO_4 durch SO_3 weiter zu $K_2S_2O_7$ reagieren, dessen Schmelzpunkt mit 409°C wiederum sehr niedrig liegt, was eine Anhaftung begünstigt (X. Wang et al. 2012) (Niu, Tan, and Hui 2016). Um das Problem der Verschlackung zu reduzieren, müsste ein bevorzugtes Auftreten von Alkalichloriden und –sulfaten verhindert werden. Schwefelhaltige Additive zielen durch Sulfatierung der Chloride auf eine Verschiebung hin zu möglichst reinen Sulfaten ab. Dass man jedoch nicht ausschließlich auf eine Bereitstellung von Sulfaten zurückgreifen sollte, postulieren Niu et al. anhand einer Angabe von Maximalgehalten an sowohl Chlor als auch Schwefel in Biomassebrennstoffen. Beide Komponenten führen demnach bei erhöhter Konzentration zu vermehrter Belagsbildung (Niu et al. 2014).

Bewertungen von L. Wang et al. sehen aufgrund der Schmelzpunktverschiebung von KCl (Smp=773°C) zu K_2SO_4 (Smp=1069°C) eine gewisse Reduktion der Abscheidungsproblematik. Zur Verringerung des Korrosionsangriffs dient in erster Linie die Reduktion des Chlors aus den Belägen. Das durch die Sulfatierungsreaktion gasförmig freigesetzte Chlor kann mit dem Rauchgas abtransportiert werden (L. Wang et al. 2012).

Ekvall et al. untersuchen in der Ko-Feuerung von Biomasse und Kohle die positive Einflussnahme auf den Korrosionsangriff mit Hilfe einer weitgehenden Sulfatierungsreaktion. Sie postulieren, dass aufgrund der höheren Schmelztemperatur der Sulfate gegenüber den Chloriden eine Reduktion von Hochtemperaturkorrosion zu erwarten ist. Dabei beschreiben sie zwei Arten der Sulfatierungsreaktion: als Erstes eine homogene Sulfatierung, wobei die Sulfate durch Gasphasenreaktion gebildet werden und als Zweites die heterogene Sulfatierung, welche durch Oberflächenreaktionen an nicht-gasförmigen Chloridpartikeln stattfindet. Dabei ergeben experimentelle Messungen, dass der heterogene Reaktionspfad zu langsam abläuft, als dass in der industriellen Anwendung eine ausreichend hohe Sulfatierung ablaufen kann. Die Autoren vergleichen zwei Arten der Brennstoffbehandlung, die konventionelle Verbrennung unter Luft sowie das sogenannte Oxyfuel-Verfahren, wobei eine bestimmte Menge Rauchgas mit nahezu reinem Sauerstoff, d. h. mit geringem Stickstoffanteil, zurückgeführt wird. Die Auswertung der experimentellen Daten sowie die Modellierung zeigen, dass dieser Prozess unmittelbar von der angebotenen Schwefelmenge abhängt, d. h. von dem vorhandenen Schwefel- zu Chlor-Verhältnis. Aufgrund der Rezirkulation

des Rauchgases im Oxyfuel-Prozess ist bei diesem die Konzentration des Schwefels höher bei gleicher eingedüster SO_2-Menge. Um bei ihren Experimenten jedoch eine vollständige Sulfatierung der eingebrachten 100 ppm KCl zu erreichen, benötigen sie für beide Prozesse Schwefel zu Chlor Verhältnisse von bis zu 14:1. Die Kontaktzeiten der Reaktionen liegen jeweils bei um die fünf Sekunden. Eine erhöhte Verweildauer führt zu einer verstärkten Sulfatierung. Die Umsätze liegen beim Oxyfuel-Verfahren stets etwas höher als bei der konventionellen Verbrennung. (Ekvall et al. 2017). Jedoch treten in der Müllverbrennung mehr Chloride als Sulfate auf. Aufgrund der erhöhten Chlorgehalte sind die positiven Effekte durch schwefelhaltige Additive nur in begrenztem Maße zu erreichen.

2.2.3 Die Effekte mineralischer Verbindungen als Additiv

Eine weitere Klasse von Additiven stellen mineralischer Verbindungen wie Quarz, Feldspate oder Tonminerale dar. Durch eine Reaktion der Alkalikationen aus dem Rauchgas mit diesen mineralische Additiven kann die Bildung von kondensierten Alkalichloriden reduziert werden. Somit wird zum einen eine geringere Belagsbildung erwartet, da Alkalichloride diese wesentlich fördern. Des Weiteren sind weniger Alkalichloride vorhanden, welche durch Sulfatierung das Chlor freisetzen könnten. Die Reaktion von Natrium mit Kaolinit zu Nephelin oder Karnegit sorgt für eine irreversible chemische Einlagerung des Alkalikations (Punjak and Shadman 1988). Das Ziel der Sorbentien ist eine Reduktion des Alkaligehalts aus der Gasphase. Bei hohen Temperaturen fungieren Alkalien als starke Basen. Aus diesem Grund eignen sich besonders saure oder amphotere Verbindungen, welche eine Säure-Base-Reaktion eingehen können. Hierzu gehören Verbindungen aus SiO_2 und Al_2O_3 (Steffin 1998).

2.2.3.1 Aluminiumsilikate zur Einbindung der Kationen

Tonminerale, welche in das Rauchgas eingedüst werden, können bei hohen Temperaturen mit den gasförmigen Alkalichloriden reagieren und deren Kationen chemisch einlagern. Bei der Alkalisorption an Alumosilikaten spielen dabei drei unterschiedliche Sorptionsmechanismen eine Rolle. Chemiesorption bedeutet die Einbindung von Alkalien in das alumosilikatische Netzwerk, während durch Physisorption lediglich die Anlagerung an der Oberfläche erfolgt. Hierbei wird das Kation nicht wasserunlöslich eingebunden. Als Drittes kann noch die Einlagerung von Natrium und Kalium auf Zwischengitterplätze des Alumosilikat-Netzwerks erfolgen, wobei dieser Mechanismus nur oberhalb von 1000°C eine Rolle spielt (Müller 2008). 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). Für die Reaktion des Alkalichlorids mit dem Alumosilikat wird folgende allgemeine Reaktionsgleichung vorgeschlagen:

$$2\,MCl(g) + H_2O(g) + Al_2O_3 \cdot xSiO_2(s) \Leftrightarrow M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2(s) + 2\,HCl(g)$$

Hierbei ist M Natrium bzw. Kalium. Die Stöchiometrie $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ist Metakaolin. Das Tonmineral Kaolinit ($Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$) bildet oberhalb von 450°C nach Abspaltung von Kristallwasser Metakaolin, oberhalb von 950°C zerfällt dieses in Mullit und Christobalit (Steffin 1998). Der Hauptbestandteil des Kaolins, Kaolinit, erweist sich in der Reduktion gasförmiger Alkaliverbindungen als besonders effizient. Tran et al. beobachten eine irreversible Reaktion von Kalium mit Kaolin unter Bildung von wasserlöslichen sowie wasserunlöslichen Reaktionsprodukten (Tran et al. 2005).

Für eine Reaktion des Alkalichlorids mit dem dehydratisierten Alumosilikat geben Punjak und Shadman stets die bedingte Anwesenheit von Wasser an. Es resultiert eine Reaktion des Kations mit Sauerstoff als M_2O zu einem Alkali-Alumosilikat. Bei Anwesenheit von Wasser erfolgt die gasförmige Freisetzung von Chlor als HCl. Die Autoren beobachten in ihren Experimenten einen Rückhalt von verdampftem NaCl von bis zu 90% in einer Schüttung des Tonminerals Kaolinit. Welche Mineralogische Phase sich bildet, hängt vom Siliziumgehalt des Sorptionsmaterials ab. So führt ein hoher Siliziumgehalt in Verbindung mit gasförmigem NaCl zur Bildung des Gerüstsilikats Albit ($NaAlSi_3O_8$), einem Feldspat (Punjak and Shadman 1988).

$$2\,NaCl(g) + H_2O(g) + Al_2O_3 \cdot SiO_2(s) + 5\,SiO_2(s) \Leftrightarrow 2NaAlSi_3O_8(s) + 2\,HCl(g)$$

Hingegen führen niedrige Siliziumgehalte zur Bildung der Feldspatvertreter Nephelin bzw. Karnegit ($NaAlSiO_4$).

$$2\,NaCl(g) + H_2O(g) + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(s) \Leftrightarrow 2\,NaAlSiO_4(s) + 2\,HCl(g)$$

Dabei ist in $NaAlSiO_4$, bzw. als $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, das Natriumkation in Nephelin oktaedrisch koordiniert, in Karnegit jedoch tetraedrisch koordiniert. Bei hohen Temperaturen ist Nephelin thermodynamisch bevorzugt (Punjak, Uberoi, and Shadman 1989).

Analysen von Müller et al. zeigen, dass das Vorhandensein von Wasser eine wichtige Voraussetzung für eine irreversible chemische Einbindung der Alkalien in Alumoslilkate ist (Müller 2008).

Weitere Untersuchungen von Steffin zum Reaktionsverhalten eines Gemisches aus NaCl und Metakaolin zeigen, dass im gemessenen Temperaturbereich von 200°C bis 1600°C die Wahl der Reaktionsatmosphäre eine essentielle Rolle spielt. In TGA-Versuchen wird der Einfluss einer inerten, oxidierenden und wasserdampfhaltigen Gasatmosphäre auf das System NaCl und Metakaolin untersucht. Durch ein Einleiten der Produktgase über einen Filter in eine Kaliumiodid-Lösung, kann über anschließende potentiometrische Titration der Gehalt an verdampftem NaCl bzw. freigesetztem Cl_2 oder HCl bestimmt werden. Der Autor verweist auf eine lediglich indirekte Cl_2-Bestimmung aus Differenzbildung. Durch Kondensation von Produktgas an Reaktorwänden können die ermittelten Mengen nur als qualitatives Maß angenommen werden. In der inerten Atmosphäre findet keine Reaktion zwischen dem mit NaCl beaufschlagten Metakaolin statt. Es erfolgt lediglich die Freisetzung von NaCl in die Gasphase, welche bei 600°C beginnt, bei 875°C ein Maximum durchläuft und bei 1000°C abgeschlossen ist. Cl_2 oder HCl kann dabei keines bestimmt werden. Die Freisetzung erfolgt hierbei nicht als rein physikalischer Verdampfungsprozess wie bei der Reinsubstanz NaCl. Stattdessen erfolgt diese als Desorptionsprozess des NaCl von der Oberfläche des Metakaolins. In der Atmosphäre mit Sauerstoff (5 % und 20 %) reagiert Natrium mit Metakaolin zu Nephelin, das Chlor wird als molekulares Cl_2 freigesetzt. In wasserhaltiger Atmosphäre (20

% H_2O) erfolgt ebenfalls eine Reaktion von Natrium mit Metakaolin zum Nephelin unter Freisetzung des Chlors als HCl (Steffin 1998).

$$NaCl + 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \xrightarrow{N_2,CO_2,CO} NaCl(g) + 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$$

$$2\,NaCl + 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2NaAlSiO_4 + Cl_2(g)$$

$$2\,NaCl + 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + H_2O(g) \rightarrow 2NaAlSiO_4 + 2HCl(g)$$

Steffin postuliert somit, anders als von anderen Autoren bislang publiziert, eine Reaktion des Natriums gemeinsam mit dem Sauerstoffatom des jeweiligen Reaktionsgases, O_2 oder H_2O, mit dem Tonmineral. Anhand thermodynamischer Berechnungen kann in inerter Atmosphäre ausschließlich der Verdampfungsprozess bestätigt werden. In Anwesenheit von Sauerstoff ergibt sich ab Temperaturen von 500°C eine Abreicherung des NaCl in der kondensierten Phase, welche sich durch einen Einbau des Natriums und Sauerstoff in das Tonmineral unter Abspaltung von gasförmigem Cl_2 ergibt. Aus der thermodynamisch berechneten Massenbilanz erhält der Autor bei einer Temperatur von 1100°C einen Umsatz des kondensierten NaCl von 30 %, wobei sich davon 73 % zu Albit und Nephelin umwandelt und 27 % als NaCl in die Gasphase gelangt. Die von Steffin ermittelten differentiellen Gewichtsverläufe ergeben, dass die Bildung von Nephelin gegenüber dem Desorptionsprozess des NaCl thermodynamisch und kinetisch bevorzugt ist. In der Atmosphäre mit Wasserdampf ergibt sich ebenfalls ein NaCl-Umsatz bei niedrigeren Temperaturen, welcher durch eine Einbindung des Natriums mit dem Sauerstoff des H_2O in das Tonmineral begründet werden kann. Mit dem Wasserstoff ergibt sich Chlor als HCl. Bei vergleichbaren Temperaturen werden hierbei höhere NaCl-Umsätze erreicht als in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre, nämlich 65 % bei 1100°C. Die Umsetzung mit Wasserdampf ist demnach thermodynamisch günstiger als mit Luftsauerstoff. Die Einbindung des Natriums in der wasserhaltigen Atmosphäre erfolgt schneller, obwohl eine Umsetzung in der Atmosphäre mit Sauerstoff bei Betrachtung der Differenz der Reaktionsenthalphien bevorzugt ablaufen sollte. Diesen scheinbaren Widerspruch begründet der Autor mit einer höheren Reaktionsentropie aufgrund vermehrter Gasbildung bei der Reaktion mit Wasserdampf. Steffin beobachtet außerdem, dass die Gesamtreaktion in zwei Einzelreaktionen abläuft. Anhand von Experimenten mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt kann jedoch die Bildung eines stabilen Intermediats als Begründung dafür ausgeschlossen werden. Stattdessen findet eine erste Reaktion statt, wobei NaCl in einer Oberflächenreaktion mit dem Metakaolin reagiert. Sobald die gesamte Oberfläche eine Nephelinschicht ausgebildet hat, ist mit der Festkörperdiffusion der Natrium- bzw. Sauerstoffionen im Tonmineral eine zweite Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. In weiteren Experimenten wird gezeigt, dass eine Erhöhung des Drucks (von 1 bar auf 20 bar) für die Bildung von Nephelin aus Natriumchlorid mit Metakaolin unter Sauerstoff bzw. Wasserdampf keinen Einfluss hat. Jedoch beobachtet der Autor einen merklichen Effekt der Basizität der Mineralsubstanz auf die Aufnahmefähigkeit der Alkalien. Durch die Zugabe von Calciumoxid wird die Basizität des eigentlich aziden Tonminerals Metakaolin erhöht, es bildet sich der sogenannte Gehlenit ($2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}Al_2O_3$). Während dies die Desorptionsrate des Natriums in den Versuchen nicht beeinflusst, erfolgt keine Reaktion mit Gehlenit in den Versuchen mit Stickstoff und auch unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Es kann kein silikatisch gebundenes Na_2O und auch keine Freisetzung von Chlor nachgewiesen werden. In Anwesenheit von Wasser in der

Atmosphäre erfolgt eine Reaktion, jedoch ist der Umsatz zu Nephelin deutlich reduziert. Auch die thermodynamischen Berechnungen ergeben eine reduzierte Reaktion des Natriums mit Gehlenit. Die Freisetzung des NaCl in die Gasphase findet gegenüber der Natrium-Einbindung bevorzugt statt (Steffin 1998). Diese Erkenntnisse gilt es in der vorliegenden Arbeit im Blick zu behalten, da sie sich auf die Ergebnisse zu den Experimenten mit Tonmineralen und Calciumverbindungen auswirken können.

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht unterschiedlicher aluminium- bzw. siliziumhaltiger Minerale die auf ihre verschiedenen Einbindungsmechanismen hin untersucht worden sind. Die zahlreichen Additive zeigen in Untersuchungen von Müller et al. auch deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Oftmals liegt dies an der Wahl der unterschiedlichen Versuchsbedingungen wie Gasatmosphäre, Temperatur, Drücke oder Strömungsgeschwindigkeiten der Prozessgase (Müller 2008).

Material	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	Na_2O
Diatomeenerde	5	92						
Bauxit	81-88	7-11		1,2-4,8	3-3,5			
Kaolinit	45	52		0,8	2,2			
Emathlit	9,8-14	66-74	1,4-2,8	0,4-3,5	0,4	2-5	0,1-1,2	0,1
Silica Gel		100						
Attapulgit/Palygorskit	12	68	10-11					
alpha-Al_2O_3	99,5							

Tabelle 4: Zusammensetzung ausgewählter Sorptionsmaterialien in Massen-%, nach (Müller 2008)

Dabei zeigen Aluminiumsilikate mit hohen SiO_2-Gehalten eine besonders gute Einbindung von Alkalien, während reines Siliziumoxid als Gettermaterial ausscheidet. Für Bauxit, welches sich durch einen hohen Aluminiumgehalt bei gleichzeitig niedrigem Siliziumgehalt klassifiziert, postulieren die Autoren neben der chemischen Einbindung vor allem eine Physisorption der Alkalien. Die Reaktion von Tonmineralen mit Alkalien zu Feldspäten Albit ($NaAlSi_3O_8$), Orthoklas bzw. Mikroklin ($KAlSi_3O_8$) bildet bevorzugt letztere, da diese Mineralphasen am stabilsten sind. Diese werden laut Berechnungen mit Alumosilikaten gebildet, deren Al_2O_3/SiO_2-Verhältnis <<1 ist. Somit haben Tonminerale mit einem Verhältnis von 0,17 offensichtlich die höchste Kapazität bei einer Reaktion mit Alkalien zu Albit bzw. Mikroklin (Müller 2008).

Sehr hoher Siliziumüberschuss kann auch zur Bildung von reinen Alkalisilikaten führen. Diese besitzen jedoch, genauso wie Alkalialuminate, einen deutlichen höheren Alkalipartialdruck als Alkali-Alumosilikate (Müller 2008); (Scandrett and Clift 1984).

Bislang ist ausschließlich die Reaktion mit Alkalichlorid betrachtet worden. Metakaolin vermag jedoch sowohl mit KCl als auch KOH und K_2SO_4 zu reagieren und bildet dabei u. a. Kalsilit ($KAlSiO_4$) als auch Leucit ($KAlSi_2O_6$). Die Reaktion von Metakaolin mit KCl, nicht aber die mit K_2SO_4 oder

KOH, benötigt dafür Wasser (Tran et al. 2005). Steffin et al. hingegen fordern - wie oben beschrieben -die Anwesenheit von Sauerstoff, was für KOH und K_2SO_4 im Vergleich zu KCl gegeben ist.

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2KCl(g) + H_2O = 2KAlSiO_4 + 2HCl(g)$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + K_2SO_4(g) = 2KAlSiO_4 + SO_3(g)$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2KOH(g) = 2KAlSiO_4 + H_2O(g)$$

Dabei zeigt sich jedoch nur für KOH sowie KCl eine hohe Effizienz der Reaktion mit Kaolin an Luft bei 850°C. Die Werte liegen bei Umsätzen von 71,2 % sowie 74,2 %, während bei gleicher Menge K_2SO_4 lediglich 46,3 % umgesetzt werden (Tran et al. 2005). Die Reaktion der Alkalien mit Kaolin scheint daher für Chloride stärker ausgeprägt zu sein als für Sulfate. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass mit steigendem KCl-Gehalt auch der Umsatz des Kaolins ansteigt. Für die Kationenaufnahme in Kaolin gibt es einen begrenzten idealen Temperaturbereich. Tran et al. finden ein Absinken der Aufnahme von KCl in Kaolin im Temperaturbereich von 750°C bis 950°C. Um diese inverse Temperaturabhängigkeit zu beschreiben, postulieren die Autoren einen Adsorptionsmechanismus in zwei Stufen: einer ersten langsamen und damit geschwindigkeitsbestimmenden, reversiblen Adsorption von gasförmigen KCl-Molekülen auf der Kaolin Oberfläche (1), gefolgt von einer Reaktion des adsorbierten KCl mit Wasser zu einem wasserunlöslichen Produkt zwischen Kalium und Kaolin unter Freisetzung des Chlors als HCl (2).

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2KCl(g) \leftrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2KCl \quad (1)$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2KCl + H_2O \rightarrow 2KAlSiO_4 + 2HCl(g) \quad (2)$$

Den Grund für ihre Beobachtungen sehen Tran et al. in einer lediglich leicht ansteigenden Adsorptionsrate mit steigender Temperatur, während die Desorption zeitgleich exponentiell zunimmt. Aus diesem Grund verschiebt sich das Gleichgewicht in Reaktion (1) auf die linke Seite. Damit nimmt die Nettomenge des adsorbierten KCl mit steigender Temperatur ab, was die beobachtete reduzierte Umsetzung im Bereich von 750°C zu 950°C erklären soll (Tran et al. 2005).

Des Weiteren nimmt bei steigender Temperatur die Porosität der Kaolinpartikel ab, was die Diffusion gasförmiger Akalichloride oder –sulfate durch die Poren und damit die Aufnahmefähigkeit des Minerals stark herabsetzt. Außerdem reduziert eine erhöhte Temperatur die aktive Oberfläche des Minerals, was dessen Reaktivität ebenfalls absenkt. Oberhalb von 950°C zersetzt sich Metakaolinit in amorphe Aluminiumsilikatphasen und bei 1000°C in Pseudomullit. Beides zeigt eine deutlich geringere Reaktivität mit z. B. KCl (Niu, Tan, and Hui 2016). Aus diesem Grund ist der Einsatz als Additiv im definierten Temperaturfenster unabdingbar.

Weitere bereits untersuchte aluminiumsilikathaltige Additive sind Zeolithe, Emathlite und Bentonite. Diese vermögen ebenfalls Alkalien einzulagern und bilden dabei z. B. komplexe Kalium-Aluminium-Silikate wie u. a. $KAlSi_3O_8$. Des Weiteren reagieren bei ausreichend hohen Temperaturen ebenso reines SiO_2 oder Al_2O_3 mit KCl, dies jedoch mit einer wesentlich niedrigeren Effektivität und Aufnahmefähigkeit verglichen mit Kaolin. In Bezug auf den ökonomischen Einsatz von Tonmineralen ist besonders deren Beschaffung interessant. Diese können beispielsweise aus Sedimenten aufwendig abgebaut werden. Eine weitere Möglichkeit ist, diese aus einem Recycling Prozess zu generieren. So enthalten die beim Papierrecycling anfallenden Schlämme große Mengen

an Mineralien mit einer Mischung an Aluminiumsilikaten als Hauptbestandteile (L. Wang et al. 2012). Ein weiterer Vertreter dieser Familie sind Zeolithe. Diese werden z. B. zur Wasserenthärtung in Waschmitteln eingesetzt. Aus diesem Grund enthält Abwasser eine größere Menge Zeolithe, welche kostengünstiger zur Verfügung stehen und als Additive eingesetzt werden könnten (Tran et al. 2005) (Niu, Tan, and Hui 2016).

2.2.3.2 Aluminiumsilikate aus Kohleasche zur Kationeneinbindung

Ebenso kann durch die in Kohleasche enthaltenen Aluminiumsilikatverbindungen eine Einbindung von Alkalien beobachtet werden. Die Versuche von Arendt und Jappe zeigen, dass für KCl-Gehalte zwischen 50 bis 750ppm im Temperaturbereich von 800 bis 1300°C eine Einbindung von Kalium erfolgt. Je nach Temperaturbereich sind die resultierenden Kalium-Aluminiumsilikate Sanidin ($KAlSI_3O_8$), Leucit ($KAlSi_2O_6$) und Kalsilit ($KAlSiO_4$) (G. Wang et al. 2019).

Untersuchungen von Clery et al. zeigen, dass bei Zusatz von Steinkohleasche, welche rund 60 % SiO_2 und 21 % Al_2O_3 enthielt, die Freisetzung von Alkalien aus dem Brennstoff maßgeblich reduziert werden kann. Bei Zusatz von 5 %, 15 %, 25 % an pulverförmiger Asche aus Kohleverbrennung zu den Biomassebrennstoffen Weizenstroh, Holz und Olivenölresten können zwischen 60 bis 100 % der Alkalien in der Asche zurückgehalten werden und gelangen somit nicht als korrosionsförderndes Alkalichlorid in die Gasphase (Clery et al. 2017). Letztere Untersuchungen zielen jedoch auf eine Behandlung des Brennstoffs ab. Diese Methode erscheint jedoch für die Müllverbrennung aufgrund der komplexen Brennstoffzusammensetzung weniger aussichtsreich.

2.2.3.3 Schmelzpunkterhöhende Additive zur Belagsreduktion

2.2.3.3.1 Schmelzpunkterhöhung durch Tonmineral-Verbindungen

Neben der Reduktion von Alkalichloriden durch eine Reaktion der Kationen mit Tonmineralen bilden sich durch eine Reaktion, zu beispielsweise Kalsilit oder auch Leucit, Verbindungen, welche mit über 1500 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 (Tran 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.

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. 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 ($CaCO_3$) oder Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Hier wird u. a. die hohe spezifische Ober-

fläche zur Einbindung von Schadstoffen genutzt (Zhao 2011). 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.

Bei der Verbrennung von Biomasse-Brennstoffen sind vor allem die Kaliumverbindungen KCl und K_2SO_4 für die Belagsbildung verantwortlich. Bei einer Reduktion der Temperatur kommt es aus der Gasphase zuerst zu einem Auskondensieren des Kaliumsulfats. Hin zu niedrigeren Temperaturen kann dann ein Auskondensieren von KCl auf den Keimen aus K_2SO_4 erfolgen. Dabei lagert sich Kaliumsulfat bevorzugt auf Flächen erhöhter Temperatur an, während KCl sich bei niedrigeren Temperaturen ansammelt (Niu, Tan, and Hui 2016). Dies ist möglicherweise auf die unterschiedlich hohen Schmelzpunkte von K_2SO_4 bei 1069°C sowie KCl bei niedrigeren 770°C zurückzuführen. Des Weiteren spielen auch Mischverbindungen von Alkalien und Erdalkalien - wie z. B. $K_2Ca(SO_4)_2$ oder $K_3Na(SO_4)_2$ - eine wesentliche Rolle für die Belagsbildung (Niu, Tan, and Hui 2016). Die genannten Untersuchungen gelten für Biomassebrennstoffen, in denen vor allem Kalium als Alkalielement enthalten ist. In Müllverbrennungsanlagen findet man bevorzugt Natrium als –chlorid und/oder –sulfat. Aufgrund eines ähnlichen chemischem Verhaltens sowie vergleichbaren Schmelztemperaturen sollten die Effekte jedoch teilweise übertragbar sein.

Niu und Tan beobachten, dass sich bevorzugt die alkalireichen Submikrometerpartikel via Thermophorese sowie turbulenter Diffusion (siehe Kapitel 2.1.5) als erste an Stahlbauteilen wie u. a. Überhitzerrohren anlagern und dort eine „klebrige Initialschicht" formen. Dies geschieht aufgrund der Bildung niedrig schmelzender Eutektika zwischen Alkalichoriden und Sulfaten, sowie im Falle der Kondensation auf Aschepartikeln, bedingt durch niedrig schmelzende Verbindungen aus Reaktionen mit SiO_2 oder Fe_2O_3. Die daraus resultierende Initialschicht wirkt im Folgenden als Haftschicht für grobe Partikel, mit oder ohne klebriger Oberfläche, welche via Trägheitsimpaktion auf die Bauteile treffen. Sobald durch weitere grobe Flugaschepartikel eine ausreichende Haftung nicht länger gegeben ist, erfolgt eine erneute Anlagerung der kleinen alkalireichen Partikel. Auf diese Weise können sich Beläge Schicht für Schicht aufbauen. Die Klebrigkeit ist bedingt durch die herrschenden Temperaturen, welche nahe am Schmelzpunkt der betrachteten Verbindungen liegen. Durch die Bildung niedrig schmelzender Eutektika kann dieser Effekt zusätzlich verstärkt werden (Niu, Tan, and Hui 2016). Eine Reaktion der Alkalien mit Tonmineralverbindungen sorgt für deren Reduktion und bildet stattdessen höher schmelzende Verbindungen. Somit kann das Ausbilden niedrig schmelzender Eutektika und damit das Ausbildung der klebrigen Initialschichten verringert werden.

Biomassebrennstoff, wie z. B. Maissstroh, führen zu besonders starker Bildung von Ablagerungen. Ohne Additivzusatz führen in Untersuchungen von Xiong et al. rund 40 Gew.-% der anfallenden Flugasche zu voluminösen und harten Ablagerungen. Durch die Zugabe von jeweils 3 Gew.-% Kaolin bzw. Calcit in Form einer Suspension von 1 bis 2 µm großen Partikeln in Wasser können im Falle von Kaolin die Ablagerungen um die Hälfte, im Falle von Calcit sogar um zwei Drittel abgesenkt werden. Als Grund dafür sehen die Autoren u. a. eine Erhöhung der Ascheschmelzpunkte (initial deformation temperature, IDT), bei Kaolin von 1170°C auf 1370°C um 200°C, im Fall von Calcit auf 1290°C um 120°C. Dabei führt der Einsatz der Additive zur Umwandlung von niedrig

schmelzenden Silikaten hin zu Silikaten mit höherem Schmelzpunkt. Die niedrig schmelzende Fraktion aus der Maisstrohverbrennung besteht vorwiegend aus Kalium-Calcium-Silikat, welches glasartig vorliegt. Die Zugabe von Kaolin führt zu einer Verdrängung des Kaliums durch die stattdessen auftretende Bildung von Leucit ($KAlSi_2O_6$) und die glasartige Struktur nimmt an Calcium, Aluminium und Silizium zu. Im Falle der $CaCO_3$-Zugabe entsteht vorwiegend das Calcium-Magnesium-Silikat Merwinit ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$). Durch die Additivzufuhr nimmt der glasartige Anteil der Aschen von 55 % ohne Additive auf 23 % bei Kaolin und 25 % bei Calcit stark ab. Durch diese Einflussnahme auf die Beschaffenheit und Zusammensetzung der gebildeten Flugasche kann den Autoren zufolge die durch Biomassebrennstoffe bedingte Belagsbildung maßgeblich reduziert werden. Eine reduzierte Versinterung durch den Zusatz von 3 Gew.-% Kaolin bzw. Calcit zum Brennstoff Maisstroh äußert sich in den resultierenden Ablagerungen. Diese sind reduziert, kleiner und weniger stark versintert (Xiong et al. 2008). Die Verbrennung von Biomassebrennstoffen, wie in diesem Fall Maisstroh, erfolgt meist in Wirbelschichtverbrennung. Hier ist gegenüber der MVA neben einem anderen Brennstoff auch mit höheren Temperaturen zu rechnen. In der MVA ist im konvektiven Teil aufgrund niedrigerer Temperaturen weniger mit dem Auftreten von Silikatschmelzen zu rechnen. Die oben beschriebenen Effekte könnten demnach eher in den vorderen heißeren Zügen des Kessels eine Rolle spielen.

2.2.3.3.2 Schmelzpunkterhöhung durch Calcium

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_2O-CaO-SiO_2 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_2O-P_2O_5 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 (eng. initial deformation temperature (IDT)), welche für in der Asche erhöhte Anteile an MgO, CaO, Fe_2O_3, SiO_2 und Al_2O_3 gesteigert werden, während Verbindungen aus Kalium zu einer Reduktion des IDTs führen. Des Weiteren erhöhen mineralische Bestandteile wie Quarz, Metakaolin, Mullit und Rutile den Ascheschmelzpunkt während Minerale wie Anhydrit, Calciumsilikat oder Hämatit diesen erniedrigen (Niu, Tan, and Hui 2016).

Für das System SiO_2-K_2O besteht bei einem Gewichtsanteil von rund 40 % SiO_2 zwar die Möglichkeit zur Bildung eines metastabilen, niedrig schmelzenden Eutektikums bis zu Temperaturen von 525°C, jedoch ergeben sich für diverse andere Zusammensetzungen, vor allem hin zu höheren SiO_2-Gehalten, Schmelztemperaturen bis über 1000°C, der von reinem SiO_2 liegt bei 1710°C (Abbildung 8). Niu und Tan beobachten für Aschen mit hohen SiO_2-Gehalten, dass diese verstärkt die Alkalien in ihrer kristallinen Struktur zurückhalten (Niu, Tan, and Hui 2016).

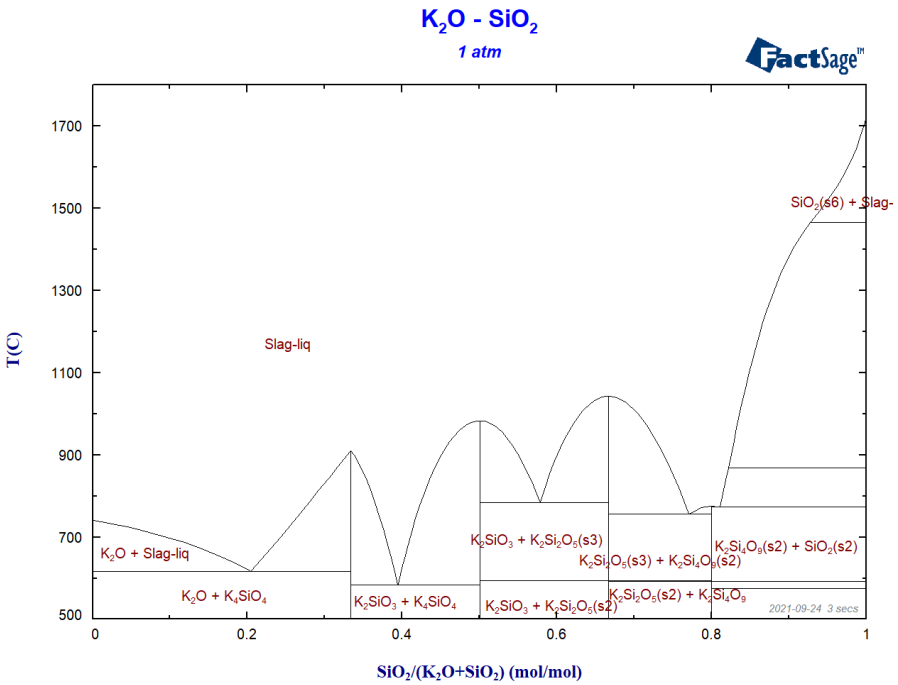


Abbildung 8: binäres Phasendiagramm SiO_2-K_2O (berechnet mit FactSage nach (Bale et al. 2016))

Bei der Hinzunahme von CaO zum binären System K_2O-SiO_2 ergeben sich bereits bei geringem Calciumanteil Schmelztemperaturen bis zu 1500°C. Das Phasendiagramm des ternären Systems zeigt bereits ab 10 Gewichtsprozent CaO-Zugabe Schmelztemperaturen oberhalb von 900°C (Abbildung 9) (Billen, Van Caneghem, and Vandecasteele 2014).

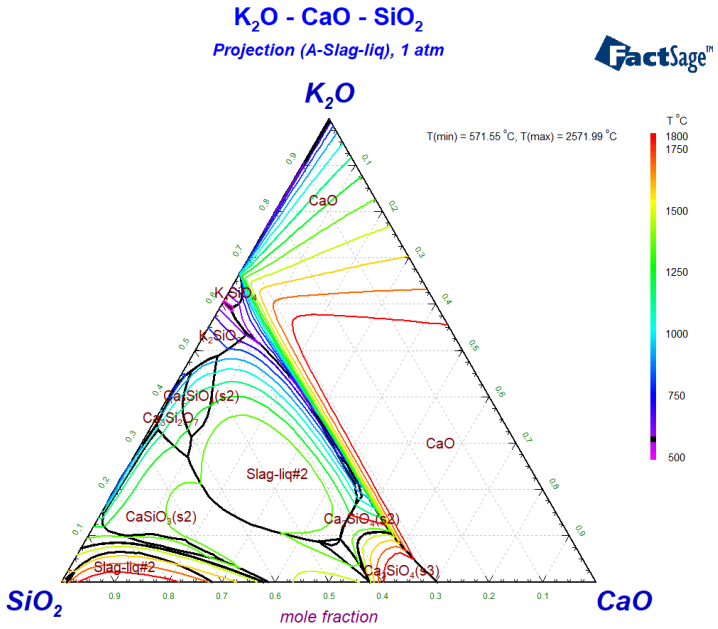


Abbildung 9: Liquidusprojektion SiO_2-K_2O-CaO (Bale et al. 2016)

Einen weiteren Effekt des Calciums könnte der von Thy et al. postulierte Mechanismus der Löslichkeit von Ca^{2+} in Kalium-Silikatschmelzen erzeugen. Die Autoren beschreiben diesen Effekt damit, dass divalente Kationen wie z. B. Ca^{2+} das Netzwerk der sauerstoffverknüpften SiO_4^{-4}-Tetraeder aufbrechen und damit ein *depolymerisiertes Netzwerk* erzeugen. Die so erzeugte Struktur scheint für die Einlagerung großer und niedrig geladener Kationen wie K^+ ungeeignet, weshalb eine bevorzugte Freisetzung von Kaliumverbindungen in die Gasphase erfolgen kann (Thy, Lesher, and Jenkins 2000). Auf die Weise bilden sich bei Reaktion in der Gasphase zwar bevorzugt Calcium-Silikate, welche gegenüber Kalium-Silikaten einen erhöhten Schmelzpunkt haben und damit eine geringeres Verschlackungspotential aufweisen (L. Wang et al. 2012). Jedoch würden Zusätze von Calciumverbindungen zum Brennstoff vermehrt Kalium freisetzen, was sich wiederum negativ auf die Belagsbildung in der Anlage auswirke. Ein Einsatz erscheint nur dann sinnvoll, wenn durch das calciumhaltige Additiv bereits als Beläge abgeschiedene Kaliumverbindungen aus diesen substituiert werden können und auf diese Weise die Bildung kritischer Schmelzen reduziert wird.

2.2.3.4 Calciumhaltige Additive zur Schwefel- 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 mit Calciumverbindungen als Additiv kann eine Reduktion des gasförmigem SO_2 und HCl im Rauchgas erreicht werden. So 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 et al. 1993) (Steciak, Levendis, and Wise 1995) (Courtemanche and Levendis 1998) (Shemwell, Levendis, and Simons 2001).

2.2.3.5 Schwefeleinbindung

Calciumoxid reagiert mit gasförmigem Schwefeldioxid zu Calciumsulfit und anschließend weiter zum –sulfat und dient damit als Reaktionspartner für das SO_2, was eine Absenkung der Konzentration in der Gasphase bewirkt.

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3$$
$$CaSO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4$$

Die Rolle von Calcium als entschwefelndes Additiv ist aus der Literatur bekannt (Levendis et al. 1993). Additive, welche größere Mengen an CaO enthalten, können die Sulfatierungsreaktion verlangsamen und damit den Korrosionsangriff verringern. Neben der direkten Sulfatierung von CaO ist auch Kalkstein ($CaCO_3$) für die Schwefeleinbindung von Bedeutung (Chen et al. 2011). Die optimalen Sulfatierungstemperaturen liegen im Bereich von 850 bis 950°C. Eine hohe Porosität des Materials ist für die Reaktivität entscheidend. Bei hohen Aufnahmeraten besteht die Gefahr der Porenverstopfung (Cordero et al. 2014).

Weitere Reaktionszusätze - wie beispielsweise Calcium-Magnesium-Acetat (CMA) - sind von Steciak et al. auf ihr Sorptionsverhalten untersucht worden. Sie zeigen für SO_2 sowie NO_x eine starke Konzentrationsreduktion im Temperaturbereich von 600 bis 1200°C. Das Calcium- zu-Schwefelverhältnis beträgt dabei 2 zu 1 in einer Atmosphäre aus 3 % O_2, 2000 ppm SO_2 sowie 1000 ppm

NO (Steciak, Levendis, and Wise 1995). Durch den Einsatz von CMA als Reaktionszusatz kann im vorliegenden Fall für SO_2 eine maximale Reduktion von 90 % bei einer Temperatur von 750°C erreicht werden sowie für NO_x mehr als 70 % für Temperaturen um 950°C. Die Reaktion erfolgt innerhalb weniger Sekunden Kontaktzeit. CMA eignet sich daher sehr gut zur Konzentrationsreduktion dieser Bestandteile. Dabei erzielt CMA eine deutlich höhere Einbindung als die Reinsubstanzen Calciumacetat oder Magnesiumacetat. Die besondere Reaktivität schreiben die Autoren einem Zusammenspiel von Ca und Mg zu. Bei der Zersetzung von CMA unter hohen Temperaturen wird NO_x durch die entstehenden, organischen Bestandteile eingebunden, während das verbleibende $CaCO_3$ oder CaO mit dem SO_2 reagiert. Thermogravimetrische Analysen sowie thermodynamische Berechnungen sagen eine Zersetzung von $CaCO_3$ zu CaO und CO_2, beginnend ab 700°C, voraus. In den vorliegenden Untersuchungen können die Autoren jedoch mittels Röntgendiffraktometrie im Temperaturbereich von 750°C und 950°C weiterhin $CaCO_3$ nachweisen (Steciak, Levendis, and Wise 1995). Dies stünde demnach für eine weitere SO_2-Einbindung zur Verfügung. Bei diesen Reaktionen spielt offensichtlich neben der Thermodynamik vor allem auch die Reaktionskinetik eine wichtige Rolle.

2.2.3.6 HCl-Einbindung:

Neben der Reaktion mit SO_2 kann CaO ebenfalls mit gasförmigem HCl zu $CaCl_2$ reagieren:

$$CaO(s) + 2HCl(g) \rightarrow CaCl_2(s) + H_2O(g)$$

Im niedrigeren Temperaturbereich um 600°C ist auch eine direkte HCl-Einbindung in $CaCO_3$ möglich.

$$CaCO_3(s) + 2HCl(g) \rightarrow CaCl_2(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

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_2 (Courtemanche and Levendis 1998). Des Weiteren ist die Dichte von CaO (3,37 g/cm^3) höher als die der Vorprodukte ($CaCO_3$= 2,73 g/cm^3), wonach während der Calcinierungsreaktion die Porosität sowie innere Oberfläche der gebildeten Produkte ebenfalls zunehmen (Levendis et al. 1993). Weitere wichtige Parameter für die Güte der Einbindung von HCl und SO_2 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 Mikroholkugeln ein (Shemwell, Levendis, and Simons 2001).

Daoudi und Walters ermitteln für die Reaktion von HCl mit CaO mit einer Aktivierungsenergie von 22 kJ/mol eine höhere Reaktionsrate als mit Gasen wie u. a. SO_2 oder NO_x bei Temperaturen von 500°C. Bei niedrigeren Temperaturen reagiert CaO daher wohl bevorzugt mit HCl (Daoudi and Walters 1991). Berechnungen von Shemwell et al. zeigen, dass die Reaktion von HCl mit CaO bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. In ihren Experimenten im betrachteten Tem-

peraturbereich von 650 bis 1000°C hat die Reaktion immer vollständig stattfinden können. Bevorzugt läuft sie jedoch bei den niedrigeren Temperaturen ab. Shemwell et al. finden für die Kalzinierungsreaktion eine um Faktor 500 schnellere Kinetik als die der Sulfatierungsreaktion. Die Autoren untersuchen die HCl-Einbindung durch Calciumverbindungen wie Calcium-Formiat, Calcium-Magnesium-Acetat, Calcium-Propionat, Calcium-Oxid und Calcium-Carbonat in einem Laborofen mit einer Kontaktzeit von Gas und Sorbentmaterial von weniger als einer Sekunde (Shemwell, Levendis, and Simons 2001).

Courtemanche und Levendis finden eine hohe HCl-Reduktion durch unterschiedliche calciumhaltige Verbindungen wie beispielsweise Calcium-Magnesium-Acetat, Calciumhydroxid, Calciumacetat oder Calcium-Formiat von 55 %, 68-95 %, 75 % bis zu 98 % bei (Ca+Mg)/Cl-Gehalten von 1:2 im Temperaturbereich von 850 bis 1050°C. Hingegen erreichen die Autoren durch Zusatz von Magnesiumverbindungen wie Magnesiumhydroxid oder Magnesiumacetat lediglich eine sehr geringe Einbindung des HCl von 3 % bzw. 5 % bei ansonsten gleichen Bedingungen (Courtemanche and Levendis 1998). Diese Beobachtung für HCl ist offensichtlich eine andere wie die in Kapitel 2.2.3.5 beschriebene Beobachtung von Steciak et al., welche für die Komponenten SO_2 und NO_x eine höhere Reduktion beim Zusammenspiel von Calcium und Magnesium als Calcium-Magnesium-Acetat beobachten (Steciak, Levendis, and Wise 1995).

2.2.3.7 Zusammenfassung zu Additiv-Potentiale

Diese verschiedenen synergistischen Wirkmechanismen bergen ein Potential für eine Reduktion des Korrosionsangriffs durch Chlor. Feststoffe als Additivmaterialien gehen aber laut Anlagenbetreibern einher mit einer nicht unerheblichen Erhöhung der Staubfracht und sind meist mit einem hohen ökonomischen Aufwand verbunden. Daher erfordert ein optimaler Einsatz eines solchen Additivs die genaue Kenntnis über seine Wirkung, um mit einer minimalen Menge die gewünschte Wirkung zu erzielen.

Additive welche u. a. auf die Sorption von korrosionsfördernden Substanzen setzen, werden u. a. von Herstellern wie ACorTech, Chemtron, Imerys, Suez, Lhoist oder MinPlus und weiteren kommerziell angeboten. Ein weiterer Additivhersteller war ICA Chemie AG mit Ihrem Produkt ICA 5000. Dieser Zusatz bestand aus künstlichen Schichtsilikaten mit - laut eigenen Angaben - „hochreaktiven Silanolgruppen“, ebenfalls eingesetzt zur Kationeneinbindung und damit der Aufspaltung von Chloriden (ICA ChemieAG n.d.). Das Unternehmen ICA Chemie AG wurde 2018 aus Altersgründen vom Betreiber geschlossen. Weitere verfügbare rauchgasseitige Additive sind zum Beispiel „ChlorOut“ von Vattenfall oder ein Produkt zum „Flue Gas Conditioning“ von Pentol. Letztere zielen als schwefelhaltige Additive durch die Steigerung des SO_3-Gehalts im Rauchgas auf die Sulfatierung von Chloriden bereits in der Flugphase der Partikel ab.

Eine Herangehensweise an die Reduktion der Korrosionsproblematik erfolgt von Seiten kommerzieller Additivanbietern durch ihre unterschiedlichen Produkte, wie z. B. als Belags-/Korrosionsminderer (u. a. ACorTech), Sulfatierung durch Schwefeleinsatz (u. a. Pentol) sowie einer Einbindung korrosiver Bestandteile in mineralische Additive (u. a. ICA Chemie AG, MinPlus) und in Kombination mit einer Entschwefelung und möglichen Chloreinbindung durch Calciumverbindungen (u. a. MinPlus, Lhoist).

Auf dem Gebiet der Additivstoffe ist nach wie vor ein großes Forschungs- und Innovationspotential gegeben. Eine Optimierung bezüglich Einsatztemperatur sowie Zusammensetzung der unterschiedlichen Additive lässt eine Reduktion der benötigten Mengen zu und erlaubt die Abschätzung des ökonomischen Nutzens des Additivs für die Betreiber. Courtemanche et al. machen in ihrer Studie zur Reduktion saurer Komponenten mittels Ca/Mg-Carboxylsalzen als Additivstoffe eine Abschätzung zu deren Wirtschaftlichkeit. Während diese für kohlebefeuerte Kraftwerke zum Stand der Studie in 1998 aufgrund der hohen benötigten Mengen als zu kostenintensiv eingestuft werden, sehen die Autoren den Einsatz in Müllverbrennungsanlagen als sinnhaltig an. Hierzu werden die Kosten pro kWh in Cent berechnet. Diese liegen z. B. für Zusatzstoffe wie $CaCO_3$ oder $Ca(OH)_2$ mit 0,02 bzw. 0,014 in MVA anstelle von 0,24 bzw. 0,19 in Kohlekraftwerken um eine Größenordnung niedriger. Gründe hierfür sind die in Kohlekraftwerken vielfach höheren benötigten Mengen, verbunden mit einem erhöhten Schwefel-zu-Chlorverhältnis. In Müllverbrennungsanlagen ist der Gehalt an SO_2 wesentlich geringer (Courtemanche and Levendis 1998). Studien wie von Xiong et al. können zeigen, dass bereits ein Zusatz der Additive Kaolin oder Calcit von 3 Gew.-% eine merkliche Reduktion der Anhaftungen in den Anlagen ergeben (Xiong et al. 2008). Damit birgt der gezielte Einsatz von Zusatzstoffen das Potential zur Belagsreduktion oder der Einflussnahme auf die Chlorfreisetzung durch Sulfatierung, was sich positiv auf eine Korrosionsminderung und auch die Steigerung der Effizienz von Anlagen zur thermischen Verwertung von Biomasse- und Abfallbrennstoffen auswirken kann.

2.2.3.8 Bewertung verschiedener Additive

Ausgehend von den verschiedenen Konzepten und unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Anlagen mit Additiveinsatz werden die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Additivstoffe ausgewählt.

Bereits erbrachte Studien zu den schwefelhaltigen Additiven im Anlageneinsatz haben gezeigt, dass diese Aufgrund der erhöhten Gehalte von Chlor im Brennstoff Müll den gewünschten Effekt einer weitestgehenden Sulfatierung der Partikel in der Flugphase nicht gewährleisten können. Beim Einsatz von ChlorOut (Vattenfall) in der Müllverbrennung hatte sich ein verbleibend hoher Anteil chlorhaltiger Partikel ergeben, welche weiterhin deponiert werden konnten. Eine erhöhte Schwefelmenge hatten anschließend zum vollständigen Umsatz der Chloride zu Sulfaten geführt (Nordsieck et al. 2009).

Eine vielversprechendere Möglichkeit stellt daher die Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion und damit eine Verringerung der Chlorfreisetzung dar. Hierfür können calciumhaltige oder auch Ca-Mg-Verbindungen eingesetzt werden. Diese führen aufgrund der Entschwefelung des Rauchgases zu einer Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion (Steciak, Levendis, and Wise 1995).

Ein weiteres Additivkonzept wäre schlichtweg, die absolute Menge der angelieferten Chloride zu reduzieren. Additive, welche die Belagsstruktur auflockern, tragen dabei zum vereinfachten Abreinigen des deponierten Materials durch die im Kraftwerk ausgeführten Reinigungsmechanismen bei. Ein weiteres Potential der Tonminerale ist die Reaktion mit den Kationen der Alkalien, Natrium und Kalium. Auf diese Weise werden diese Komponenten wasserunlöslich eingebunden und stehen nicht länger für die Bildung von Alkalichloriden zur Verfügung.

Das Zusammenspiel aus Entschwefelung des Rauchgases, Belagsreduktion und Alkalieinfang wird durch die Kombination calciumhaltiger Komponenten mit Schichtsilikaten erreicht. Viele Anbieter kommerziell verfügbarer Additiven halten sich oftmals zurück, was die Auskunft über genaue Zusammensetzung der Produkte sowie deren Wirkungsweise betrifft. Das von MinPlus kommerziell angebotene Additiv enthält sowohl Calciumverbindungen als auch Tonmineralbestandteile, wie in Analysen dieser Arbeit gezeigt. Aus diesem Grund fällt die Wahl zu Belags- und Ascheanalysen sowie der online Partikelmessungen auf Anlagen, welche MinPlus als Additiv einsetzen.

3 Experimentelle Methoden

Zur Untersuchung der oben beschriebenen wesentlichen Mechanismen des Korrosionsprozesses (siehe Abbildung 3) sind unterschiedliche Laboraufbauten erstellt und weiterentwickelt worden. Für die experimentelle Bestimmung der Parameter der Sulfatierungsreaktion wurde ein bestehender Aufbau zur Sulfatierungskinetik verwendet und modifiziert. Für Analysen zur Partikelanlieferung und –anhaftung wurde ein Aufbau zur Ermittlung der Haftwahrscheinlichkeit aufgebaut sowie eine Messsonde. Um die durch Chlor resultierende Korrosion zu ermitteln, entstanden verschiedene Aufbauten zu Cl_2-Erzeugung, -Auffang und -Nachweis. Zur experimentellen Auswertung wurden unter anderem nass-chemische Analysen, Rasterelektronenmikroskopie, photometrische Bestimmung oder Gaschromatograph-Massenspektrometer-Messungen durchgeführt. Anhand von Probenahme in den Anlagen wurden Daten aus dem Feld gesammelt sowie die Übertragbarkeit auf eine reelle Anlage überprüft. Hierfür wurden zum einen Belags- und Ascheprobenanalysen aus Stillstandszeiten der Anlage sowie Partikelprobenahmen während Anlagenbetrieb durchgeführt. Abschließende Modellberechnungen sollen die experimentellen Ergebnisse mathematisch-physikalisch verifizieren.

3.1 Laborversuchsaufbau: Sulfatierungskinetik

Um die Reaktionsprozesse der Hochtemperaturkorrosion im Rauchgas der Müllverbrennungsanlage zu simulieren, wird ein bestehender Aufbau verwendet und weiterentwickelt, in welchem unterschiedliche Chloride auf Stahl bei kontrollierter Temperatur verschiedener Gasatmosphären ausgesetzt werden können (Ott 2017). Mittels Durchflussreglern können die für die Korrosion relevanten Komponenten O_2, SO_2, H_2O mit N_2 als Trägergas in ein geheiztes Quarzrohr geleitet werden (Abbildung 10). Auf Stahlproben werden die zu untersuchenden Chloride sowie weitere Feststoffe aufgebracht. Auf diese Weise können zum einen Parameter der Sulfatierungsreaktion der Chloride sowie die resultierende Korrosion des freigesetzten Chlors auf Stahlproben untersucht werden.

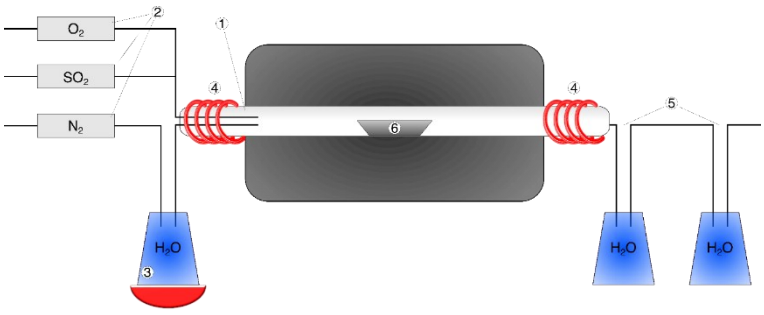


Abbildung 10: Schema des Versuchsaufbaus (1) Quarzrohr im Rohrofen, (2) Massendurchflussregler für Reaktionsgase, (3) beheizte Waschflasche für Wasserdampf in der Gasatmosphäre, (4) Heizmanschetten, (5) Waschflaschen zum Auffangen der Reaktionsgase

Die Zusammensetzung der Gase Stickstoff, Sauerstoff und Schwefeldioxid kann mittels elektronisch gesteuerter Durchflussregler an Punkt (2) eingestellt werden. Der Stickstoff wird durch eine Waschflasche (3) geleitet, um Wasserdampf einzubringen. Um ein Auskondensieren im Rohr zu verhindern, werden die Zu- und Ableitung des Gases über Heizmanschetten beheizt.

Tabelle 5: Gaszusammensetzung der Laborexperimente unter Standardbedingungen, Durchflussmengen in ml/min

N_2 [ml/min]	O_2 [ml/min]	SO_2 [ml/min]	H_2O_{Gas} [ml/min]
1080	98,1	10	ca. 350 (T_{H2O}=70°C)

Die Gesamtdurchflussmenge beträgt in wasserhaltiger Atmosphäre ca. 1500 Milliliter pro Minute. Die Geschwindigkeit des Gasstromes beträgt damit 4,3 m/min beziehungsweise 0,07 m/s unter Normbedingung. Die Gaszusammensetzung wird so gewählt, dass in wasserhaltiger Atmosphäre rund 20 Vol.-% H_2O_{Gas} und 6 Vol.-% O_2 vorliegen, was den Bedingungen in einer MVA entspricht. Der SO_2-Gehalt ist mit rund 6700 ppm merklich höher gewählt als in der realen Anlage (vgl. 100 ppm, Faktor 67). Dies lässt sich aufgrund der um rund Faktor 70 geringeren Gasgeschwindigkeit (rund 5 m/s in Betrieb, feucht) gegenüber der 0,07 m/s im Aufbau begründen. Somit umströmen die Chloride im Laboraufbau eine vergleichbare Menge an SO_2 wie in der realen Anlage.

Tabelle 6: Gaszusammensetzung der wasserhaltigen und wasserfreien Atmosphäre in Prozent

N_2 [Vol.-%]	O_2 [Vol.-%]	SO_2 [Vol.-%]	H_2O_{Gas} [Vol.-%]
72,00	6,54	0,67	20,80
90,90	8,26	0,84	0,00

Unterschiedliche Chloride wie KCl (durchschnittliche Korngröße 135µm), NaCl (200µm) oder $CaCl_2$ (50µm) - in einigen Fällen gemischt mit weiteren reaktiven Zusätzen - werden auf zwei Stahlproben aufgebracht und ein einem Aluminiumoxidtiegel in der Mitte des Ofens positioniert (Abbildung 11). Wenn keine anderen Werte angegeben sind, sind die Versuche bei 600°C für eine Dauer von vier Stunden durchgeführt worden (Standardbedingungen).

Die Reaktionsgase werden in Waschflaschen mit destilliertem Wasser aufgefangen und diese anschließend mit einer ionenselektiven Elektrode (ISE) auf den Cl^--Gehalt analysiert. Zusätzlich werden die festen Reaktionsprodukte mit einer nasschemischen Bariumchlorid-Analyse auf Sulfat untersucht, was beides zu einem Sulfatierungsgrad führt. Dieser Sulfatierungsgrad wird durch Division durch die Versuchszeit in eine Sulfatierungsrate und durch Division durch die Gesamtpartikeloberfläche und den Partialdruck von SO_2 in eine spezifische Rate umgerechnet. Die Einheit der sich ergebenden Umsatzrate ist somit mol/bar(SO2) ×s×m^2. Um die entsprechende Korrosionsrate zu bestimmen, werden die korrodierten Stahlproben in konzentrierter HCl mit einem organischen Inhibitor (N,N'-Dibutylthioharnstoff) gereinigt und anschließend gewogen, um den Massenverlust zu ermitteln. Der Gewichtsverlust wird anschließend in eine Korrosionsrate in mm/1000h umgerechnet. Gleichbedeutend wird in dieser Arbeit der Begriff Abzehrrate verwendet. Der Stahl in den Versuchen ist 15Mo3 (nach DIN EN 10027) mit der Werkstoffnummer 1.5415, ein typisches Überhitzermaterial, welches in Kraftwerken verwendet wird.

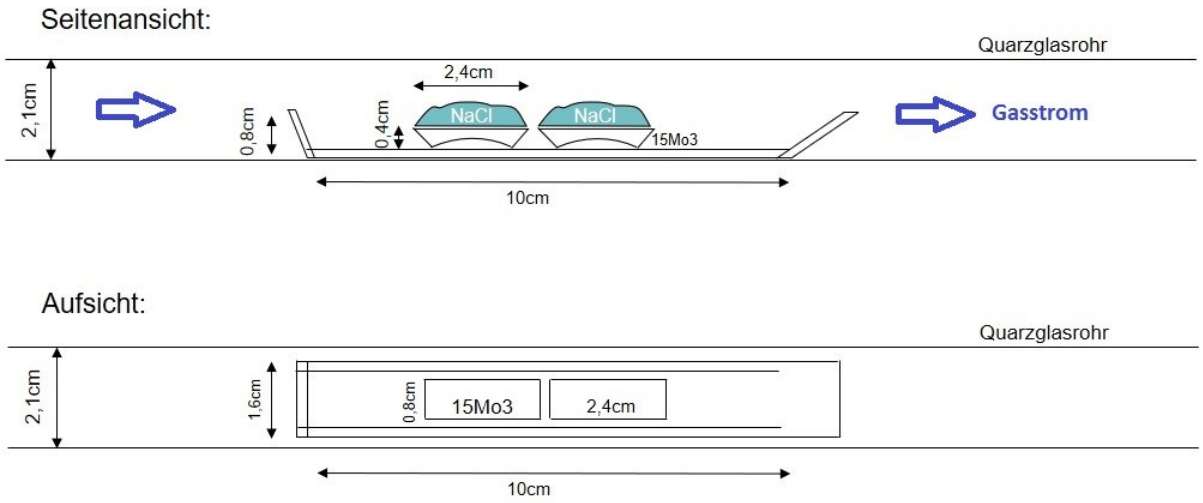


Abbildung 11: Probenanordnung einer 15Mo3+NaCl-Probe im Quarzrohr *(Ott 2017)*

Tabelle 7: Stahlzusammensetzung 15Mo3 (ThyssenKrupp Materials International 2008)

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Cu	Mo	Ni
Gew.-%	0,12-0,20	<0,35	0,40-0,90	<0,030	<0,025	<0,040	<0,30	<0,30	0,25-0,35	<0,30

Es handelt sich um einen relativ niedrig legierten Stahl, welcher dennoch gut als Rohrwerkstoff für den Kesselbau oder eben als Überhitzerrohr geeignet ist. Im Dauerbetrieb kann dieser bis zu einer Rohrtemperatur von 530°C verwendet werden (ThyssenKrupp Materials International 2008).

Die verwendete Salzmenge beträgt, wenn nicht anders angegeben, 1 Gramm. Die Stahlproben sowie Salz- und Oxidzusätze werden mittels einer Laborwaage des Typs BP 211D vom Hersteller Sartorius mit einer Genauigkeit von 0,01 mg abgewogen. Ein möglicher Versuchsaufbau enthält den durchmischten Reaktionszusatz (z. B. Eisenoxid, Kaolin, CaO…) mit Salz auf dem Stahl („mixed“), ein weiterer Aufbau ist schichtweise Stahl-Salz-Reaktionszusatz („layered“).

3.1.1.1 Korngrößenverteilung der Reaktionszusätze

Die mittlere Partikelgröße der in Laborexperimenten verwendeten Chloride sowie die weiteren Reaktionszusätze sind mittels Mikroskopie bestimmt worden.

Tabelle 8: verwendete Chemikalien mit durchschnittlicher Partikelgröße

Reaktionszusatz	Partikelgröße [µm]	Hersteller	Reinheitsgrad [%]
NaCl	200	Merck	> 99,5
KCl	135	Merck	> 99,5
$CaCl_2$	50	Merck	98,0
Al_2O_3	74-149	Sigma-Aldrich	> 99
Fe_2O_3	<5	Sigma-Aldrich	> 99
Fe_3O_4	<44	Alfa Aesar	97
CaO	<20	VWR Chemicals	-
Kaolin	<20	Sigma-Aldrich	-
MinPlus	<20	-	-

3.2 Laboraufbau: Haftwahrscheinlichkeit

In den Laboruntersuchungen zur Sulfatierungskinetik von Salz auf Stahl werden Chloride im hundert Mikrometer Größenbereich verwendet. Um die im Kraftwerk ebenfalls auftretenden kleineren submikrometer Partikel erzeugen zu können, wird ein weiterer Laboraufbau erstellt. Ebenfalls wird ein Röhrenofen verwendet, in diesem Fall ein Multizonenofen (GERO ZZ 70-450/13). Dabei kann entlang der eingebrachten Quarzglasröhre ein Temperaturgradient eingestellt werden. Um kleine Partikel zu erzeugen, sind in ersten Versuchen mittels Ultraschallvernebler Tröpfchen aus einer Chloridlösung in den Gasstrom eingebracht worden, welche in den Ofen eingeleitet als feine Partikel auf inerten Siliziumwafern abgeschieden werden konnten. Hierbei erhält man aus einer 1% NaCl-Lösung Partikel in der Größenordnung einiger Mikrometer. Jedoch ist die Reproduzierbarkeit der Partikelmenge mittels Ultraschallvernebler relativ schlecht. Aus diesem Grund ist im weiteren Verlauf ein Querstromzerstäuber eingesetzt worden. Hierbei wird mittels Schlauchpumpe eine definierte Menge an Chloridlösung durch eine Sprühdüse in einen Gasstrom geleitet. Dieser Gasstrom kann mit weiteren Gasen ebenfalls im beheizten Quarzrohr auf dem Siliziumwafer abgeschieden werden. Der Versuchsaufbau mit Querstromzerstäuber (Abbildung 12 nach (Kroh 2021)) liefert gut reproduzierbare Chloridpartikelmengen bei Größen im Submikrometerbereich. Mittels dieses Aufbaus können Chloridpartikel bei unterschiedlichen Gastemperaturgradienten und Substrattemperaturen, sowie die Sulfatierung der Chloridpartikeln in der Flugphase oder anschließend nach Abscheidung untersucht werden. Die Analyse der feinen Partikel erfolgt mittels REM/EDX.

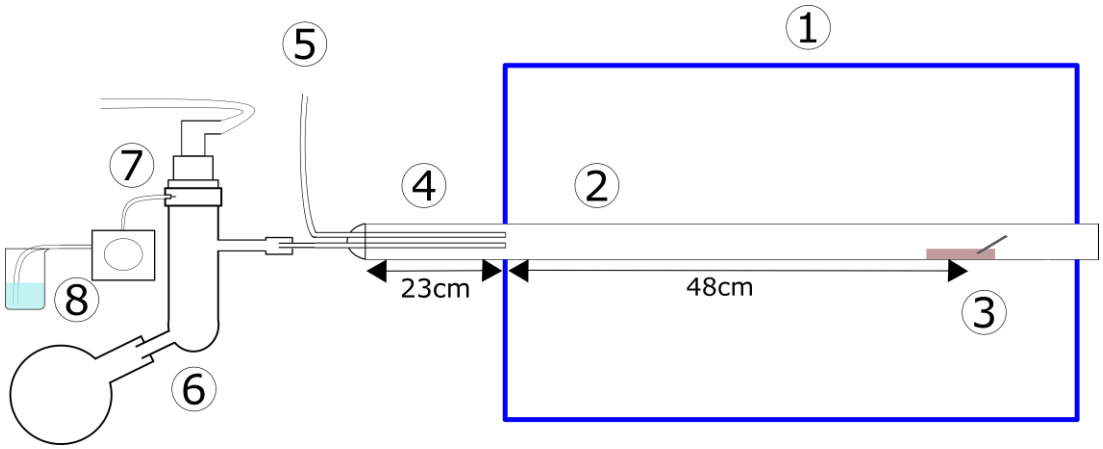


Abbildung 12: schematische Darstellung des Versuchsaufbau zur Erzeugung und Abscheidung feiner Chloridpartikel; (1) Multizonenofen, (2) Quarzglasrohr, (3) Schlitten mit Siliziumwafer (2,0 x 1,0 cm), (4) Zwei-Wege Glaseinlass, (5) Trägergaseinlass, (6) Zerstäuber mit Kondensatauffang, (7) Schlauchpumpe, (8) Chloridlösung (50 ml: 1% NaCl) *(Kroh 2021)*

Für den modifizierten Aufbau kann die abgeschiedene Partikelanzahl und –größenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Hierbei sind unterschiedliche Temperaturgradienten des Gases sowie zusätzlich verschieden hohe Substrattemperaturen untersucht worden. Des Weiteren dient dieser Aufbau zur gezielten Ermittlung der Sulfatierungskinetik. Die deponierten Partikel können definiert mit SO_2 oder aber einer SO_3-Atmosphäre (mittels in wässriger Lösung eingedüstem Eisen- oder Ammoniumsulfat) ausgesetzt werden. Für unterschiedliche Zeitreihen kann so der Grad der Umwandlungsreaktion bestimmt werden.

3.3 Laboraufbau: Chlorgenerator

In Bezug auf Korrosivität spielt die vorhandenen Chlorspezies eine große Rolle. Während HCl relativ einfach zugänglich sowie nachweisbar ist, ist dies für Chlorgas (Cl_2) nicht der Fall. Aus diesem Grund ist ein Laboraufbau erstellt worden, welcher geringe aber definierte Mengen an Cl_2 erzeugen kann. Das Ziel ist die Erzeugung sowie das Auffangen und der anschließende Nachweis von Cl_2. Durch Ansäuern einer Natriumhypochloridlösung kann Chlor als Cl_2 freigesetzt werden.

$$2NaOCl + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NaSO_4 + 2H_2O + Cl_2$$

In einem ersten Batchaufbau sind Natriumhypochlorid und Säure in einem Kolben vermischt und das entstehende Gas mittels N_2-Trägerstrom aus dem Kolben ausgeblasen worden. Hierbei ergibt sich jedoch rasch (nach einigen Minuten) ein Absinken der Chlorkonzentration. Daher ist ein weiterer Aufbau erstellt worden, in welchem mittels Schlauchpumpe die Edukte Hypochlorid und Säure kontinuierlich nachgeliefert werden. In einem mit Glaskugeln gefüllten Dreiwegeglasstück durchströmt das Gemisch die Kugeln von unten nach oben. Abbildung 13 zeigt den Versuchsaufbau mit Eduktnachlieferung (nach (Krupkov 2022)). Das entstehende Chlorgas strömt nach oben aus dem Reaktor, überschüssige Reaktionslösung wird in einen Abfallbehälter abgepumpt. Durch ein sich einstellendes Fließgleichgewicht kann ein kontinuierlicher Chloraustrag realisiert werden.

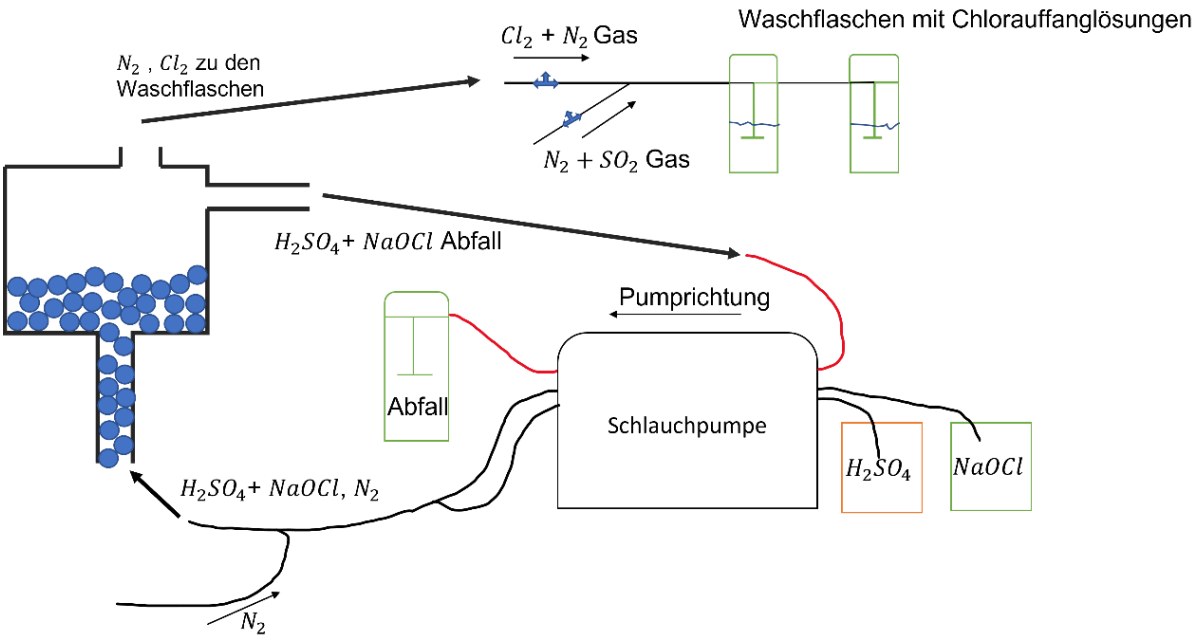


Abbildung 13: schematische Darstellung des Aufbaus zur Fließgleichgewichtserzeugung von Cl_2 *(Krupkov 2022)*

Das in einem N_2-Trägergas erzeugte chlorhaltige Gasgemisch wird in Waschflaschen eingeleitet. Zusätzlich kann ein SO_2-haltiger Gasstrom vor dem Einleiten in die Waschflaschen mit aufgegeben werden. Nachgewiesen wird das Cl_2, je nach Gaszusammensetzung, photometrisch mittels DPD-Indikator oder mittels Gaschromatograph-Massenspektrometer von chlorierten Reaktionsprodukten mit organischen Substanzen. In Anwesenheit von SO_2 ist ausschließlich letztere Messmethode einsetzbar.

Die Erstellung der Laboraufbauten zur Haftwahrscheinlichkeit sowie der Chlorgenerator sind in Zusammenarbeit mit dem bifa Umweltinstitut GmbH durchgeführt worden. Hier gilt Hermann Nordsieck ein besonderer Dank für seine Unterstützung mit Mess- und Laborequipment und seinem Wissen und den Ideen zur chemischen Analyse, insbesondere dem Nachweis von Cl_2 u. a. mittels organischer Substanzen im Gaschromatograph-Massenspektrometer (siehe Kapitel 3.4.5.2).

3.4 Auswertungsmethoden der Laborexperimente

3.4.1 Ionenselektive Elektrode

Mit einer ionenselektiven Elektrode (ISE) für Cl^- lässt sich die Chloridionenkonzentration in wässriger Lösung bestimmen. Diese Auswertungsmethode ermöglicht eine schnelle quantitative elektrochemische Bestimmung der Konzentration einer gewissen Ionensorte, in unserem Fall von Chloridionen. Im Detail misst man die Aktivität der Ionen in einer Lösung und trägt die Spannung gegen ein Bezugspotential auf. Bei der vorliegenden Elektrode handelt es sich um eine chlorspezifische ISE der Bezeichnung Cl-6732 des Herstellers PASCO scientific. Diese ist aufgebaut aus einem Epoxidfestkörper an dessen Ende eine AgCl-Ag_2S-Membran vorliegt. Gemessen wird daher nicht direkt die Chlorid-Aktivität, sondern die der Silber-Kationen, man spricht daher von einer Elektrode zweiter Art (PASCO 2021).

Die Kalibrierung der Elektrode erfolgt mittels Chloridlösung bekannter Konzentrationen. Nach Zugabe einer Ionenstabilisatorlösung aus 5-molarer $NaNO_3$-Lösung wird unter Rühren der Lösungen die Potentialdifferenz gemessen.

Um den Einfluss von Fremdionen, im aktuellen Fall beispielsweise SO_3^{2-}Ionen, zu verhindern, wird eine Korrektur durchgeführt. Bei niedriger Chloridionenkonzentration im Waschwasser wird der Einfluss von Fremdionen größer.

Eine weitere Kalibrierung erfolgt wegen eines Einflusses des pH-Wertes. Laut Hersteller kann die ISE im pH-Bereich von 2 bis 12 verwendet werden. Vergleichsmessung von NaCl- zu HCl-Lösungen ergeben, dass hin zu niedrigem pH-Wert eine Abweichung auftritt. Somit ist bei Messungen mit niedrigem pH-Wert diese Korrektur nötig. Als dritte Korrektur bei der Chloridionenmessung wird die Konzentrationsänderung aufgrund des Wassergehalts im Reaktionsgas berücksichtigt.

3.4.2 Bariumchlorid-Fällung

Die Barium-Fällung macht sich die gute Löslichkeit von NaCl und Na_2SO_4 und gleichzeitig die Unlöslichkeit von Bariumsulfat in Wasser zu nutze. Hiermit kann der sulfatierte Anteil des Chlorids ermittelt und daraus der Salzumsatz bestimmt werden. Durch Auflösen des Reaktionsgemischs in destilliertem Wasser lösen sich die Edukte Na^+ und Cl^- und die Produkte in $2Na^+$ und SO_4^{2-}. Eine erste Filtration der Lösung entfernt weitere Reaktionsprodukte, wie abgeblätterte Oxidschichten. Die verbleibende Lösung wird anschließend angesäuert (um lediglich Sulfat, nicht Sulfit auszufällen) und mit Bariumchlorid versetzt, um das unlösliche Bariumsulfat als Fällungsprodukt zu erhalten. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt, einige Stunden stehengelassen und abschließend durch erneute Zugabe von $BaCl_2$ auf vollständiges Ausfällen überprüft. Eine abschließende Filtration durch die Filtertiegel (VWK 511-0281 DIN, 6 µm Porengröße) liefert nach Differenzwägung die Masse des Bariumsulfats. Mittels Umrechnung der molaren Massen kann auf den Umsatz rückgeschlossen werden. Nachstehend sind die ablaufenden Reaktionen aufgetragen.

$$NaCl \overset{H_2O}{\longleftrightarrow} Na^+ + Cl^-$$

$$Na_2SO_4 \overset{H_2O}{\longleftrightarrow} 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

$$BaCl_2 \overset{H_2O}{\longleftrightarrow} Ba + 2Cl^-$$

$$Ba + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow (s)$$

Mit der Ausgangsmasse des NaCl (m_A (NaCl)), der ausgefällten Masse an $BaSO_4$ (m ($BaSO_4$)) sowie der molaren Massen kann mit Hilfe folgender Formel der Umsatz X des Salzes bestimmt werden.

$$X\,[\%] = \frac{m_{reak}(NaCl)}{m_A(NaCl)} * 100 = \frac{m(BaSO_4) * \frac{2M(NaCl)}{M(BaSO_4)}}{m_A(NaCl)} * 100 = \frac{m(BaSO_4)}{m_A(NaCl)} * c$$

mit m ($BaSO_4$) = $m_{\text{Tiegel voll}} - m_{\text{Tiegel leer}}$

$$c = \frac{2M(NaCl)}{M(BaSO_4)} * 100 = 50{,}082$$

Auf diese Weise kann mit zwei Analysemethoden ISE und $BaCl_2$-Fällung der Umsatz des Chlorids auf zwei unabhängige Arten bestimmt werden.

3.4.3 Analyse der Eisenabzehrung

Um die Korrosion der Stahlproben zu bestimmen, erfolgt nach Versuchsdurchführung das Abreinigen der gebildeten Oxidschichten von den Stahlproben. Hierfür wird konzentrierte Salzsäure (32%) verwendet, welche die gebildeten Oxidschichten der Proben angreift.

$$Fe_2O_3 + H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$$

Durch Zugabe des organischen Inhibitors N, N-Dibutylthiourea wird der Angriff des freigelegten blanken Eisens unterbunden. In Vorgängerarbeiten konnte gezeigt werden, dass hierdurch eine genaue Gewichtsbestimmung der Korrosionsprodukte möglich ist, ein Überätzen der Stahlproben kann mittels Inhibitor verhindert werden (Ott 2017). Die Abreinigung erfolgt im Ultraschallbad. Mittels Dichte des Stahls sowie der Geometrie der Proben wird der Dickenverlust bestimmt. Die Einheit wird in Millimeter pro 1000 Stunden angegeben.

Tabelle 9: Daten für Massenverlust-Berechnung

Dichte 15Mo3-Stahl (ThyssenKrupp Materials International 2008)	7,85 kg/dm^3
Oberfläche Stahlprobe	587,06 mm^2
Versuchsdauer	meist 4 Stunden

3.4.4 Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskops (REM)

Für die Aufnahme hochauflösende Bilder von leitfähigen Proben in Verbindung mit einer chemischen Elementanalyse kann die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie eingesetzt werden. Eine Elektronenquelle emittiert Elektronen, welche mit einer definierten Spannung (zwischen 0,1 keV bis zu 50 keV) beschleunigt werden. Der Strahl wird durch elektromagnetische Linsen gelenkt und fokussiert. Mittels Ablenkspulen wird der Strahl zeilenförmig über die Probe gerastert. In der Probenkammer herrscht ein Vakuum. Mithilfe verschiedener Detektoren können die unterschiedlich erzeugten Elektronen wie Rückstreuelektronen (engl. back scattered electrons (BSE)), Sekundärelektronen (SE) sowie die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung (engl. X-rays) analysiert werden. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe treten unterschiedliche elastische und inelastische Wechselwirkungen auf, deren Detektion Aufschluss über die Probenbeschaffenheit gibt. Bei einer elastischen Streuung wird das Elektron vom Coulombkern des Atomkerns ohne Energieverlust abgelenkt und verändert seine Bahn, wobei die kinetische Energie erhalten bleibt. Die elastische Streuung tritt bei Rückstreuelektronen auf und kann mittels Halbleiterdetektoren detektiert werden. Durch das unterschiedliche Streuvermögen der verschieden schweren Atomsorten können diese Detektoren genutzt werden, um einen Materialkontrast (Z-Kontrast, nach Kernladungszahl) zu bestimmen. Die Rückstreuelektronen-Ausbeute ist abhängig von der mittleren Kernladungszahl Z der Probe. Eine höhere Kernladungszahl führt zu einer Erhöhung der Rückstreuungswahrscheinlichkeit. Diese Bereiche erscheinen im BSE-Bild heller und liefern den Materialkontrast.

Bei inelastischer Streuung wird ein Teil der kinetischen Energie auf das Atom der Probe übertragen. Dies ermöglicht das Herauslösen sogenannter Sekundärelektronen, das heißt Elektronen der Außenschale, welche mittels Szintillatoren detektiert werden können. Damit kann besonders die

Oberflächentopographie abgebildet werden, da die Elektronen aufgrund ihrer geringen Energie unterhalb von 50 eV nur aus einer geringen Tiefe der Probe herausgelöst werden und eine laterale Auflösung im Bereich kleiner 1 nm erreicht wird. Die Abhängigkeit der SE-Ausbeute vom Neigungswinkel der Probe und dem Kanteneffekt liefert den Topographiekontrast der Bilder.

Eine Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Elektronen der inneren Schale führt zu einer Ionisierung der Atome, ein kernnahes Elektron verlässt seinen Platz. Bei dem darauffolgenden Quantensprung eines Elektrons einer höheren Schale auf den freien Platz wird die überschüssige Energie in Form von Röntgenstrahlung frei. Es entsteht die charakteristische Röntgenstrahlung sowie die Bremsstrahlung, welche mittels energiedispersiver Halbleiterdetektoren (energy dispersive X-ray, EDX) gemessen werden kann. Durch die Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung lässt sich eine Analyse der Elemente sowie eine quantitative Analyse von Probenbereichen durchführen. Dabei gibt die Menge an entstehenden Elektron-Loch-Paaren im Si-Detektor Aufschluss über die Energie des Röntgenquants. Das Ergebnis der Röntgenanalyse erhält man über einen Fit des Energiespektrums, dessen charakteristische Linien den einzelnen Elementen zugeordnet werden können. Durch Auswertung der Peak-Intensitäten kann die Konzentration der einzelnen Elemente mit einer Genauigkeit von einigen Zehntelprozent bestimmt werden. Diese Methode ermöglicht flächenhafte Analyse sowie Linien- oder Punktscans. Für das Anregen einer Linie wird mindestens das doppelte der Linienenergie als Beschleunigungsspannung benötigt. Jedoch führt eine erhöhte Spannung ebenfalls zu einer Verbreiterung der Anregungsbirne, weshalb die Ortsauflösung bei EDX-Analysen auf maximal einige 100 nm limitiert ist (Reimer 1998). Ein sehr detailliertes Buch zu „Rasterelektronenmikroskopie“ erschien von L. Reimer und G. Pfefferkorn im Springer Verlag.

Die REM/EDX-Messungen der vorliegenden Arbeit sind vorwiegend an einem Zeiss Merlin 450 mit Feldemitter-Kathode durchgeführt worden. Die EDX-Detektoren sind Oxford Instruments X-Max$^{N\ 80}$ (Detektorfläche 80 mm^2) und der Oxford Instruments Ultim Max 170. Die verwendete Analysesoftware ist AZtec (Oxford) mit den Zusatzpaketen: AZtec-Feature, large area map und map Queue. Mittel AZtec-Feature kann eine automatisierte Partikelerkennung und –auszählung erfolgen. Einige ältere Aufnahmen sind an einem Gerät von FEI/Philips, XL30 FEG ESEM, durchgeführt worden.

3.4.5 Cl_2-Nachweis

3.4.5.1 Photometrische Bestimmung anhand des DPD-Farbindikators

Mittels ISE-Analyse kann lediglich der Chloridionengehalt im Waschwasser bestimmt werden. Um hingegen elementares Chlor nachzuweisen, kann ein Chlor-Indikatortest mittels Diethyl-p-phenylendiamin (DPD), Hersteller Merck durchgeführt werden. Hierbei ist der pH-Wert der Probelösung zwischen vier bis acht einzustellen. Anschließend lässt sich freies Chlor photometrisch quantifizieren. Eine photometrische Vermessung erfolgt mittels Multispektralphotometer *Specord 50* des Herstellers Analytik Jena in 1-mm-Küvetten. Dabei wird monochromatisches Licht auf die wässrige Probe fokussiert. Bei der für den Farbindikator charakteristischen Wellenlänge ergibt sich eine Absorption. Die Absorptionsmaxima des DPD Indikators nach der Reaktion mit Chlor liegen bei 512 und 553 nm. Die Vermessung erfolgt daher über den Wellenlängenbereich von 450

bis 650 nm. Mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes lässt sich die Konzentration der Probelösung bestimmen. Als Referenzmessung dienen Messkurven mit bekannten Natriumhypochloridkonzentration. Die Auswertung erfolgt durch Integration über die Extinktionskurven. Laut Hersteller liegt der Messbereich des Indikators für eine 10-mm-Küvette im Bereich von $7{,}05 \cdot 10^{-7}$ bis $8{,}46 \cdot 10^{-5}$ mol freies Chlor.

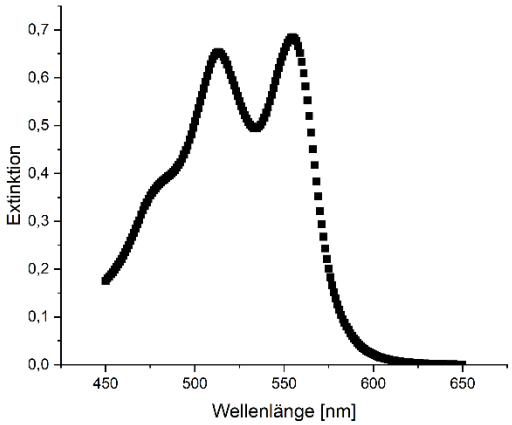


Abbildung 14: UV/Vis-Spektrum, Extinktion des DPD-Indikators nach Reaktion mit NaOCl-Lösung (0,0005%)

Der nasschemische Einfang von Cl_2 und der anschließende Nachweis mittels Indikatoren - wie z. B. DPD - gelingt gut für eine reine chlorhaltige Atmosphäre. Bei Anwesenheit von SO_2 erfolgt in wässrigem Milieu sofort die Reduktion des Cl_2 zu Cl^-. Unter diesen Umständen fällt der Indikator als Nachweis in der Anlagenatmosphäre weg.

Ferner ist über eine gravimetrische Bestimmung versucht worden, das aus SO_2 in der Reduktionsreaktion entstehende Sulfat in der ersten Waschflasche mittels Fällungsreaktion nachzuweisen. Bei diesem Verfahren des indirekten Cl_2- Nachweises über das entstehende Sulfat ergibt sich durch den Eintrag von im Gas befindlichen Sauerstoff ein unbekannter Anteil an zusätzlichem Sulfat, wodurch sich zusätzlicher Sulfatniederschlag im Nachweisverfahren ergeben. Diese Methode gelänge nur in sauerstofffreier Atmosphäre und ist aus diesem Grund auch ungeeignet für die Bedingungen in der Anlage.

3.4.5.2 Gaschromatograph/Massenspektrometer-Nachweis an chlorierten organischen Substanzen

Durch Einsatz eines Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS), Hewlett-Packard 5890 Series 2 Gaschromatograph und Hewlett-Packard 5972 Series Massenspektrometer gelingt eine Quantifizierung des Cl_2 trotz der Anwesenheit von SO_2. Die ersten Versuche einer direkten Messung von gasförmigem Chlor durch Einleiten ins GC-MS sind noch ohne Erfolg einer Cl_2-Quantifizierung geblieben. Daher sind im Folgenden die mittels Cl_2-Generator erzeugten Probengase gemeinsam mit der SO_2-haltigen Gasatmosphäre auf organische Substanzen in Lösung geleitet worden. Dabei erfolgt in einer Chlorierungsreaktion eine Anbindung von Chlor an das organische Molekül. Hierfür wird zum einen Anisol, zum anderen Trimethoxybenzol (TMB), gelöst in Ethyl-Ace-

tat verwendet. Für diese organischen Substanzen gelingt eine Chlorierung unter vollständiger Reaktion des Cl_2. Mittels GC-MS kann eine Quantifizierung des chlorierten Anteils der Substanzen erfolgen. Um das für den Labormaßstab entwickelte Verfahren u. a. für Gasatmosphären in Anlagen verwenden zu können, muss neben einer vorherigen Abschätzung der zu erwartenden Cl_2-Menge auch noch eine Methode zur Abscheidung des im Rauchgas befindlichen Wassergehalts entwickelt werden.

Das Trägergas des Geräts ist Helium. Es werden jeweils 1 µl Probenvolumen in die Filmsäule eingespritzt, welche ein Temperaturprogramm (von 90 bis 300°C) durchläuft. Aufgrund der unterschiedlich hohen Siedepunkte erfolgt eine Auftrennung der Substanzen entlang der Säule. Man erhält ein Chromatogramm, auf welchem nach unterschiedlichen Retentionszeiten die Peaks der verschiedenen Substanzen auftreten.

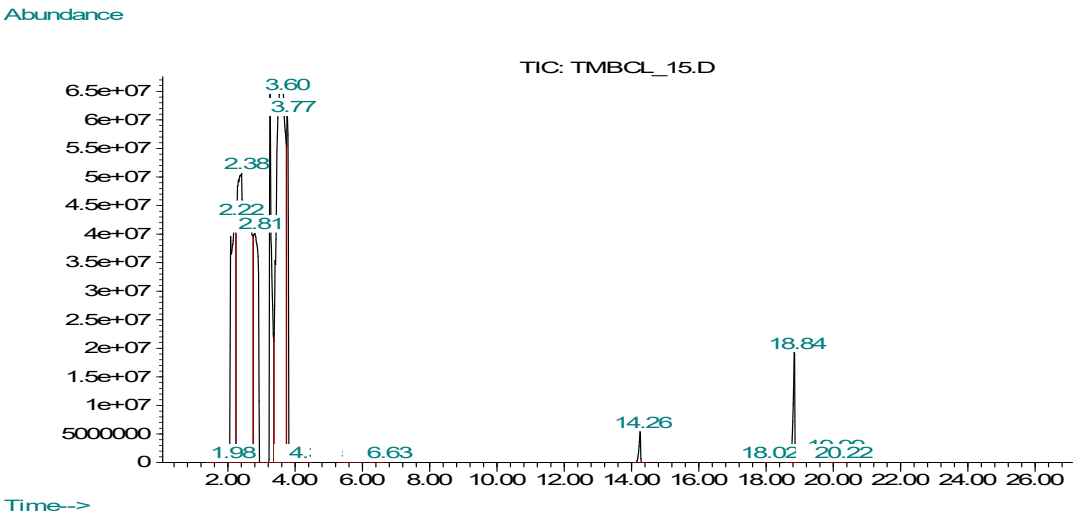


Abbildung 15: Chromatogramm von TMB in Ethylacetat, beaufschlagt mit Cl_2

Für TMB in Ethylacetat ergibt sich obiges Chromatogramm. Darin treten nach einer Retentionszeit von zwei bis vier Minuten die beiden Lösemittel Toluol (zum Spülen der Injektionsspritze) und Ethylacetat auf. Nach 14 Minuten erhält man das TMB und nach knapp 19 Minuten das einfach chlorierte TMB, sowie nach 20 Minuten zweifach chloriertes TMB. Zur Auswertung der Peakintensitäten erfolgt die Integration der Peaks. Aus dem Verhältnis von chlorierter Spezies (Cl-TMB) zu Gesamt-TMB kann mittels bekannter Ausgangskonzentration an TMB die gebundene Menge an Chlor bestimmt werden. Dieses Verfahren bedingt die Notwendigkeit einheitlicher Probemengen und korrelierender Peakhöhen. Bei dem verwendeten Quadrupol-Massenspektrometer sollte dies gegeben sein. Die so erhaltenen Molmengen an Cl_2 können in SO_2-freier Atmosphäre ebenfalls mittels DPD-Indikatornachweis abgeglichen werden.

Für die einzelnen Peaks kann die Stoffidentität aus den Massenspektren bestimmt werden. Der Peak mit dem höchsten m/z-Wert ist das einfach-ionisierte Ion und entspricht dem sogenannten Molekülpeak. Als Beispiel sei das Massenspektrum von TMB gezeigt.

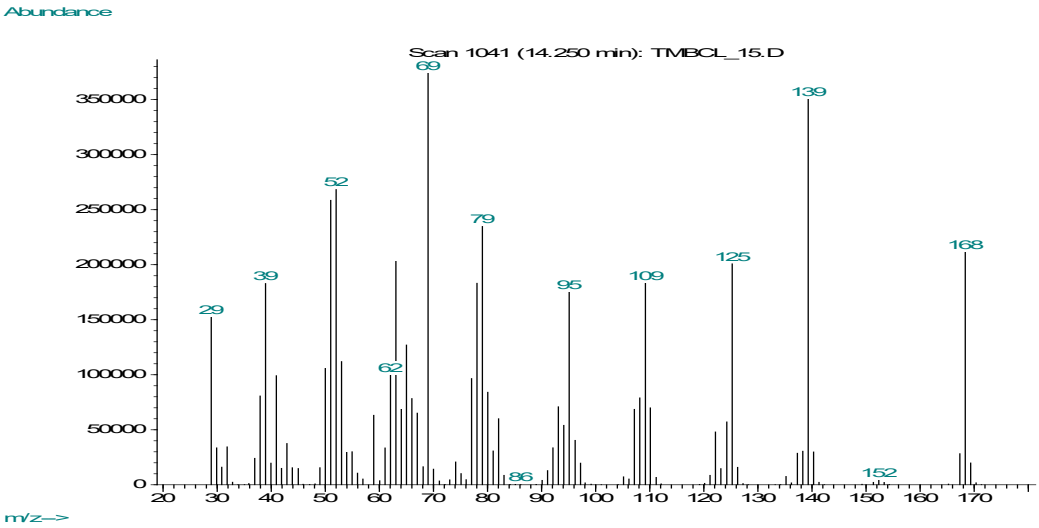


Abbildung 16: Massenspektrum von TMB

3.5 Probenahme in den Anlagen

3.5.1 Analysen von Anlagenbelägen und Aschen

Um die Morphologie und insbesondere die chemische Zusammensetzung des deponierten Partikelmaterials unter den Bedingungen einer realen Anlage bewerten zu können, sind im Rahmen dieser Arbeit in unterschiedlichen Müllverbrennungsanlagen zu Stillstandszeiten Asche- und Belagsproben gesammelt und analysiert worden.

Unter Anlagenbetrieb ist lediglich eine aufwendige Probenahme durch Probenahmesonden möglich. Dies beschränkt sich im Wesentlichen auf die Gasphase und unter Umständen auf die darin enthaltenen festen Partikeln sowie Reststoffe, welche z. B. in Form von Asche aus der Anlage ausgetragen werden. Eine Beprobung des anhaftenden Anteils und damit die für die Korrosion maßgeblich verantwortlichen Beläge kann nur während des Stillstands der Anlage erfolgen. Eine solche Beprobung ergibt daher eine Momentaufnahme über die Entwicklung der Beläge für die Dauer der zurückliegenden Monate. Die beprobten Anlagen unterscheiden sich teilweise durch ihre Bauform, Vertikal- bzw. Horizontalkessel, Hausmüll- bzw. Ersatzbrennstoffanlage sowie mit und ohne Additiveinsatz. Diese Unterschiede wirken sich zum Teil auf die Ergebnisse der Analysen aus. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse dreier Anlangen, zwei davon mit Additiveinsatz, verglichen.

Die Proben sind als ganze Beläge bzw. - je nach Beschaffenheit - als Pulver von den Rohren der Überhitzer und Verdampfer genommen worden. Davon sind kleine Mengen als Pulverproben mittels REM auf Morphologie und mittels EDX auf chemische Zusammensetzung hin untersucht worden. Die Pulverproben werden fein verteilt direkt auf Graphitklebepads aufgebracht. Aufgrund des kohlenstoffhaltigen Pads kann keine Quantifizierung des Kohlenstoffs erfolgen. Dieser wird aus allen Analysen herausgerechnet.

Zur Überprüfung des Sulfatierungsgrads in den Anlagen ist eine Betrachtung des verbleibenden Chlorgehalts in den Ablagerungen bzw. der als Asche ausgetragene Chloranteil von Bedeutung. Für den Anteil an Chloridpartikeln, welcher nicht innerhalb der Abreinigungszyklen freigesetzt

werden kann, besteht die Möglichkeit, diesen abzureinigen und dadurch dem System das Chlor zu entziehen.

3.5.2 Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS)

Bei diesem Kraftwerk handelt es sich um eine Hausmüllverbrennung. Die Anlage arbeitet ohne den Einsatz von rauchgasseitigen Additiven. Aus Fotoaufnahmen des Revisionszustands erkennt man die Ablagerungen an den Rohrpaketen. Diese sind an der Unterseite/Anströmseite der Rohre stärker ausgeprägt als auf der Oberseite/Abströmseite. Abbildung 17 zeigt den Revisionsstand von Oktober 2021, 14 Tage zuvor wurde eine Sprengreinigung durchgeführt, was einen reduzierenden Einfluss auf die Belagsdicke gehabt haben sollte.

Abbildung 17: Sicht durch Mannloch in den 3. Zug, Linie 12 GKS, 20,5m ÜH4 von unten, ÜH6 von oben, Oktober2021

Aus dem Kraftwerk konnten Ascheproben an unterschiedlichen Stellen entlang des Kessels genommen werden. Es konnten Belagsproben aus dem 1., 2., 3. sowie 4. Zug entnommen werden. Im 3. und 4. Zug aus der Mitte des Zuges, jeweils von Anström- und Abströmseite der Rohrpakete vom ersten und letzten Rohr in vertikaler Richtung. Außerdem wurden Ascheproben genommen vom Brennrost, dem Aschetrichter des 2./3. Zuges und des 4. Zuges sowie Zyklonasche, Asche aus dem Sprühtrockner und als Letztes unterhalb des Gewebefilters (Abbildung 18). Die letzten beiden Proben enthalten bereits Rauchgasreinigungsprodukte wie Kalk und Aktivkohle.

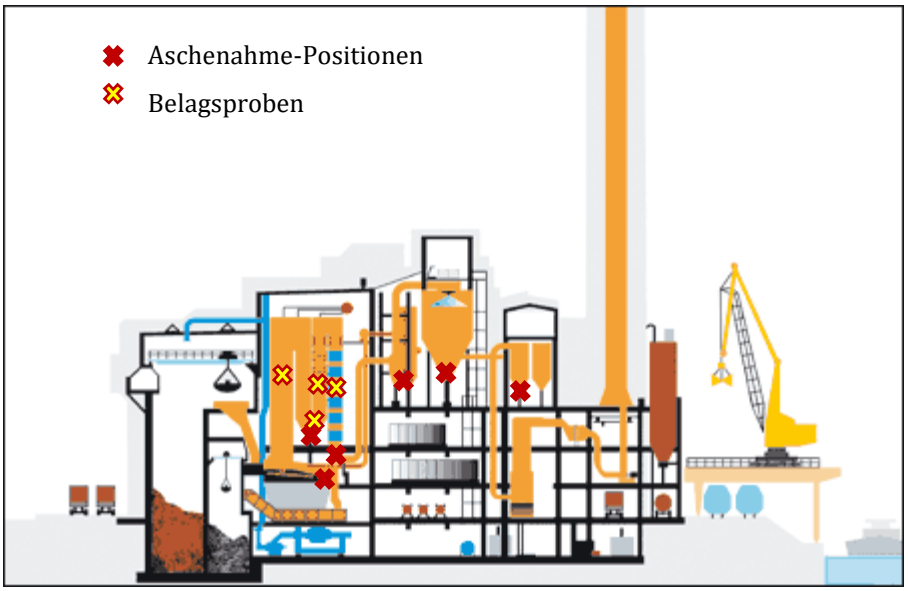


Abbildung 18: Schnitt durch das Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt, Aschenahme und Belagsproben-Positionen (im 3. und 4. Zug an weiteren Positionen) *(GKS Schweinfurt 2022)*

3.5.3 MVV Gersthofen

Mit der Anlage der MVV im Chemiepark Gersthofen ist eine Ersatzbrennstoffanlage zur Beprobung ausgewählt worden. Diese verbrennt vorwiegend vorsortierten Industrieabfälle. Eine Besonderheit ist der Einsatz von Additiven in diesem Kraftwerk. Es wird ein von MinPlus angebotenes calcium- und tonmineralhaltiges Additiv eingesetzt. Dieses wird in Pulverform an sechs Positionen von drei Seiten des Kessels in den ersten Zug, Feuerraum, auf ca. 25m Höhe des Kessels eingedüst. Laut Aussage der Anlagenbetreiber erreichen sie durch den Additiveinsatz eine Reduktion der Belagsbildung im konvektiven Teil der Anlage. Durch die Einbindung saurer Komponenten wie HCl und Schwefel aus dem Rauchgas erreichen sie eine Absenkung der entsprechenden Rohgaswerte und reduzieren damit die Menge des nötigen Natriumhydrogencarbonats in der angehängten Rauchgasreinigung. Inwieweit sich der Einsatz von Additiven auf die Chemie der Beläge auswirkt, sollen die EDX-Analysen des Belags- und Aschematerials zeigen. Für das Kraftwerk in Gersthofen sind seit Oktober 2019 zu den Stillstandszeiten an unterschiedlichen Positionen entlang der Anlage Proben entnommen worden (Abbildung 19). Mit zusätzlichen vom Kraftwerksbetreiber zur Verfügung gestellten Daten vom April, das heißt vom Betrieb noch ohne Additiveinsatz, sowie Oktober 2019, dann mit halbjährigem (unregelmäßigen) Additiveinsatz und den eigenen Analysen, kann ein zeitlicher Verlauf der Belagschemieentwicklung betrachtet werden. Die Daten April 2019 und Oktober 2019 entstammen aus von der Anlage übermittelten beauftragten RFA-Analysen (Firma Chemin), ab Oktober 2019 sind eigene EDX-Analysen aufgetragen. Im Folgende einige Anlagendaten der MVV Gersthofen:

- Feuerungswärmeleistung: 40 MW
- Elektrische Leistung: 7 MW
- Inbetriebnahme: Juli 2009
- Ersatzbrennstoffanlage, Brennstoffdurchsatz: 90.000 t/a, eine Linie
- Maximale Dampfproduktion: 44 t/h
- Additiveinsatz MinPlus: seit April 2019

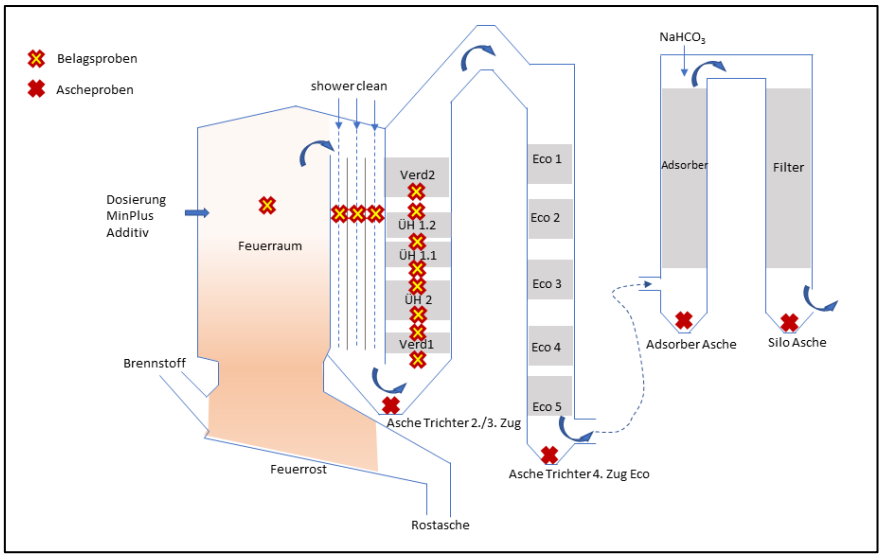


Abbildung 19: Skizze der Anlage MVV Gersthofen, Aschenahme- und Belagsproben-Positionen, (nach (Biermann and Mani 2022))

Aufgrund der reduzierten Belgasbildung kann seit kontinuierlichem Additiveinsatz auf eine Sprengreinigung (auch beim Herunterfahren des Kessels) verzichtet werden. Die verbleibenden Reinigungszyklen sind shower cleaning im 2. Zug, sowie Rußblasen im 3. Zug, beides alle 24 Stunden. Die Rauchgastemperaturen im 3. Zug liegen im Eintritt bei knapp über 600°C. Die maximale Heißdampftemperatur am Austritt des Endüberhitzers (Überhitzer 2) beträgt rund 370°C (Abbildung 20).

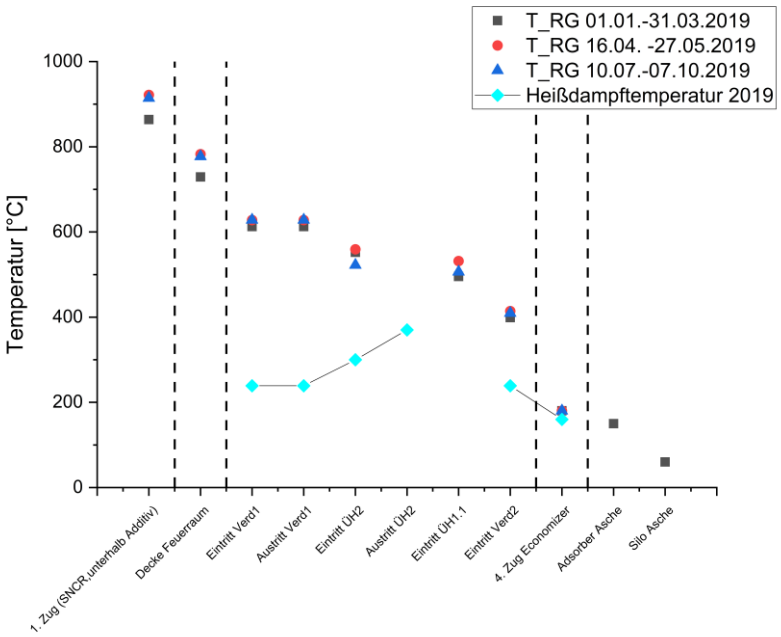


Abbildung 20: Temperaturverlauf Rohgas- und Heißdampftemperatur entlang der Anlage MVV Gersthofen, aus Anlagendaten

3.5.4 Partikelprobenahme

Um die Depositionswahrscheinlichkeit von Rauchgaspartikeln unter den Bedingungen einer MVA als Funktion der Rohrwandtemperatur und der Depositionszeit bestimmen zu können, wurden außerdem auf Silizium-Inertsubstraten mittels einer temperierten Partikelnahmesonde in den Kraftwerken Partikelproben entnommen. Hierbei wurden folgende Parameter variiert: Position der Messstelle vor und nach dem heißesten Endüberhitzer (im Vertikalzug jeweils ca. 40cm unter- und oberhalb der Rohre), Sondentemperatur von 330°C, 380°C und 430°C und somit im Bereich um die maximalen Rohrwandtemperaturen (MVV Gersthofen: max. 370°C, MHKW Rosenheim: ~ 400°C), sowie Probenposition von Abströmseite (0°), Anströmseite (180°) und Flanken (90°und 270°) (Abbildung 21).

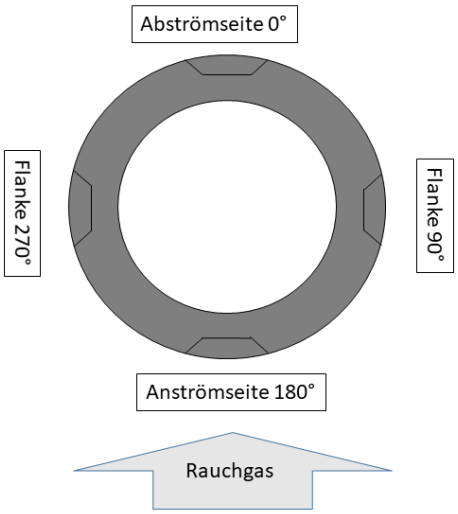


Abbildung 21: Skizze Sondenkopf mit Schwalbenschwanzfräsungen, Waferpositionen am Rohr, im Falle der Anlage MVV Gersthofen mit Rauchgas von unten

Mittels verschließbarem Hüllrohr konnte eine Abscheidung erst nach Erreichen der gewünschten Sondentemperatur erfolgen, siehe Abbildung 22. Über ein stufenweises Öffnen des Hüllrohrs konnten Proben nach Zeiten von 20, 10, 5 und 1 Sekunde entnommen werden. Es handelt sich somit um Partikelmaterial, welches eine Verweilzeit im Bereich von Sekunden im Rauchgas hatte. Somit wurde im Bereich der Rohrwandtemperaturen das tatsächlich auf den inerten Substratplättchen der Sonde abgeschiedene und anhaftende Partikelmaterial erfasst. Die Probenahme erfolgte stets 170 cm tief im Kessel. Bei einem Abstand zu den Rohren von > 40 cm und einem Freiraum zwischen den einzelnen Rohren von 118 mm (MVV Gersthofen) kann eine vollständige „Verschattung“ auf den Probenahmekopf, welcher senkrecht zu den Rohren eingebracht wurde, ausgeschlossen werden.

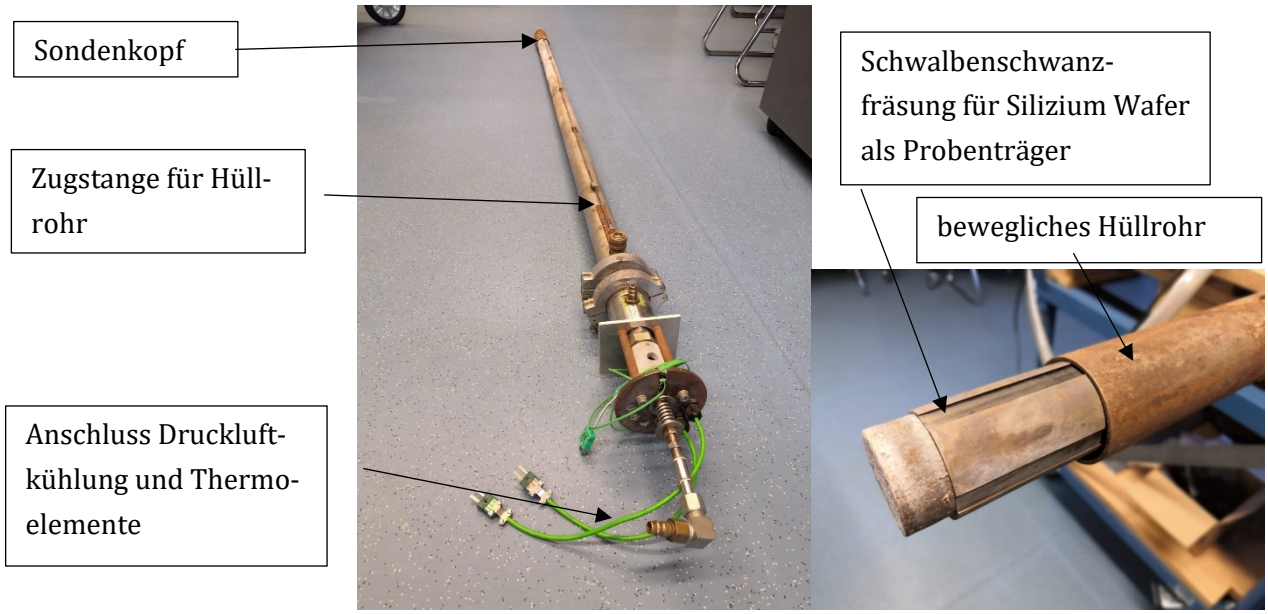


Abbildung 22: links: Druckluft-temperierte Messsonde zur Online-Partikelprobenahme; rechts: Sondenkopf mit Hüllrohr und unterschiedlichen Probenahmepositionen

Die Probenahme erfolgte an drei aufeinanderfolgenden Tagen. Die Versuchstage waren ein Tag ohne Additiveindüsung (mit > 36h vorheriger Abschaltung) sowie im Anschluss zwei Tage mit Additiveindüsung in gleicher Menge (MVV Gersthofen ~140 kg/h) (Zuschaltung am Abend vor erster Probennahme, d. h. Vorlauf >10h). Eine Abschätzung aus dem durchschnittlichen Rauchgasvolumenstrom der MVV Gersthofen von ~70.000 Nm^3/h (feucht) und der Annahme einer Partikeldichte von ca. 2 g/m^3 ergibt eine Partikelkonzentration aus der Verbrennung von 140kg/h. Die Dosiermenge des Additivs im Versuchszeitraum beträgt ebenfalls 140kg/h. Daraus ergibt sich eine Erhöhung der Gesamtpartikelfracht um den Faktor zwei durch den Einsatz des Additivs.

Abbildung 23: Blick auf die Messpositionen MVV Gersthofen während Revision (nach Abschaltung unter vorangegangener Sprengreinigung), (a) 17,5m zwischen Verdampfer 1 (unten) und Überhitzer 2 (oben) und (b) 21m zwischen Überhitzer 2 (unten) und ÜH 1.1. (oben), die Probenahmelanze wurde durch den mittig im Mannlochdeckel sitzenden Stutzen, d. h. auch mittig zwischen den Rohrpaketen 170cm tief eingebracht

Die Auswertung der Partikelanalysen erfolgt mittels REM/EDX. Hierdurch können in REM-Aufnahmen die Morphologie der einzelnen Partikel ermittelt werden. Durch EDX-Analysen kann die Partikelchemie bestimmt werden. Die Größenverteilungen der Partikel kann mittels graphischer

Partikelauszählung in AZtec-Feature durchgeführt werden. Hierzu wird die Fläche der einzelnen Partikel anhand zweier REM-Aufnahmen, einer Übersichtsaufnahme mit 100-facher Vergrößerung für eine gute Statistik der groben Partikel mit einer Auflösung bis zu Partikeln im einstelligen Mikrometerbereich sowie einer zweiten Detailaufnahme in 2000-facher Vergrößerung für die noch feineren Partikel ermittelt. Hiermit können je nach Bedeckungsgrad bis zu 60.000 Partikel detektiert werden, was eine fundierte statistische Auswertung ermöglicht. Aus der ermittelten Partikelfläche wird der äquivalente Kreisdurchmesser (engl. equivalent circular diameter ECD) bestimmt. Hierzu wird die Annahme getroffen, dass die Partikel in Kugelform vorliegen. Vor allem für die kleinen Partikel, welche die Partikelanalysen in ihrer Anzahl deutlich dominieren, kann eine Kugelform erkannt und angenommen werden. Jedoch ergibt sich vor allem bei den großen Partikeln (besonders bei den Proben mit Additiveinsatz) eine Abweichung von der perfekten Kugelform der Partikel. Gleichzeitig lässt sich keine andere einheitliche Geometrie erkennen, weshalb an der Annahme von kugelförmigen Partikeln festgehalten werden kann. Hieraus ergibt sich folglich eine gewisse Ungenauigkeit des daraus resultierenden Volumens und der Massenbestimmung vor allem für die großen Partikel. Aus dem ermittelten Partikelradius kann unter der Annahme einer Kugelform das Partikelvolumen bestimmt werden. Unter Annahme einer mittleren Partikeldichte, im vorliegenden Fall von 2,8 g/cm^3 aus älteren Belagsanalysen, kann eine Masse der deponierten Partikel abgeschätzt werden. Somit lässt sich für das tatsächlich deponierte Material eine abgeschiedene Masse pro Fläche und Zeit in [kg/m^2*s] ermitteln.

Für die Partikelprobenahme sind nach Abschätzungen des Partikelantransports aus Partikeldichte im Rauchgas und Anströmgeschwindigkeit Probenahmezeiten von kleiner 20 Sekunden gewählt worden. In diesem Zeitraum sollte folglich noch keine vollständige Bedeckung des Substratmaterials erreicht sein. Das maßgebliche Ziel war die Auswertung einzelner Partikel, hierfür ist die lediglich anteilige Bedeckung nötig. Einzelne Probenahmen von 40 Sekunden am ersten Messtag bestätigten bereits eine vollständige Substratbedeckung, weshalb die Dauer von 20, 10, 5 und 1 Sekunden gewählt worden ist. Aus diesem Grund geben die durchgeführten Analysen auch nur einen Aufschluss über die Anfangsphase der Partikelanlieferung auf einem glatten, sauberen Substratmaterial. Erfahrungen aus den Anlagen zeigen ein rasches Zusammenwachsen und Versintern des deponierten Partikelmaterials zu unterschiedlich dichten Belägen. Aus diesem Grund stellt sich eine Extrapolation der ermittelten Partikelgrößenverteilung aus den ersten Sekunden der Anlieferung hin zu langen Zeiten als schwierig heraus. Die ermittelte Partikelgrößenverteilung kann daher lediglich für das stetig neu antransportierte Material angenommen werden. Aufgrund des Zusammenwachsens des Materials ist die Annahme von reinen kubischen Partikeln mit zunehmenden Zeiten auch als Vereinfachung zu betrachten. Des Weiteren wird mit einer mittleren Dichte von 2,8 g/cm^3 für das deponierte Belagsmaterial gerechnet und eine Porosität des Belags von 40 % angenommen. All diese Parameter sind wiederum von der Partikelchemie und der Belagsmorphologie abhängig. Um die Effekte einer Deposition über längere Zeiträume zu betrachten, sind bei der Partikelprobenahme Einzelversuche von Zeitabständen in Minuten einer Deposition durchgeführt worden. Ergebnisse über Langzeiteffekte auf die Belagsmorphologie sollen durch die Analysen von Belagsmaterial bei Anlagenrevision berücksichtigt werden.

4 Ergebnisse

Die Auswertung der Versuchsergebnisse gliedert sich in die aus Laborversuchen gewonnenen Daten zur Sulfatierungskinetik, zum einen für reine Chloride und außerdem für die Zugabe unterschiedlicher Reaktionszusätze. Anschließend folgen die Experimente zur Partikelabscheidung und -sulfatierung mittels Zerstäuber-Aufbau. Weitere Laborexperimente umfassen die Cl_2-Erzeugung, den -Auffang und den anschließenden -Nachweis. Außerdem erfolgt die Auswertung der Proben aus den Anlagenmessungen. Hier werden die Belags- und Ascheanalysen aus insgesamt vier Anlagen (davon drei mit Additiveinsatz) vergleichend gegenübergestellt. Des Weiteren folgen die Ergebnisse aus den Partikelmessserien, welche in zwei Anlagen, jeweils mit Additiveinsatz, durchgeführt worden sind.

4.1 Laborexperimente mit reinen Chloriden

4.1.1 Einfluss der Temperatur auf Sulfatierung und Korrosion

In den 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 24 dargestellten Verläufe. Für die Umsatzrate erhält man eine Erhöhung des Wertes um eine Größenordnung von $1 * 10^{-4}$ mol/bar*s*m^2 bei 400°C auf über $1 * 10^{-3}$ mol/bar*s*m^2 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.

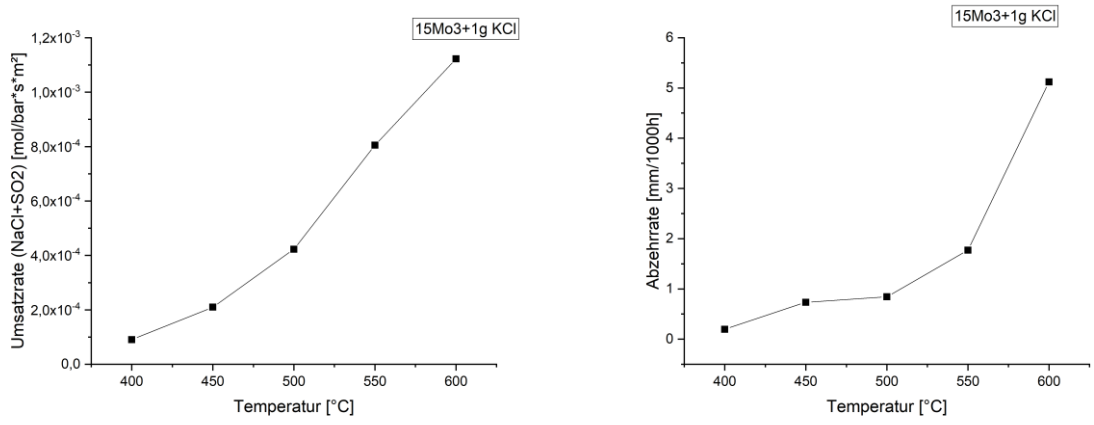


Abbildung 24: Temperaturreihe für die Umsatzrate (a) und Abzehrung (b) von 15Mo3 mit 1g KCl unter voller Atmosphäre

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

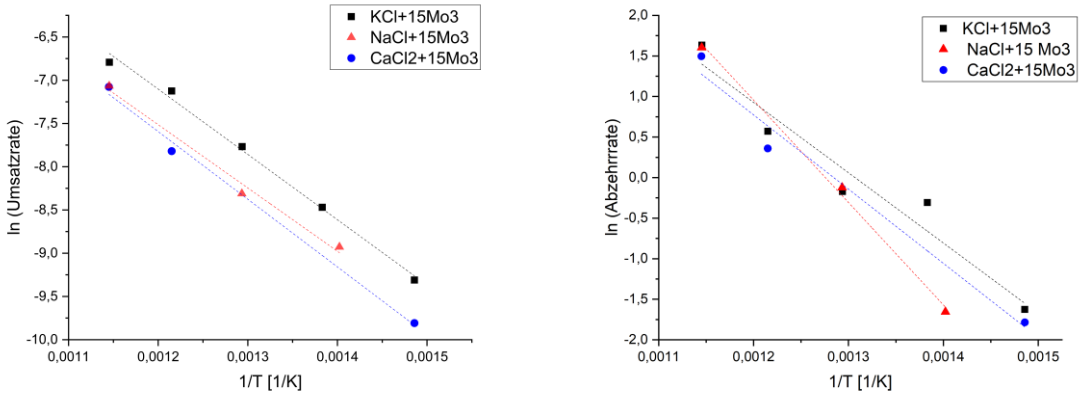


Abbildung 25: Arrheniusauftragung für die Umsatzrate (a) und Abzehrung (b) von 15Mo3 mit 1g KCl unter voller Atmosphäre

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

Tabelle 10: Aktivierungsenergien sowie k_0-Werte der Sulfatierungs- und Korrosionsreaktion für 15 Mo3 Stahl+Chlorid aus den Fitdaten der Arrheniusauftragung

	Steigung Fit	±	Schnitt-punkt Y-Achse	±	E_A [kJ/mol]	±	k_0 [mol/bar*s*m^2]	±
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+$CaCl_2$	-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+$CaCl_2$	-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 (Tabelle 1) und aus dieser Arbeitsgruppe vergleichbar (Ott 2017). Hier gezeigt ist die Reaktion von Stahl zusammen mit den Salzen KCl, NaCl, $CaCl_2$. Die Aktivierungsenergien lie-

fern 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 Anklopffrequenz der Reaktion k_0 ergeben sich für die Sulfatierungsreaktion als auch die Abzehrung jeweils Werte der gleichen Größenordnung.

Mit Hilfe der Aktivierungsenergien und Anklopffrequenzen 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 mol/bar*s*m^2. Hieraus kann für einen bekannten SO_2-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=0,001mol/bar*s*m^2 (600°C) und einem angenommenen Partialdruck SO_2 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_2-Gehalt) auf Sulfatierung und Korrosion untersucht.

4.1.2 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.

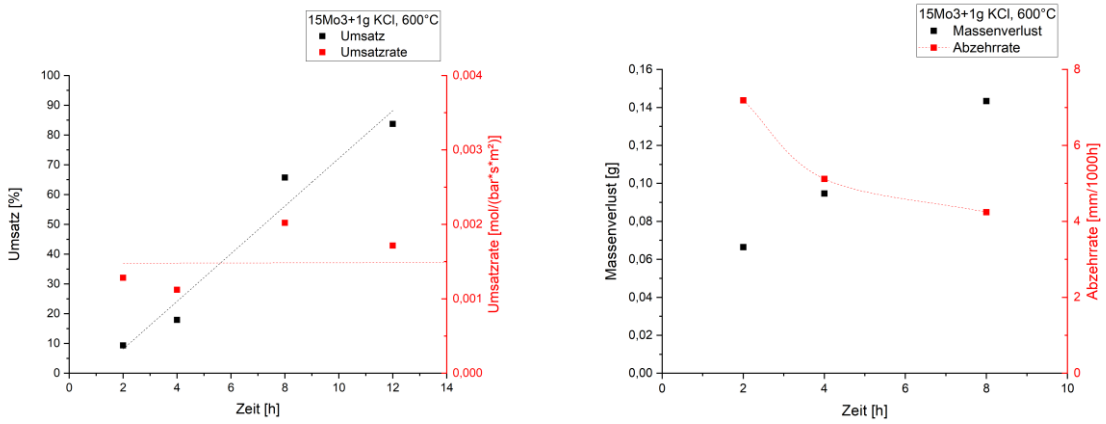


Abbildung 26: Zeitreihen für (a) den Umsatz des Salzes (in Prozent und als Umsatzrate [mol/(bar*s*m^2)]) und (b) die Abzehrung des Stahls (Massenverlust in Gramm und Abzehrrate in [mm/1000h]) für 15Mo3 mit 1g KCl unter [N_2, O_2, H_2O und SO_2]

Für den mittels ionenselektiver Elektrode bestimmten Umsatz des 1g 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*s*m^2 (Abbildung 26 (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 Abzehrrate in mm/1000h in Abbildung 26 (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.

Die zeitliche Linearität der Sulfatierung eines Umsatzes von wenigen Prozent bis hin zu fast vollständigem Umsatz der Salzpartikel lässt die Folgerung zu, dass auch für die Partikelgröße des Salzes eine weitgehend lineare Reaktionskinetik zu erwarten ist. In REM-Untersuchungen wird eine Schritt für Schritt Sulfatierung in einzelnen „Schalen“ zu immer kleineren Partikeln beobachtet, es erfolgt also eine schrittweise Schrumpfung der Partikel.

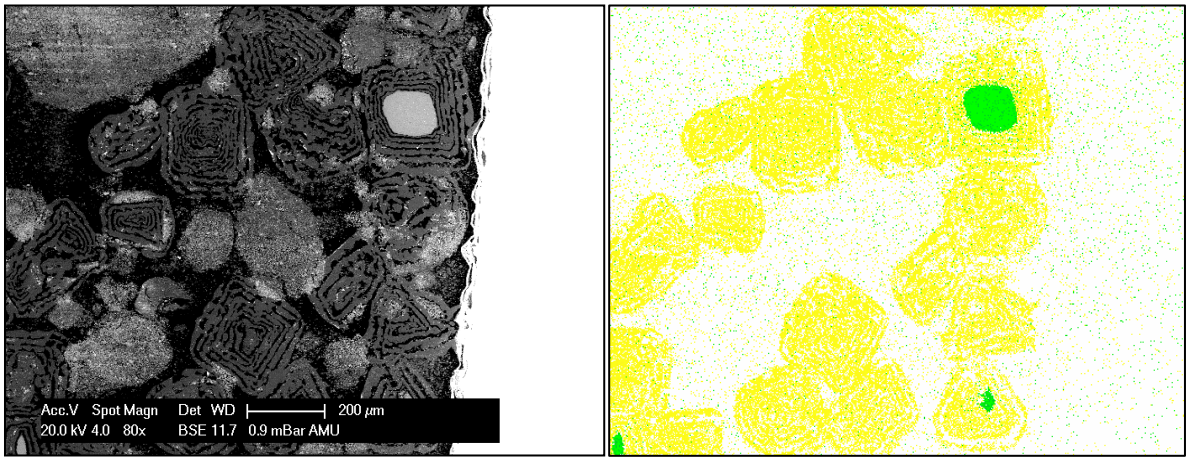


Abbildung 27: (a) stufenweise Sulfatierung kubischer NaCl-Partikel zu Sulfaten, (b) EDX-Mapping mit Schwefel (gelb) und Chlor (grün) *(Ott 2017)*

Die Linearität der Sulfatierungsreaktion von der Partikelgröße wird durch Variation der NaCl-Korngröße in einzelnen Experimenten überprüft.

Tabelle 11: Chloridumsatz und -rate für NaCl unterschiedlicher Partikelgrößen, 15Mo3+NaCl [N_2, O_2, H_2O, SO_2], 600°C, 4h

Kantenlänge NaCl-Partikel	Chloridumsatz [%] in 4h	Umsatzrate [mol/(bar*s*m^2)]
160µm-200µm	5,54±1,55 (6 Experimente)	$7{,}2 * 10^{-4}$
80µm-100µm	18,12	$1{,}0 * 10^{-3}$

Eine Halbierung der Partikelkantenlänge bedingt eine Vervierfachung deren Oberfläche. Die Experimente aus Tabelle 11 zeigen daher einen in etwa vierfachen Umsatz. Die Umsatzrate bleibt bei einer Reduktion der Partikelgröße um die Hälfte jedoch in einer vergleichbaren Größenordnung. Interessant ist vor allem, wie sich die Sulfatierungskinetik für noch viel kleinere Partikel verhält. In Kapitel 4.4.4 wird für die Umsatzrate von Partikeln im kleinen einstelligen Mikrometerbereich eine ebenfalls vergleichbare Größenordnung bestimmt.

4.1.3 Einfluss des SO_2-Partialdrucks auf Sulfatierung und Korrosion

Der SO_2-Partialdruck im Reaktionsgas ist eine Kenngröße, welche sich ebenfalls auf die Kinetik der Reaktionen auswirkt. Eine Erhöhung des SO_2-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 28 zeigt die Umsatzbestimmung anhand von Cl^--Ionen im Waschwasser mittels ionenselektiver Elektrode sowie den gravimetrisch bestimmten Sulfatanteil des Reaktionsprodukts mittels $BaCl_2$-Fällungsreaktion. Die Werte der ISE liegen hierbei etwas über denen der Fällung. Für die ISE-Messwerte erfolgen Fehlerkorrekturen (siehe Kapitel 3.4.1). Aufgrund einer Alterung der ISE könnte eine Überkorrektur der Messwerte die Abweichungen erklären. Auch durch anteilig freigesetztes Cl_2, welches in den Waschflaschen gemeinsam mit SO_2 zu zusätzlichem Cl^- 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^--Nachweis ergeben würde, nicht nachgewiesen werden. Hierfür müsste mehr Fällungsprodukt als Cl^- gemessen werden. Möglicherweise sind diese Chlormengen viel zu gering.

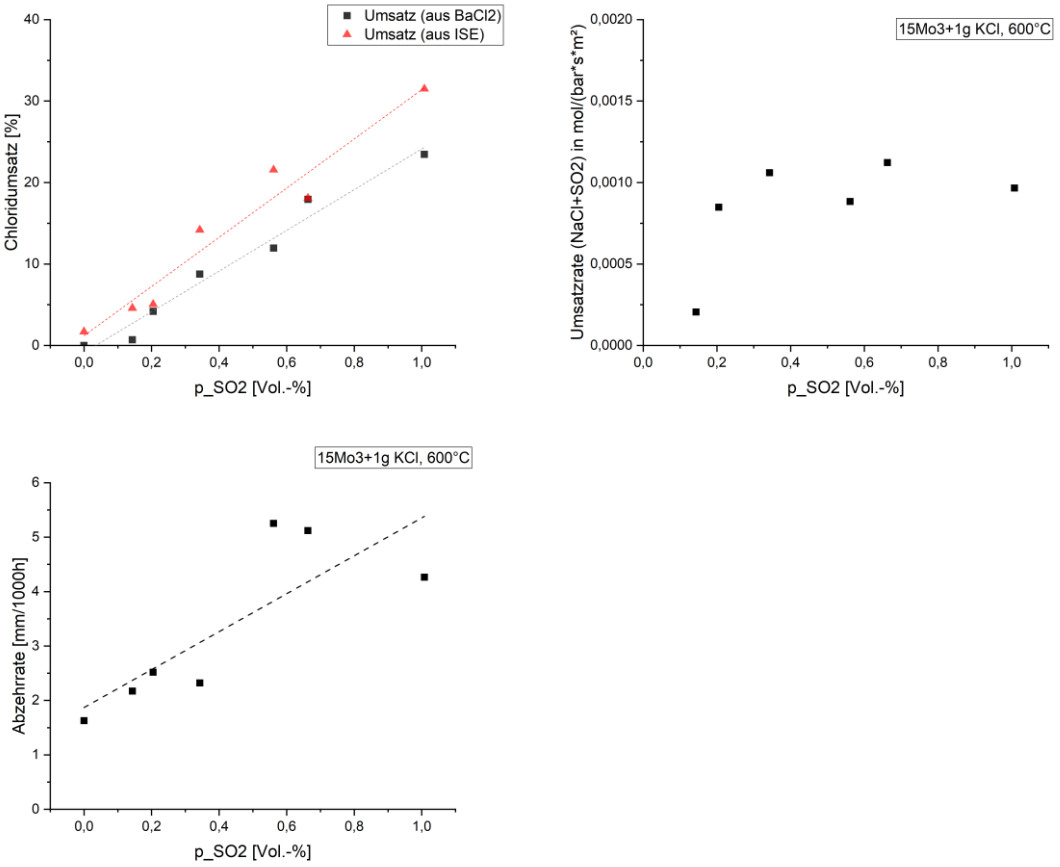


Abbildung 28: Variation des SO_2-Partialdrucks für den Umsatz des Salzes in Prozent (a), die Umsatzrate von 15Mo3 mit 1g KCl unter voller Atmosphäre (b) und die Abzehrrate des Stahls (c)

Für die Abzehrung ergibt sich ein Anstieg des Massenverlustes bedingt durch eine erhöhte Chlorfreisetzung bei gesteigertem Partialdruck SO_2. 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*s*m^2. 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_2- 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.

4.2 Laborexperimente mit Chloriden und Eisenoxid in wasserhaltiger und wasserfreier Atmosphäre

Der Zustand als reine Chloridpartikel auf dem Stahlwerkstoff entspricht allerdings nicht den Gegebenheiten, wie sie in den Anlagen auftreten. Hier findet man Beläge, welche neben den Chloriden eine Vielzahl weiterer chemischer Komponenten enthalten, einen Großteil stellen dabei neben Sulfaten auch Metalloxide dar. Eine besondere Rolle spielt hierbei das Eisenoxid, welches zum einen durch Partikel aus der Verbrennung, aber vor allem auch als Reaktionsprodukt des Korrosionsangriffs in den Belägen auftritt. Eisenoxid ist neben weiteren Metalloxiden ein wirksamer Katalysator für die Umwandlung von SO_2 zu SO_3 (Dunn, Stenger, and Wachs 1999). Letzteres führt zu einer erheblichen Beschleunigung der Sulfatierungsreaktion, siehe Kapitel 2.1.6.4 und folgende. In den Laborexperimenten ergibt die Zugabe von Eisenoxid eine starke Zunahme des Umwandlungsgrad des Chlorids. Während ohne Eisenoxidzusatz bei 600°C in vier Stunden Umsätze von rund 5 % erreicht werden, ergeben sich bei Experimenten von Stahl mit 1 g Salz und 1 g Eisenoxid Umsätze bis über 90 % unter ansonsten gleichen Bedingungen. Die Umsatzrate steigt entsprechend um rund eine Größenordnung an von Werten um 0,001 auf 0,01 mol/bar*s*m^2 bei 600°C. Diese Experimente erfolgten für unterschiedliche Temperaturen. Ebenfalls wurde die Gasatmosphäre variiert. Die Experimente sind sowohl in wasserhaltiger Atmosphäre und außerdem auch in wasserfreier Atmosphäre durchgeführt worden. Die Sulfatierungsrate ergibt sowohl bei den Experimenten ohne Zusatz als auch bei den Experimenten mit Eisenoxid für die wasserhaltige Atmosphäre vergleichbare Werte wie in wasserfreier Atmosphäre. Es zeigt sich jedoch der temperaturbedingte starke Anstieg der Sulfatierungsrate um fast eine Größenordnung von 440°C auf 600°C. Außerdem liegen die Werte der Experimente mit Eisenoxidzusatz viel höher als die des reinen Salzes.

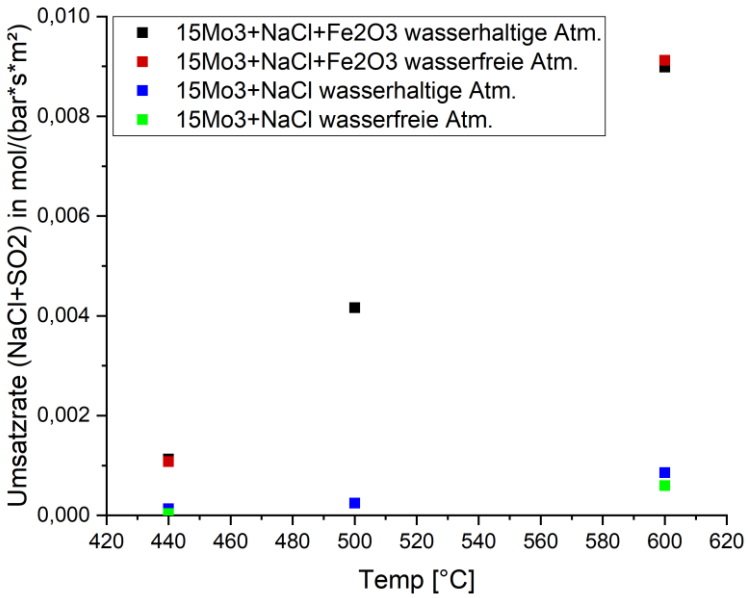


Abbildung 29: Sulfatierungsrate der Experimente von Stahl mit NaCl ohne und mit Eisenoxidzusatz, in wasserhaltiger und wasserfreier Atmosphäre, in Abhängigkeit von der Temperatur

Während die Variation der Gasatmosphäre (mit und ohne Wassergehalt) auf die Sulfatierungsreaktion offensichtlich keinen nennenswerten Einfluss hat (Abbildung 29), ergibt sich ein deutlicher Einfluss auf die ermittelte Eisenabzehrung (Abbildung 30). Hier zeigt sich, dass in wasserfreier Atmosphäre, in welcher Cl_2 als freigesetzte Chlorspezies zu erwarten ist, der Korrosionsangriff deutlich erhöht ist gegenüber den Versuchen in wasserhaltiger Atmosphäre, in welcher vermehrt HCl entsteht.

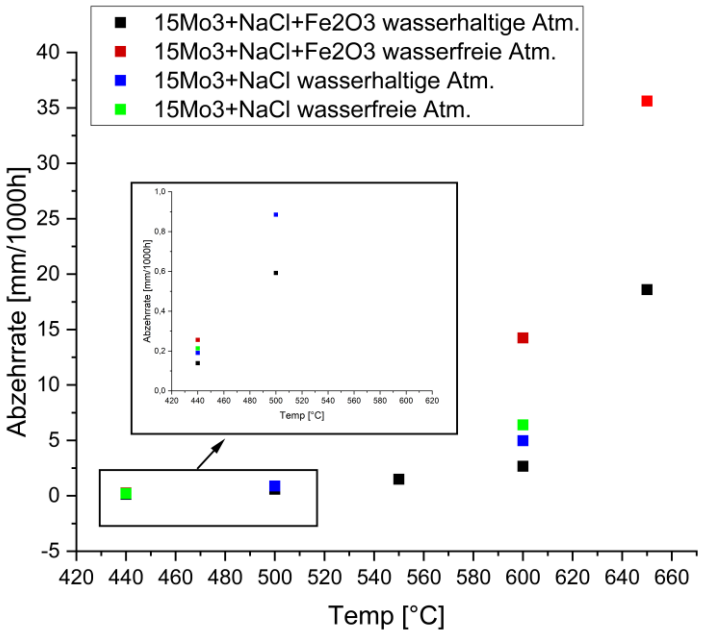


Abbildung 30: Metallabzehrung der Experimente von Stahl mit NaCl ohne und mit Eisenoxidzusatz, in wasserhaltiger und wasserfreier Atmosphäre, in Abhängigkeit von der Temperatur (rechts: Detailansicht der niedrigen Temperaturen)

Auch für die niedrigen Temperaturen um 440°C liegen die bestimmten Abzehrungswerte der wasserfreien Experimente (in grün und rot) über denen der vollen Gasatmosphäre. Dieser Effekt ist bei hohen Temperaturen um 600°C nochmals deutlich stärker ausgeprägt. Dies hängt mit dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Effekt des starken Anstiegs der Abzehrrate mit zunehmender Temperatur zusammen. In den Auftragungen aus Abbildung 30 lässt sich bereits erkennen, dass die Abzehrungswerte der Versuche von Stahl mit Salz und Eisenoxid in wasserhaltiger Atmosphäre stets die niedrigsten Werte ergeben. Dieser Effekt des offensichtlichen Einflusses von Eisenoxid auf die Reduktion der Abzehrung soll durch eine Variation der Menge des Reaktionszusatzes an Fe_2O_3 untersucht werden. Für die Sulfatierungsreaktion zeigt sich ein linearer Anstieg der Umsatzrate mit steigendem Eisenoxidzusatz. Es ergibt sich eine lineare Zunahme der Sulfatierungsrate im Bereich des Zusatzes von Massenanteilen Fe_2O_3 von 0 bis 0,5 zum Natriumchlorid von Werten um etwa 0,001 mol/bar*s*m^2 auf bis über 0,01 mol/bar*s*m^2 für die Experimente bei 600°C. Durch den Zusatz von Eisenoxid und den dadurch bedingten katalytischen Einfluss auf die Reaktion von SO_2 zu SO_3 wird eine Beschleunigung der Umsatzrate um eine Größenordnung erreicht. Aus diesem Grund ist in der Realität, d. h. in Anlagen mit komplexem chemischen Belagsaufbau, mit einer gegenüber den reinen Salzen deutlich erhöhten Umsatzrate zu rechnen. Dieser

beobachtete Verlauf ergibt sich sowohl für die Versuche mit wasserhaltiger als auch für die wasserfreien Experimente in gleichem Maße.

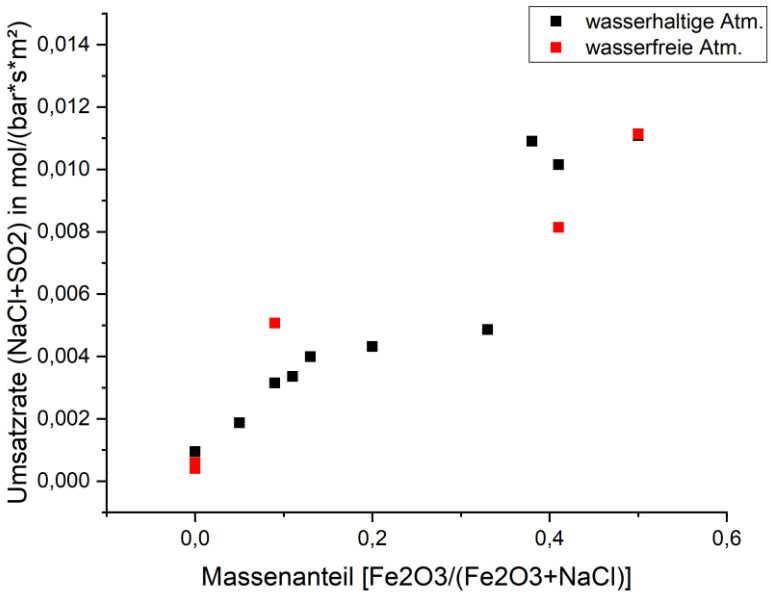


Abbildung 31: Umsatzrate bei Variation des Massenanteils an Eisenoxid als Reaktionszusatz, Stahl+NaCl, 600°C

Ein deutlich verändertes Bild ergibt sich für die Werte der Abzehrung. Auch bei einer Variation des Eisenoxidanteils liegt die ermittelte Eisenabzehrung für die Experimente in wasserfreier Versuchsatmosphäre deutlich oberhalb der Experimente mit voller Atmosphäre. Bei letzterer zeigt sich außerdem, dass die Abzehrung zuerst noch ansteigt, bis sie bei einem Massenanteil von etwa 0,1 Fe_2O_3 am Gemisch NaCl+ Fe_2O_3 ein Maximum hat und dann wiederum abfällt. Dieser Verlauf ist nicht unmittelbar zu erklären. Ein möglicher Grund könnte ein Einfluss des Eisenoxids auf die Verschiebung im Gleichgewicht hin zur bevorzugten Freisetzung von Cl_2 anstelle von HCl sein, was einen erhöhten Angriff erklären könnte. Möglicherweise führt auch eine sehr rasche Freisetzung des Chlors zu einer geringeren Korrosion als eine langsamere Freisetzung. Eine simple sterische Abschirmung der Chloride durch gesteigerte Anteile an Zusatz könnte den zuerst beobachteten Anstieg nicht erklären, außer es ist ein Zusammenspiel zwischen gesteigerter Chlorfreisetzung und gleichzeitiger „Verdünnung“ des anliegenden Chlorids.

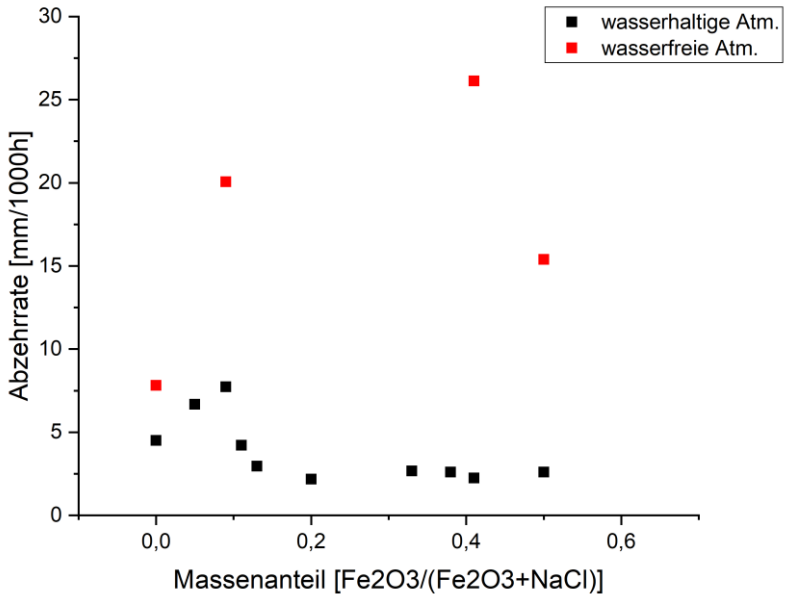


Abbildung 32: Abzehrrate bei Variation des Massenanteils an Eisenoxid als Reaktionszusatz, Stahl+NaCl, 600°C

Betrachtet man die Ergebnisse der Variation des Eisenoxidzusatzes, so zeigt sich, dass eine Steigerung der Umsatzrate nicht zwangsläufig mit einem Anstieg des Korrosionsangriffs einhergeht. Während die Sulfatierungsrate im Verlauf der Versuchsreihe um mehr als eine Größenordnung zunimmt, erfährt die Abzehrung zu Beginn ebenfalls noch einen Anstieg, bevor sie dann wieder abnimmt. Weitaus ausgeprägter sind die Effekte zwischen wasserfreier und voller Atmosphäre. Dies könnte ein weiteres Indiz dafür sein, dass nicht allein die freigesetzte Chlormenge, aber vor allem die freigesetzte Chlorspezies, d. h. bevorzugt Cl_2 gegenüber HCl zu den Unterschieden in der Abzehrung führen könnte. Diese Beobachtungen bergen die Notwendigkeit, dass einer Unterscheidbarkeit der freigesetzten Chlorspezies als Cl_2 oder HCl ein besonders hoher Stellenwert zukommt. Dies soll im Kapitel 4.6 näher betrachtet werden.

4.3 Laborexperimente mit Anlagenbelägen und Oxid-Sulfatgemischen

Bereits aus den Laborexperimenten mit Eisenoxid zeigt sich ein merklicher Einfluss durch Reaktionszusätze auf die Sulfatierungsreaktion sowie das Korrosionsgeschehen. In Anlagenbelägen findet man noch weitaus komplexere chemische Zusammensetzungen. Aus diesem Grund muss zum einen mit weiteren auf die Umwandlung von SO_2 zu SO_3 katalytisch wirkenden Substanzen, gerechnet werden. Zum anderen kann es bei den in diesen Bereichen herrschenden Temperaturen zu weiteren Reaktionen zwischen den unterschiedlichen Substanzen kommen. In den Anlagen lässt sich zum Teil ein Zusammensintern von stetig angeliefertem Belagsmaterial zu dichten Belagsbärten feststellen. Das Verbacken der Beläge könnte durch das Ausbilden von niedrig schmelzenden Eutektika auftreten. Die als Erdalkali- oder Alkalichloride angelieferten Partikel reagieren im Belag zu den entsprechenden Sulfaten. Für reine Alkalichloride liegen die Schmelztemperaturen bei über 770°C, für die Alkalisulfate noch höher (Na_2SO_4: 888°C, K_2SO_4: 1069°C) (Barin 1995).

Eine Mischung beider Substanzen kann niedrig-schmelzende Eutektika bilden, welche je nach Zusammensetzung bereits unterhalb von 500°C auftreten können. Dies liegt bereits im Bereich der dort herrschenden Rauchgastemperaturen.

Das Ausbilden der eutektischen Schmelzen zeigt sich in den Laborexperimenten, in welchen Stahl mit Salz-Proben zusätzlich mit Belägen (entnommen aus dem Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt Zug (= GKS-Belag) von den Endüberhitzerrohren aus dem 3.) aus dem Kraftwerk vermischt werden. Während nach Versuchsdurchführung das verbleibende Chlorid-Sulfatgemisch relativ locker auf den Stahlproben aufliegt, zeigt sich bei der rechten Probe mit zusätzlichem Anlagenbelag optisch bereits das starke Zusammensintern des Belags (Abbildung 33). Es scheint zumindest schmelzflüssige Anteile gegeben zu haben.

Abbildung 33: Laborexperimente der Aufbauten: Stahlprobe + 1gNaCl (links) und Stahlprobe+1gNaCl+1g Anlagenbelag (rechts) nach Versuchsdurchführung bei 600°C, 4h, volle Atmosphäre

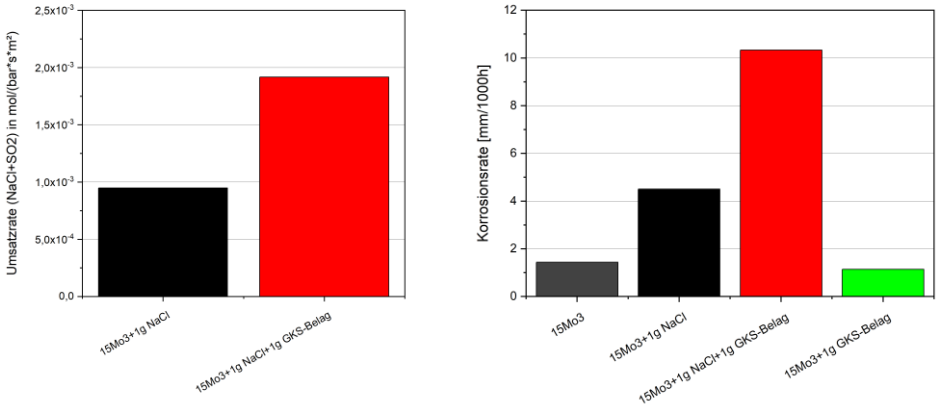


Abbildung 34: Laborexperimente Stahl+1g NaCl mit Anlagenbelag, Sulfatierungsrate (a) und Korrosionsrate (b) bei 600°C, 4 Stunden, Atmosphäre [N_2, O_2, H_2O, SO_2]

Die Zugabe von Anlagenbelag ergibt, bedingt durch die katalytische Wirkung, einen Anstieg in der Umsatzrate um mehr als den Faktor zwei (Abbildung 34 (a)). Für die Abzehrung ist als Erstes die Grundkorrosion des reinen Stahls in der Versuchsatmosphäre aufgetragen. Diese liegt bei 600°C und vier Stunden Versuchszeit bei 1,44 mm/1000h. Durch die Zugabe von Salz ergibt sich eine Steigerung der Abzehrung auf über 5 mm/1000h. Beim Zusatz des Anlagenbelags ergibt sich ebenfalls eine Verdopplung der Abzehrung (Abbildung 34 (b)). Dies resultiert offensichtlich aus

einer Reaktion des Anlagenbelags mit dem hinzugefügten NaCl. Zum einen ist die freigesetze Chlormenge erhöht, zum anderen wird das zusammensintern/-schmelzen des Belags beobachtet, was die deutlich erhöhte Korrosion erklären kann. Der reine (abreagierte) Anlagenbelag ist hingegen kaum korrosiv, was wiederum eine Reaktion von durchreagiertem Belag und neuem Chlorid bestätigt.

Um den beobachteten Effekt aus katalytischer Umsatzsteigerung (durch oxidische Bestanteile) und gleichzeitiger Einflussnahme auf Schmelzpunkte (niedrige Eutektika zwischen Chlorid und Sulfat) im Belagssystem untersuchen zu können, wird in einer Vielzahl von Laborergebnissen ausgehend von der ermittelten chemischen Zusammensetzung des Anlagenbelags schrittweise ein synthetischer Belag zusammengemischt. Hierfür werden nach Experimenten zur Reaktivität des GKS-Belags zum einen oxidische Zusätz für die Umsatzsteigerung (Abbildung 35) und zum anderen Sulfatgemische zur Schmelzpunktreaktion (Abbildung 36) auf Stahl mit NaCl getrennt beigemischt.

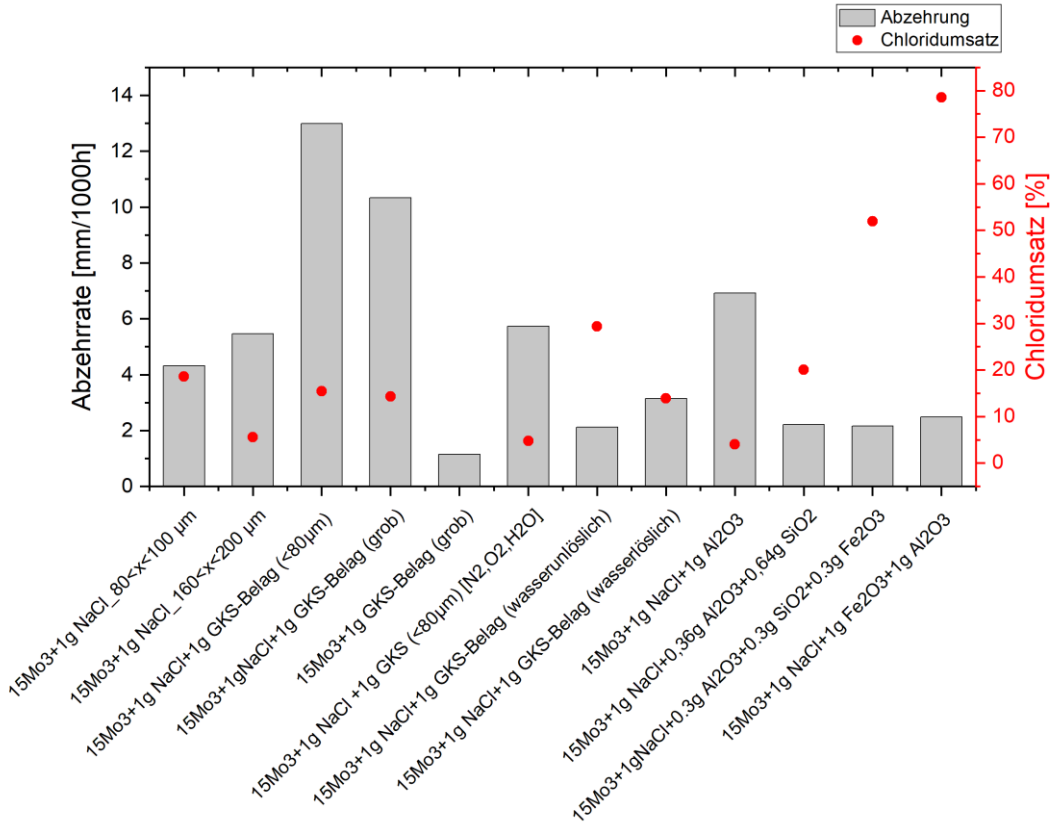


Abbildung 35: Laborexperimente: Stahl+NaCl mit Zusätzen von GKS-Belag und unterschiedlichen Oxiden, Umsatz in [%] (rot) und Korrosion [mm/1000h] (grau) bei 600°C, 4 Stunden, [N_2, O_2, H_2O, SO_2]

Die Experimente in Abbildung 35 zeigen für das reine Chlorid auf dem Stahl einen Korrosionsangriff von etwa 5 mm/1000h bei den Versuchsbedingungen 600°C, vier Stunden in voller Atmosphäre. Für die unterschiedliche Partikelgröße des NaCl ergibt sich hin zu gröberen Partikeln eine Reduktion des Chloridumsatzes. Eine Verdopplung des Radius führt aufgrund einer Oberflächenreduktion um Faktor vier zu einer Viertelung des Umsatzes. Dies bestätigt die Abhängigkeit der

Umsatzrate von der Partikelgröße, wie in Kapitel 4.1.2 gezeigt. Für die weiteren Experimente sind immer NaCl mit der Korngröße von 160-200 µm verwendet worden. Gegenüber des Umsatzes des groben NaCl ergibt sich durch Zugabe von GKS-Belag in grober und kleiner 80 µm gesiebter Form eine Steigerung des Umsatzes verbunden mit einer deutlichen Steigerung der Korrosion. Wie bereits in Abbildung 34 gezeigt, ist der reine GKS-Belag nicht korrosiv. Das Experiment mit NaCl und GKS- Belag in einer Versuchsatmosphäre ohne SO_2 ([N_2, O_2, H_2O]) zeigt eine vergleichbar hohe Abzehrung, wie sie für reines Salz nur unter Chlorfreisetzung durch Sulfatierung erreicht wird. Durch das bloße vermischen von NaCl mit GKS-Belag ergibt sich bereits eine mäßig hohe Korrosion, wohl bedingt durch das (anteilige) Aufschmelzen des Gemisches durch Bildung niedrigschmelzender Eutektika. Ein Auftrennen des Belags in wasserunlösliche und wasserlösliche Bestandteile durch Lösen des Belags in H_2O, Abfiltrieren und Trocknen bzw. Eindampfen lässt Experimente mit den getrennten Fraktionen des Belags zu. Die wasserunlöslichen Bestandteile wie Oxide und zum Teil auch Calciumsulfat (da schwer wasserlöslich) führen zu einer katalytischen Umsatzsteigerung, bei geringer Korrosion. Die wasserlöslichen Bestanteile (im Wesentlichen Alkalisulfate) haben keinen merklichen Einfluss auf den Umsatz, ergeben jedoch eine gewisse Erhöhung der Abzehrung, wohl bedingt durch die Bildung eutektischer Schmelzen. In weiteren Experimenten wird der reine Einfluss oxydischer Bestanteile zum System Stahl mit NaCl untersucht. Aluminiumoxid wirkt inert und zeigt gegenüber reinem NaCl keinen Einfluss auf den Umsatz. Die Korrosion ist vergleichbar hoch, die geringe Erhöhung könnte durch ein Rückhalten von freigesetztem Chlor in der Belagsschicht erklärt werden. Bei Zugabe von SiO_2 beobachtet man eine gewisse Steigerung des Umsatzes bei einer Reduktion des Korrosionsangriffs. Dies wird auch in nachfolgenden Experimenten in Abbildung 49 beobachtet. Bei Zugabe von Eisenoxid ergibt sich eine merkliche Steigerung des Chloridumsatzes, bedingt durch die katalytische Wirkung des Fe_2O_3 auf die Sulfatierungsreaktion. Dies korreliert jedoch nicht mit einer gesteigerten Korrosion. Diese ist bei Zugabe der oxydischen Bestandteile sogar erniedrigt. Diese Ergebnisse decken sich mit den Experimenten aus Abbildung 31 und Abbildung 32.

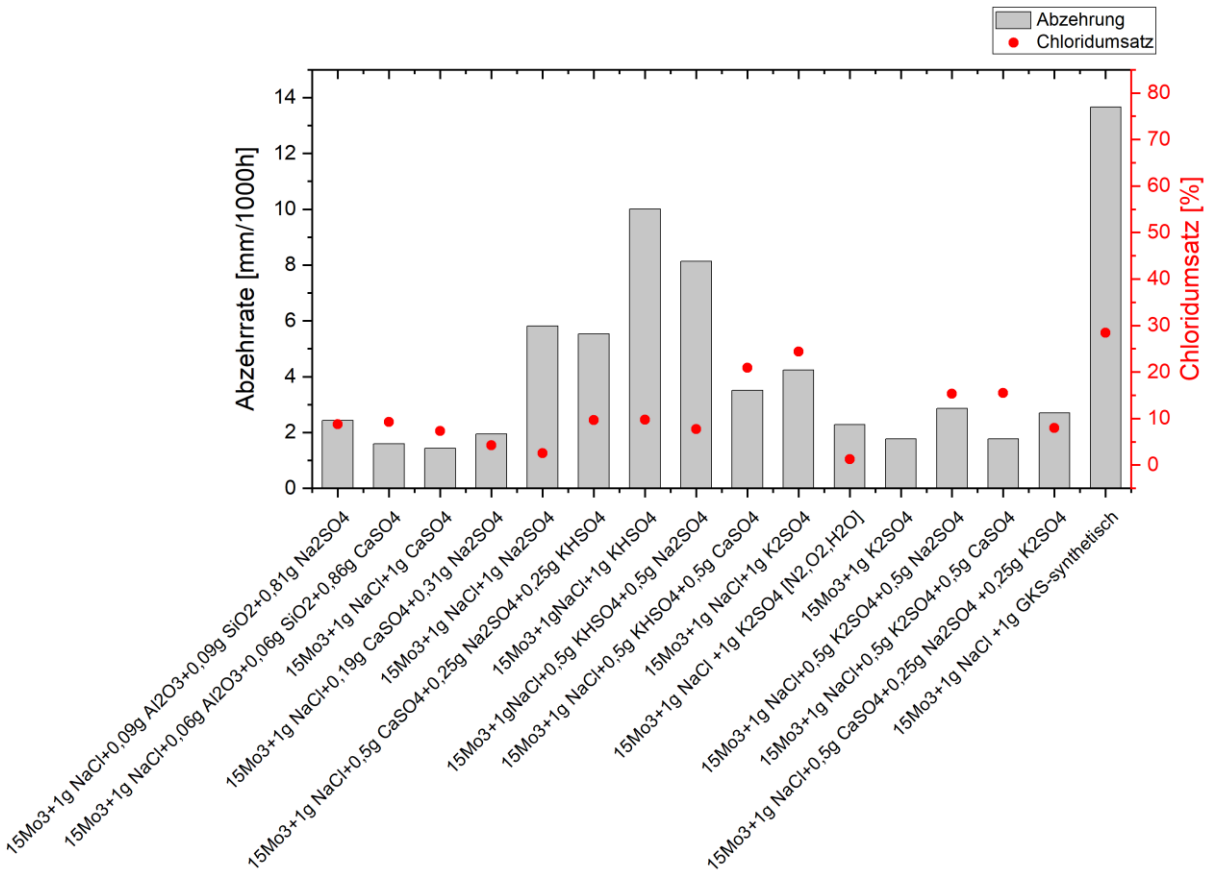


Abbildung 36: Laborexperimente: Stahl+NaCl mit Zusätzen unterschiedlicher Sulfat-(Oxid)-Gemische, Umsatz in [%] (rot) und Korrosion [mm/1000h] (grau) bei 600°C, 4 Stunden, [N_2, O_2, H_2O, SO_2]

In weiteren Experimenten in Abbildung 36 werden zum NaCl auf Stahl unterschiedliche Gemische von Sulfaten zum Teil noch mit Oxiden gegeben. Dabei ergeben sich einheitlich nur geringe Einflüsse der sulfatischen Zusätze auf den Chloridumsatz. Eine deutliche Erhöhung wie bei Zugabe von Eisenoxid ist nicht zu beobachten. Die Korrosion in den binären Verbindungen aus Chlorid und Sulfat liegt meist bei niedrigen Werten. Es kommt bei den gewählten 600°C noch nicht zum Ausbilden von schmelzflüssigen Phasen. Für die Experimente mit Gemischen von Chlorid und verschiedenen Sulfaten werden höhere Abzehrungen beobachtet. Die Zugabe von $KHSO_4$ führt zu den höchsten Korrosionsraten. Bei diesen Experimenten wird ein vollständiges Aufschmelzen des Reaktionszusatzes beobachtet, was die höchste Abzehrung erklären kann. Reine Sulfate (hier K_2SO_4) zeigen keine hohe Korrosivität. Eine abschließende Vermischung von oxydischen und sulfatischen Bestandteilen zu einem synthetischen Anlagenbelag (GKS-synthetisch) führt zu den höchsten Umsatzwerten verbunden mit einer deutlich gesteigerten Korrosionsraten. Nur bei dieser Belagszusammenstellung werden vergleichbare Umsätze und vor allem Korrosionswerte wie bei der Zugabe des GKS-Anlagenbelags zum NaCl beobachtet

Die Experimente aus Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigen die Effekte einer Umsatzsteigerung der Sulfatierungsreaktion durch die Oxidbeimengung (am höchsten für die Experimente mit Eisenoxid) sowie eine erhöhte Korrosion im Falle von einigen Chlorid-Sulfatgemischen. Jedoch wird nur im Fall einer Hinzugabe sowohl der Oxide als auch der Sulfate ein vergleichbar hoher Eisenabtrag wie im Fall des Experiments von Anlagenbelag mit Chlorid erreicht (GKS-synthetisch:

Abbildung 36, Stahl+NaCl+GKS-Belag: Abbildung 35). Somit scheint es im Bezug auf die Korrosion ein sich verschlimmerndes Zusammenspiel der beiden Effekte, katalytische Umsatzsteigerung und niedrigschmelzende Eutektika, zu geben.

Die in Verbindung mit einer gesteigerten Temperatur erhöhte Umsatzrate tritt auch bei Experimenten von Stahl mit Salz-Sulfatgemisch auf. Bei der in Abbildung 37 gezeigten Temperaturreihe zeigt sich ein erhöhter Massenverlust mit steigender Temperatur. Die sprunghafte Erhöhung bei 550°C ist möglicherweise auf die Bildung von schmelzflüssigen Phasen zurückzuführen. Oberhalb 550°C erhöht sich dieser nicht weiter. Bedingt durch das Aufschmelzen des (sich bildenden) Chlorid-Sulfatgemisches kann bei erhöhten Temperaturen eine verstärkte Stahlabzehrung beobachtet werden. Der Chloridumsatz nimmt wie erwartet mit steigender Temperatur zu.

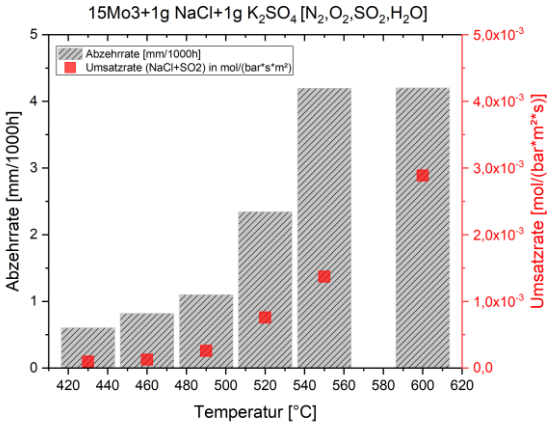


Abbildung 37: Laborexperimente Stahl+1g NaCl + 1g K_2SO_4, Umsatzrate (rot) und Korrosion (grau) als Temperaturreihe, in [N_2, O_2, H_2O, SO_2], 4 Stunden

4.3.1 REM-Analysen der Belag-Salzgemische

Ein Versinteren von Chloriden und Belag sowie der verstärkte Angriff des Stahls durch anliegende Grenzschichten können in den Mikroskopaufnahmen aus Abbildung 38 beobachtet werden. Im äußeren Belag findet man die hellgrauen kubischen Chloridpartikel fest eingebettet in den Zusatz aus Anlagenbelag. Die Detailaufnahme am Stahl (b) zeigt eine zweigeteilte Korrosionsfront am Ausgangsstahl gefolgt vom außenliegenden Belag.

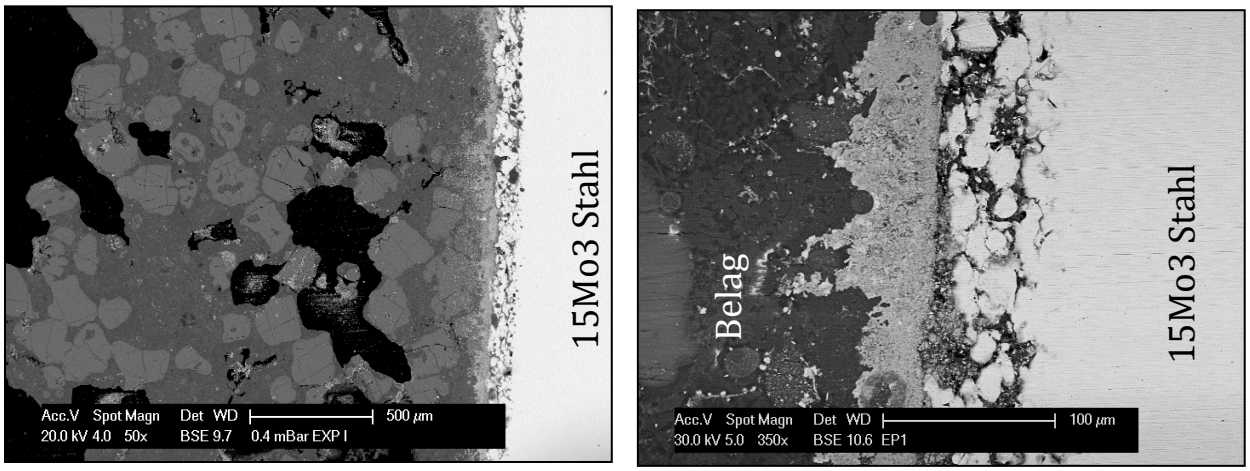


Abbildung 38: REM-Aufnahmen der Probe 15Mo3+1gNaCl+1gGKS-Belag bei 600°C, 4h und voller Atmosphäre, Übersichtsaufnahme des Belags (a) und Detailansicht der Korrosionsfront (b)

Mittels EDX-Aufnahme lässt sich die chemische Zusammensetzung der zweiteiligen Korrosionsschicht am Stahlwerkstoff darstellen. In der folgenden Darstellung ist der Stahlwerkstoff oben im Bild.

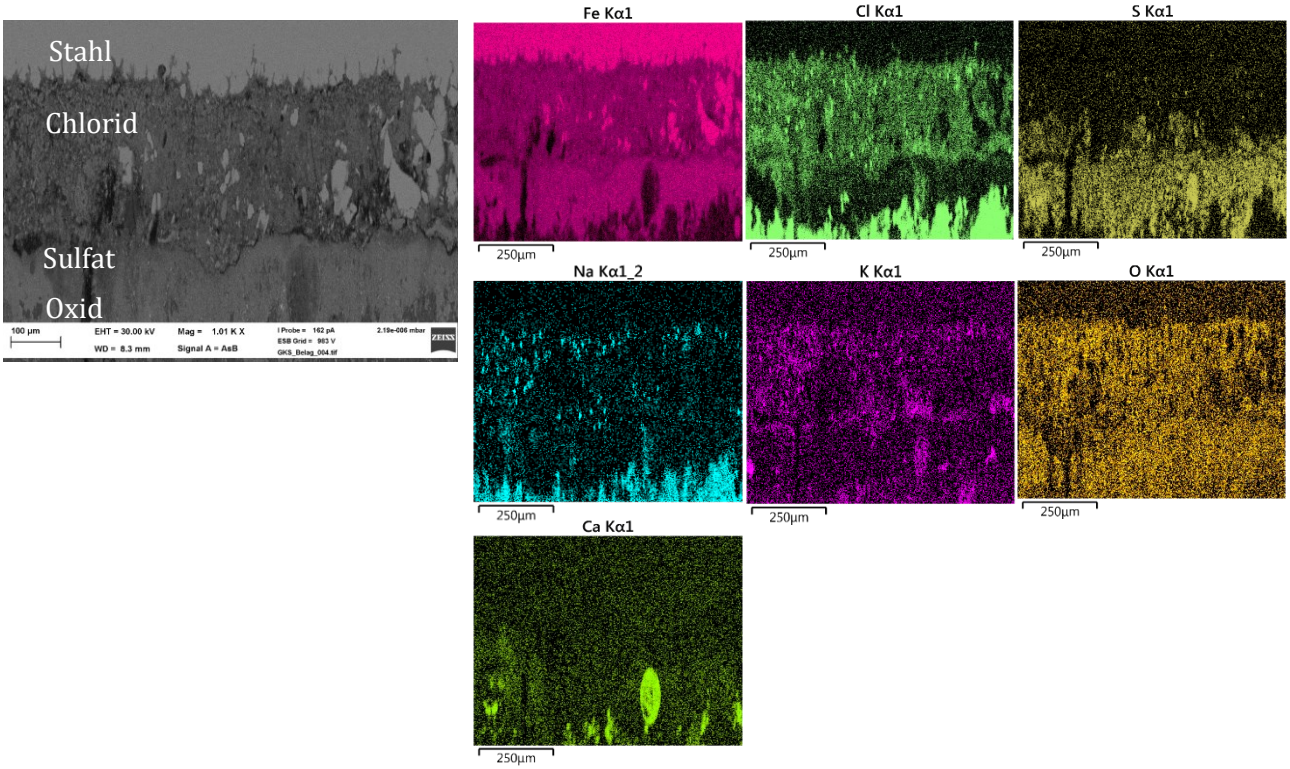


Abbildung 39: EDX-Mapping der Korrosionsschichten der Probe 15Mo3+1gNaCl+1g GKS-Belag, 600°C 4h, volle Atmosphäre

An den Stahl anschließend beobachtet man eine mehr als 200µm dicke Schicht, welche neben Eisen und Sauerstoff auch Chlor enthält (Abbildung 39). Es handelt sich daher um eine Schicht aus Eisenoxid und Eisenchlorid unmittelbar am Stahl. Die hellen Punkte im Chlor korrelieren mit den Alkalien Natrium und Kalium. Es scheint, als lägen diese als sehr kleine kubische Chloride in der Korrosionsfront vor. Diese müssten sich im Versuchsverlauf gebildet haben oder entstammen dem Anlagenbelag (welcher aber nur mehr geringste Mengen an Chlor enthält), denn die zugegebenen NaCl-Partikel liegen in der Größenordnung >160µm vor, siehe auch Abbildung 38. Die zweite Schicht besteht aus Eisen, Sauerstoff und Schwefel und liegt daher offensichtlich als weitere Eisenoxidschicht und möglicherweise Eisensulfid vor. Vereinzelt findet man hier auch Calcium als Calciumsulfat. Ganz außen schließt sich der äußere Belag an, welcher im wesentlichen NaCl enthält. Bereits in den hier gezeigten Übersichtsaufnahmen der Korrosionsfront zeigt sich, dass die Korrosion nicht gleichmäßig am Stahl angreift. Stattdessen beobachtet man eine dendritenartige Unterwanderung einzelner Körner im Stahlwerkstoff. Es ist also von einem interkristallinen Korrosionsangriff auszugehen. Dies lässt sich auch an einer mittels Focused Ion Beam (FIB) präparierten Probe an einer Electron-backscatter-diffraction(EBSD)-Detailaufnahme erkennen. Anhand der Eulerfarben lassen sich die unterschiedlich orientierten Körner erkennen. Man beobachtet eine Korrosion entlang der Körner und ein Herauslösen bzw. Unterwandern dieser (Abbildung 40).

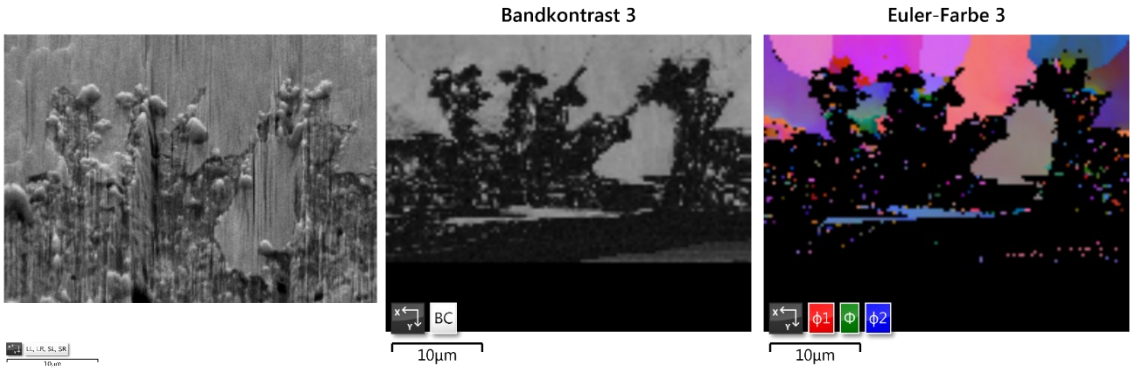


Abbildung 40: EBSD-Aufnahme der Grenzschicht zwischen Eisenchloridschicht und Stahl für die Probe 15Mo3+1gNaCl+1gGKS-Belag, 600°C, 4h, volle Atmosphäre, REM-Bild (a), Bandkontrast (b), Darstellung in Eulerfarben (c)

4.3.2 DSC-Analysen der Belag-Salzgemische

Dass ein Aufschmelzen des Anlagenbelag-Salzgemisches bei den Versuchstemperaturen von 600°C erfolgen kann, zeigen die durchgeführten DSC-Analysen des Gemisches. Beim Aufheizen können zwei Schmelzpeaks beobachtet werden bei etwa 550°C und bei 610°C. Die Abkühlkurve zeigt die entsprechenden Erstarrungspeaks (Abbildung 41).

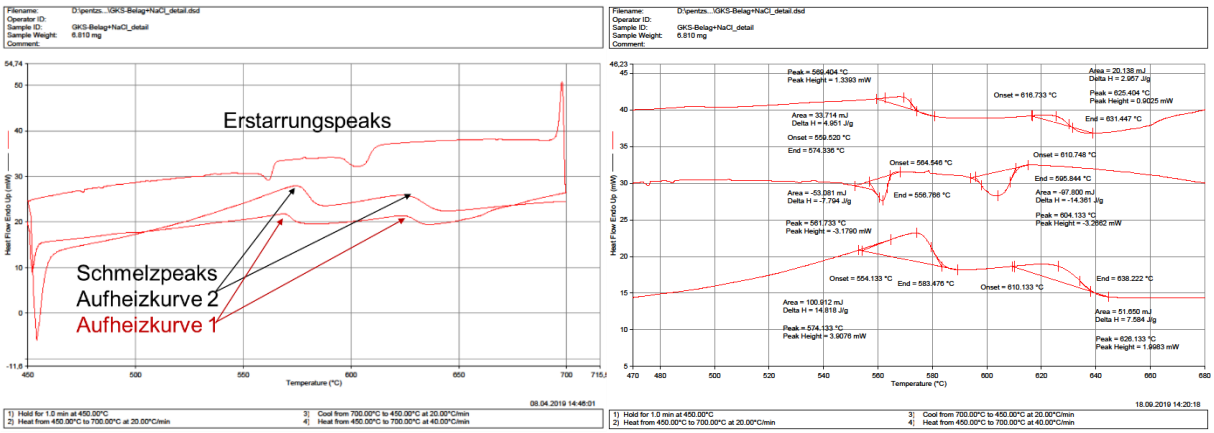


Abbildung 41: DSC-Messungen des Gemisches NaCl+Anlagenbelag (Massenverhältnis 1:1), gesamter Temperaturbereich von 400°C-700°C (a), Auswertung der Peaks: 1. Aufheizen oben, Abkühlen mitte, 2. Aufheizen unten (b)

Aufgrund der komplexen Belagszusammensetzung muss daher bei Temperaturen um 500°C mit einem Auftreten von schmelzflüssigen Phasen im Belag gerechnet werden. Diese können möglicherweise die Freisetzungskinetik beschleunigen und folglich einen gesteigerten Korrosionsangriff zur Folge haben. Im Folgenden wird versucht, die sehr heterogene Zusammensetzung des Anlagenbelags chemisch aufzuschlüsseln. Hierzu wird der Belag in destilliertem Wasser aufgeschlämmt und anschließend abfiltriert. Auf diese Weise können die wasserlöslichen Bestandteile des Belags entfernt werden. Der abfiltrierte Probenrest werden im Ofen getrocknet und den wasserlöslichen Anteil erhält man durch Verdampfen der Filterlösung. Damit ergeben sich folgende Zusammensetzungen:

Tabelle 12: EDX-Zusammensetzung des Anlagenbelags aus dem GKS, 3. Zug, Überhitzer 6, unbehandelt, wasserlöslicher und wasserunlöslicher Anteil

GKS-Belag Zug 3 ÜH6					
Element [at%]	unbehandelt [at%]	wasserlöslich [at%]	Anteil	wasserunlöslich [at%]	Anteil
O	67,02	61,15	45,97%	71,86	54,03%
Na	6,93	11,33	92,26%	0,95	7,74%
Mg	0,29	0,45	75,00%	0,15	25,00%
Al	0,56	0,16	26,23%	0,45	73,77%
Si	1,27	0,09	3,57%	2,43	96,43%
P	0,00	0	0,00%	0,44	100,00%
S	12,81	15,13	55,95%	11,91	44,05%
Cl	0,00	0,3	100,00%	0	0,00%
K	4,17	8,96	84,85%	1,6	15,15%
Ca	6,73	2,44	19,32%	10,19	80,68%
Ti	0,05	0		0	
Fe	0,08	0		0	
Cu	0,00	0		0	
Zn	0,00	0		0	

Man erkennt aus Tabelle 12, dass der unbehandelte Belag maßgeblich aus Alkali- und Erdalkalisulfaten besteht. Außerdem sind geringfügig weitere Bestandteile in Form von Metalloxiden zu finden. Beim Auflösen des Belags in Wasser werden bevorzugt die wasserlöslichen Alkalisulfate aus dem Belag herausgewaschen, sie stellen daraufhin den Hauptanteil des wasserlöslichen Belags dar. Das Calciumsulfat, welches nur bedingt wasserlöslich ist (2,4 g/l bei 20°C) verbleibt zum größeren Teil im wasserunlöslichen Anteil (Tabelle 13).

Tabelle 13: Aufschluss des Anlagenbelags (GKS 3. Zug, ÜH6) in wasserlöslichen und -unlöslichen Anteil

aufgeschlämmt in 400 ml dest. H_2O	GKS-Belag
Gesamt	10,2 g
wasserlöslicher Anteil	4,13 g
wasserunlöslicher Anteil	5,93 g
Summe	10,06 g

Im Wesentlich können folglich die Alkalisulfate abgetrennt werden. Bei anschließenden DSC-Analysen des wasserunlöslichen Belagsanteils mit zusätzlichem NaCl (Massenverhältnis 1:1) sind nun die zuvor beobachteten Schmelzpeaks nicht länger zu beobachten (Abbildung 42).

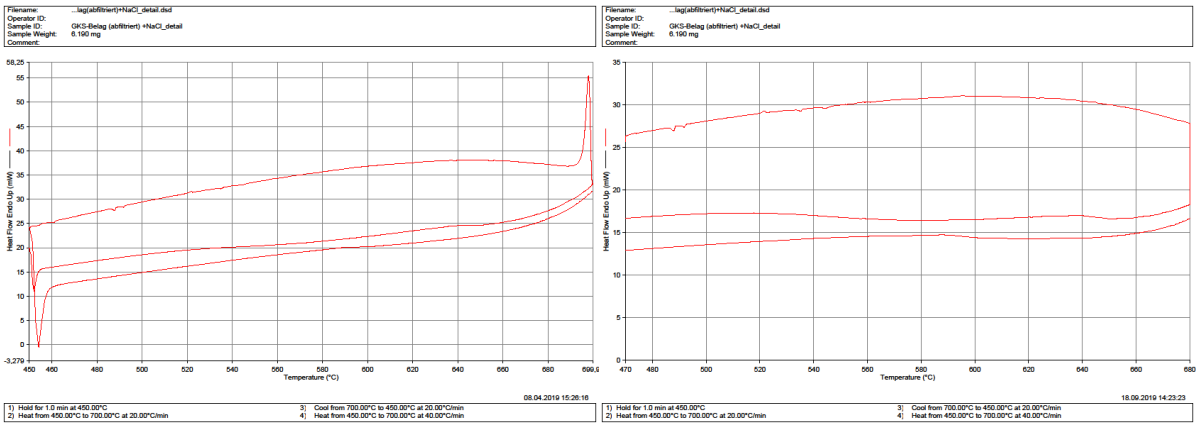


Abbildung 42: DSC-Messungen des Gemisches NaCl+wasserunlöslicher Anlagenbelag (Massenverhältnis 1:1), gesamter Temperaturbereich von 400°C-700°C (a), Detailauftragung 470°C-680°C (b)

Durch das Herauslösen von Natrium- und Kaliumsulfat kann im untersuchten Temperaturbereich zusammen mit dem erneut hinzugefügten Natriumchlorid kein Aufschmelzen beobachtet werden. Zur Vervollständigung der Analysen wird noch der wasserlösliche Anteil mit NaCl vermengt und im DSC vermessen (Abbildung 43).

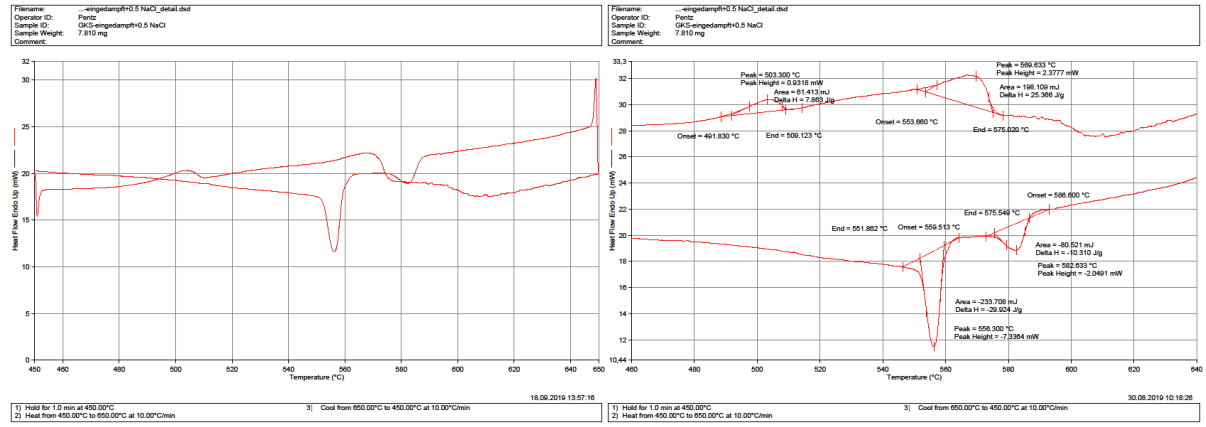


Abbildung 43: DSC-Messungen des Gemisches NaCl+wasserlöslicher Anlagenbelag (Massenverhältnis 1:1), gesamter Temperaturbereich von 400°C-700°C (a), Auswertung der Peaks: Aufheizen oben, Abkühlen unten (b)

Hierbei wird wiederum ein Aufschmelzen beobachtet, in diesem Fall sogar bereits bei einer Temperatur von rund 490°C. Die Bildung niedrig schmelzender Eutektika erfolgt somit aufgrund des Gemisches von Alkalichloriden mit Alkalisulfaten. Laut ternärem Phasendiagramm der Substanzen NaCl-Na_2SO_4-K_2SO_4 kann dies je nach Zusammensetzung bereits bei Temperaturen ab 455°C auftreten (Abbildung 44).

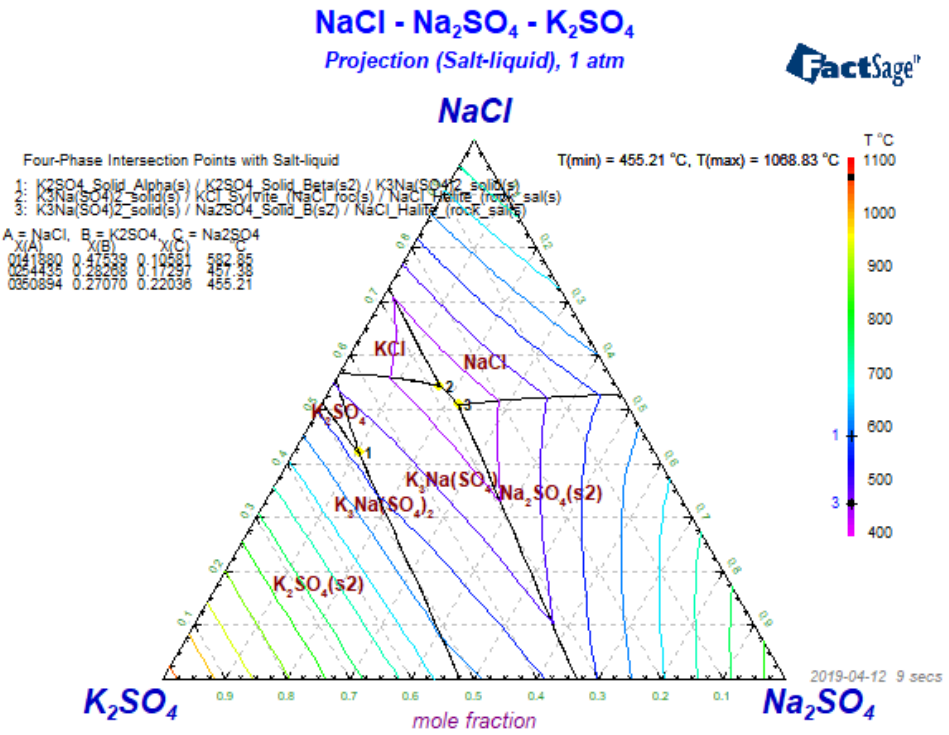


Abbildung 44: ternäres Phasendiagramm des Systems NaCl-Na_2SO_4-K_2SO_4 *(Bale et al. 2016)*

Bei DSC-Analysen des binäre Systems NaCl-K_2SO_4 kann bereits bei 470°C ein Aufschmelzen gemessen werden. Das zweite binäre System NaCl-Na_2SO_4 zeigt hingegen erst oberhalb von 600°C (eutektische Schmelztemperatur 618°C, (Bale et al. 2016)) ein Aufschmelzen. Im Laborexperiment von Stahl+NaCl, in welchem Na_2SO_4 als Reaktionsprodukt entsteht, kann kein Aufschmelzen bei der Versuchstemperatur von 600°C beobachtet werden (siehe Abbildung 33). Jedoch sieht man einen Effekt durch Schmelzbildung auf eine erhöhte Korrosion im System NaCl-K_2SO_4, wie in den Versuchen aus Abbildung 37 zu erkennen ist.

4.4 Laborexperimente mit Additivmaterialen

4.4.1 Kaolin

Das für die Laborexperimente eingesetzte Kaolin kann mittels REM/EDX auf Zusammensetzung und Morphologie untersucht werden.

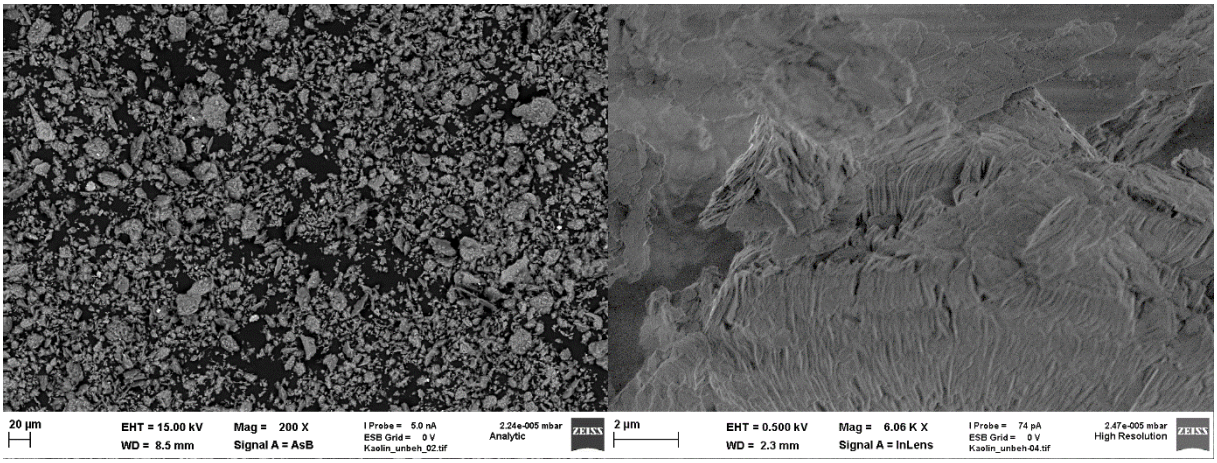


Abbildung 45: REM-Aufnahmen Kaolin unbehandelt

Es lässt sich als feines, einigermaßen homogenes Pulver mit Partikelgrößen im Bereich weniger Mikrometer identifizieren. Bei hoher Vergrößerung lässt sich die schichtartige Struktur erkennen (Abbildung 45).

Mittels EDX ergibt sich die in Tabelle 14 dargestellte chemische Zusammensetzung des unbehandelten Pulvers:

Tabelle 14: EDX-Zusammensetzung von Kaolin

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

Diese liegt nahe an der Stöchiometrie von Kaolinit $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$, welche sich mittels Pulverröntgendiffraktometrie bestätigen lässt (Abbildung 47 (a)). In Spuren lassen sich die Elemente S, K, Ti und Fe detektieren (Tabelle 14).

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, wird für ein Feststoffgemisch aus NaCl und Kaolin eine Zeitreihe von Experimenten in einer Gasatmosphäre ohne SO_2, d. h. ohne ablaufende Sulfatierungsreaktion, durchgeführt (Abbildung 46). 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 ergibt 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.

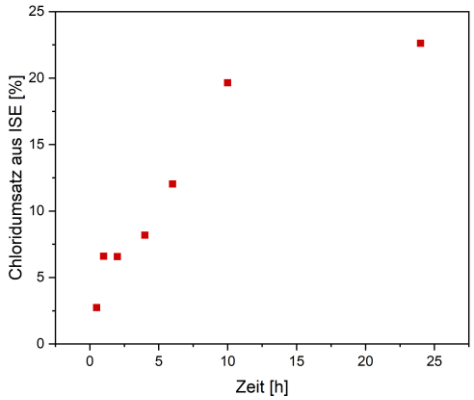


Abbildung 46: Zeitreihe Absorptionskinetik NaCl+Kaolin, Atmosphäre [N_2, O_2, H_2O], 600°C, Umsatz bestimmt aus HCl-Freisetzung mittels ISE

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)[$AlSiO_4$] angenommen werden und somit kann die Bildung des Feldspats Albit (Na[$AlSi_3O_8$]) wohl ausgeschlossen werden (Tabelle 15). Wie im Literaturteil beschrieben ist Nephelin gegenüber Karnegit die bei hohen Temperaturen thermodynamisch bevorzugte Form (Punjak, Uberoi, and Shadman 1989). Die Bildung von Nephelin bei der Reaktion von Kaolinit mit NaCl konnte mittels Pulverröntgendiffraktometrie bestätigt werden. In den Diffraktogrammen aus Abbildung 47 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.

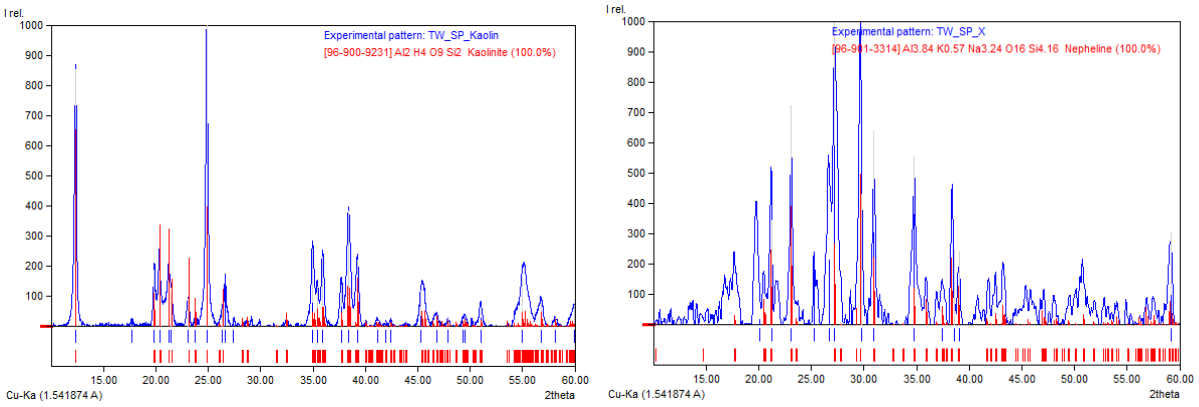


Abbildung 47: Pulverröntgendiffraktogramme in Reflexionsgeometrie mit Flächenprobenträger im Bragg-Brentano-Setup, 10-60° 2theta, (a) Kaolin unbehandelt, (b) Reaktionsprodukt Kaolin+NaCl (600°C, 24h, [N_2, O_2, H_2O]), ausgewaschen und abfiltriert

Aus der Stöchiometrie von Na zu Al bzw. Si und der Annahme von Nephelin (Na,K)[$AlSiO_4$] als Reaktionsprodukt ergibt sich ein Einbindungsgrad des Natriums in die Aluminiumsilikatstruktur von rund 81% nach 24h (Tabelle 15).

Tabelle 15: EDX-Elementzusammensetzung Reaktionsprodukt Kaolin+NaCl (600°C, 24h, [N_2, O_2, H_2O]), ausgewaschen und abfiltriert

Element	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe
Gew.-%	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

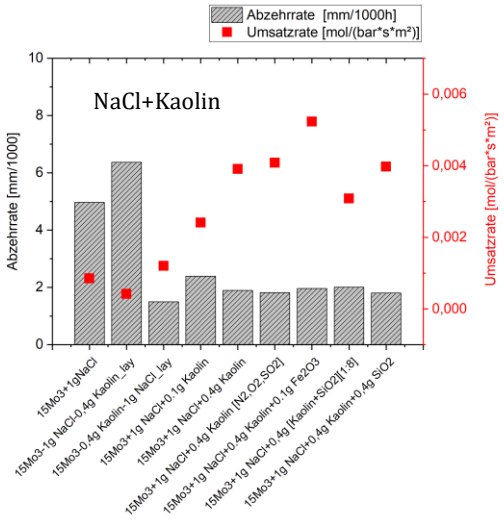
Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 700°C erhält man bereits nach zwei Stunden einen Einbindungsgrad von 94 %, nach einer Stunde 90 % und nach 30 Minuten noch 74 %. Hieraus zeigt sich, dass eine erhöhte Temperatur eine schnellere Reaktion der Kationen mit Kaolin bedingt. Allerdings gibt es für diese Reaktion ein Temperaturoptimum. Oberhalb einer gewissen Temperatur wird die Aufnahmefähigkeit dann wieder geringer, siehe Kapitel 2.2.3.1 (Tran et al. 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, werden Versuche durchgeführt, in welchen Kaolin vermischt mit Chlorid auf Stahl aufgebracht wird. Die Versuche werden in SO_2 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 48) mit geschichtetem Lagenaufbau (layered= lay.) 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 Alkalichlorid 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 SiO_2 wird die Umsatzrate nicht weiter erhöht. Hintergrund dieses Experiments war die in der Theorie beschriebene These einer gesteigerten Reaktivität bei erhöhtem Siliziumanteil. Dieser muss dabei aber offensichtlich im Schichtsilikat enthalten sein. Ein weiterer Zusatz von 0,4 g 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 SiO_2 zu NaCl auf Stahl (Abbildung 49) 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 Al_2O_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 49). Die Korrosion ist gegenüber reinem NaCl auf Stahl etwas erhöht, was möglicherweise auf ein längeren Verbleib von Chlor am Stahl bedingt durch die Aluminiumoxidschicht erklärt werden könnte.



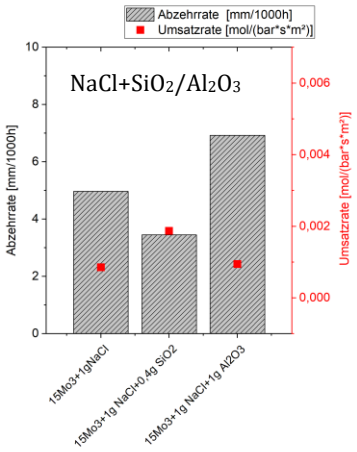


Abbildung 48: Laborexperimente mit Stahl+NaCl und Zugabe von Kaolin bei 600°C für 4h, [N_2,O_2,H_2O,SO_2] (wenn nicht anders angegeben)

Abbildung 49: Laborexperimente mit Stahl+NaCl und Zugabe von SiO_2 bzw. Al_2O_3 bei 600°C für 4h, [N_2,O_2,H_2O,SO_2] (wenn nicht anders angegeben)

Für die in Abbildung 50 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 51 zeigt die Experimente von Kaolin mit $CaCl_2$ 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.

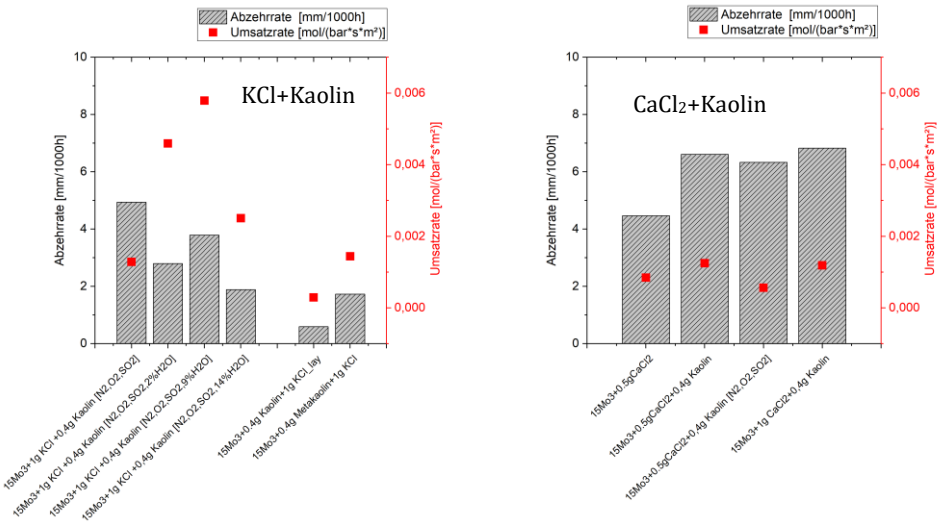


Abbildung 50: Laborexperimente mit Stahl+KCl und Zugabe von Kaolin bei 600°C für 4h

Abbildung 51: Laborexperimente mit Stahl+$CaCl_2$ 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 48, Abbildung 50). 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, es kommt nicht zur Ausbildung von schmelzflüssigen Phasen, was einen geringeren Korrosionsangriff bedingt.

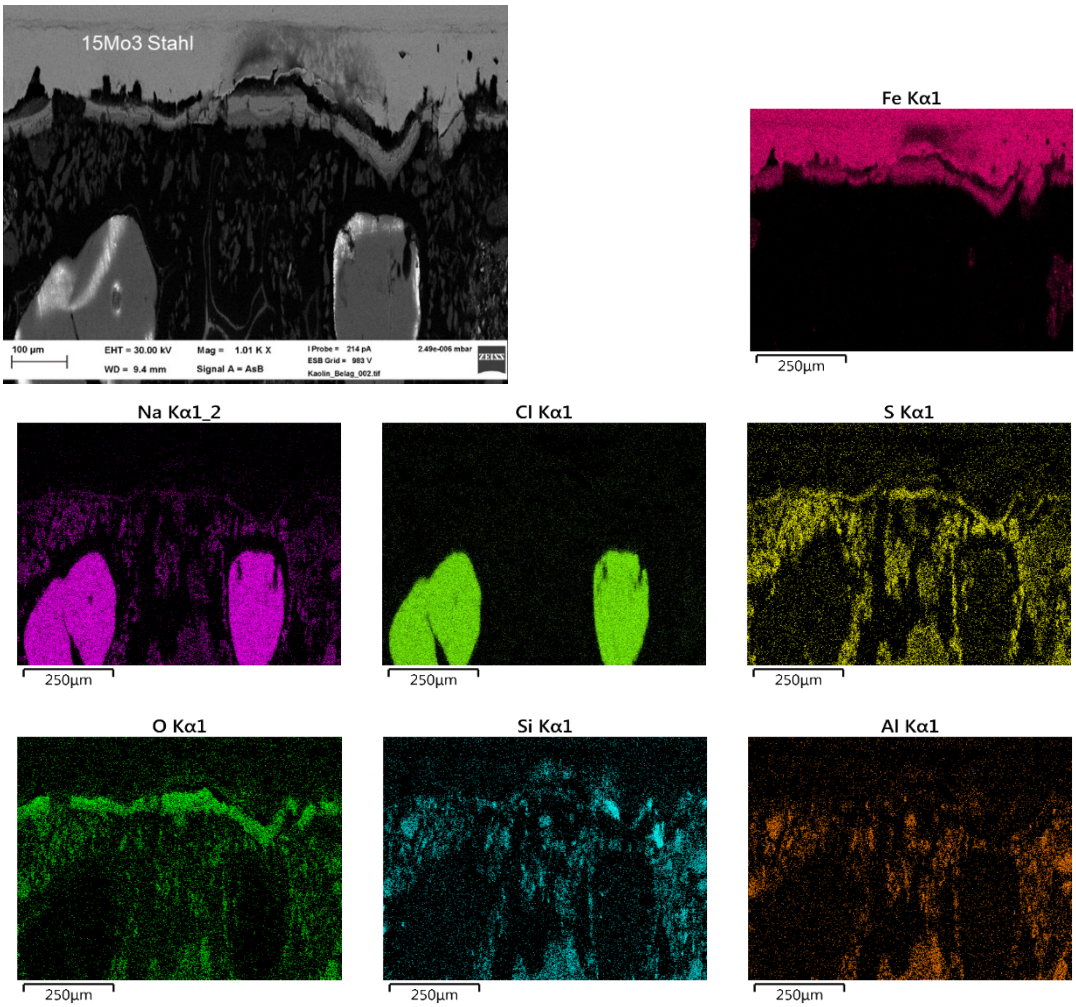


Abbildung 52: BSE- und EDX-Aufnahmen, Laborexperiment Stahl+NaCl+Kaolin, 600°C, 4h

Die REM-Aufnahme (Abbildung 52) zeigt im oberen Bildausschnitt die Stahlprobe, darunter den Belag aus NaCl-Partikel (durchschnittliche Partikelgröße 200µm) vermischt mit feinem Kaolin (Al und Si). Die NaCl-Partikel weisen eine schwefelhaltige Hülle auf, was auf durch Sulfatierung entstehendes Na_2SO_4 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 Na_2SO_4 reagiert. Eine genaue Zuordnung des Reaktionspartners für Natrium gelingt im EDX nicht. Deshalb werden 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 wird 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°C in vier Stunden (Tabelle 16), im Vergleich zu 81

% bei 24 Stunden in der Atmosphäre aus N_2, O_2, H_2O (Tabelle 15). Die Laborexperimente zeigen, dass neben der Sulfatierungsreaktion auch eine Reaktion der Alkalien mit Kaolin zu einem Gerüstsilikat erfolgt. Diese setzt 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 16: EDX-Elementzusammensetzung Reaktionsprodukt Kaolin+NaCl (600°C, 4h, [N_2, O_2, H_2O, SO_2]), ausgewaschen und abfiltriert

Element	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe
Wt %	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

4.4.2 Calciumoxid

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. 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 53 zu sehen ist.

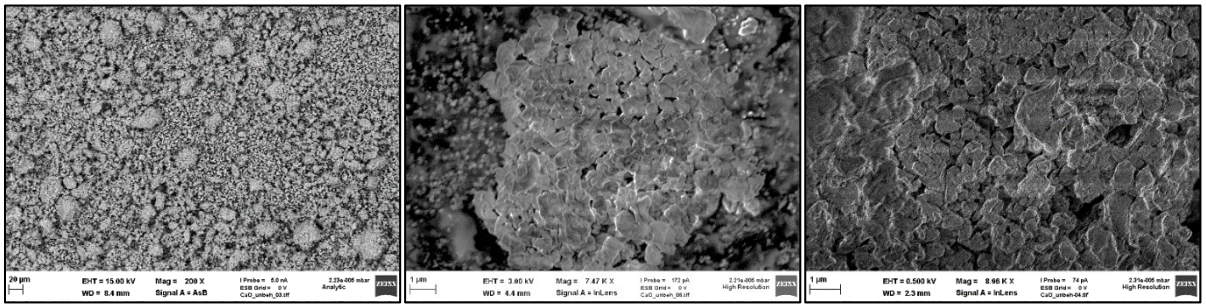


Abbildung 53: REM-Aufnahmen Calciumoxid unbehandelt

Durch die vermischte Zugabe von Calciumoxid zu den Laborexperimenten mit Chlorid auf Stahl zeigt sich sowohl eine Reduktion des Salzumsatzes als auch der Korrosion (Abbildung 54). Die Umsatzreduktion kann durch eine teilweise Absenkung des verfügbaren SO_2-Gehalts in der Gasatmosphäre erklärt werden. Dabei steht möglicherweise auch lediglich das CaO für eine Konkurrenzreaktion mit dem SO_2 zur Verfügung. Das Schwefeldioxid reagiert mit dem Calciumoxid zu Calciumsulfat. Damit ist weniger SO_2 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.

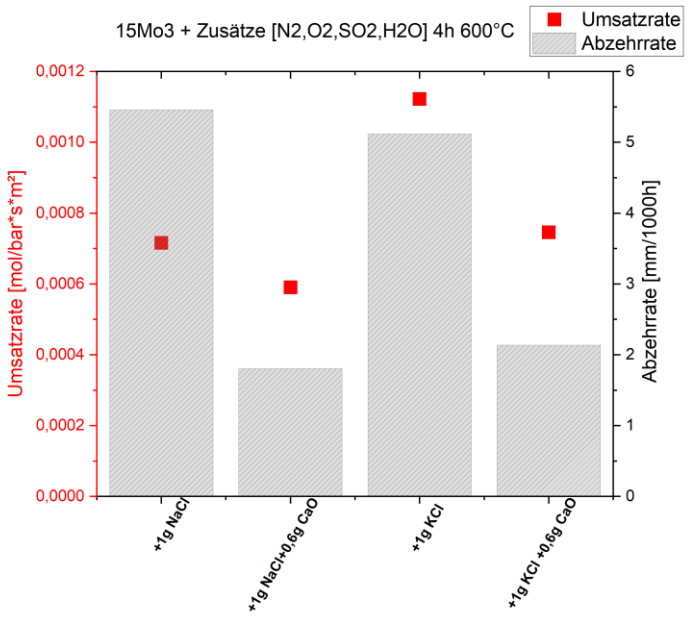


Abbildung 54: Umsatzrate und Abzehrrate der Laborexperimente Stahl+Salz mit und ohne Calciumoxidzugabe, 600°C, 4h

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

4.4.3 Kommerzielles Additiv MinPlus

Ein kommerziell verfügbares Additiv, welches sowohl Calcium als auch Tonmineralbestandteile enthält, ist z. B. das von MinPlus angebotene Additiv. Hierbei handelt es sich um ein Produkt aus dem Papierrecycling.

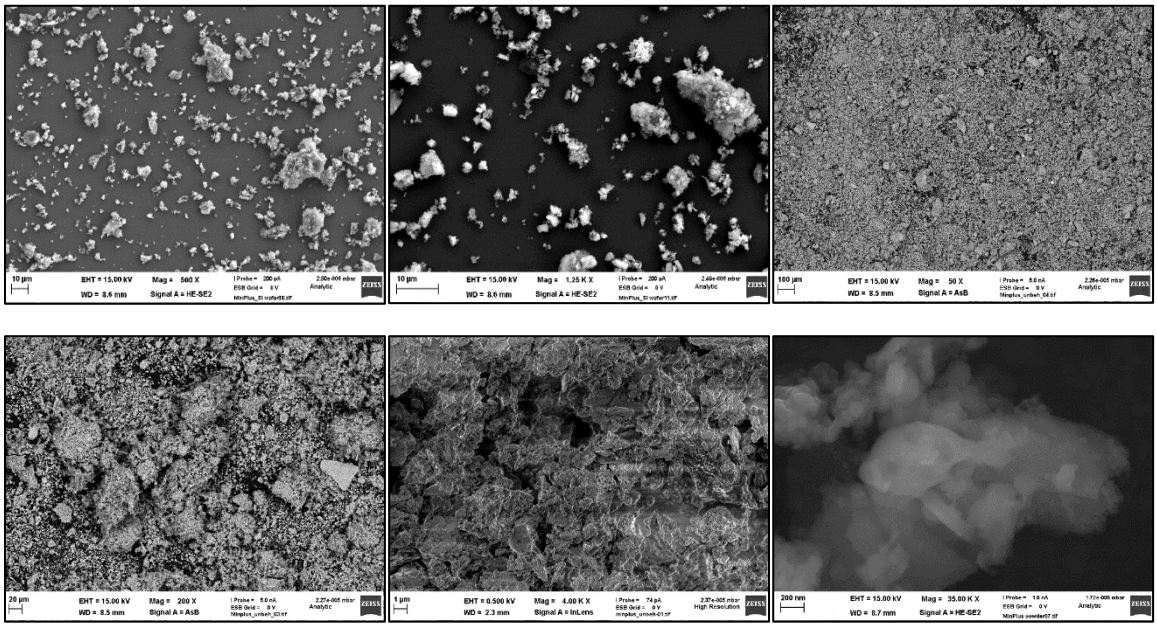


Abbildung 55: REM-Aufnahmen MinPlus-Pulver unbehandelt

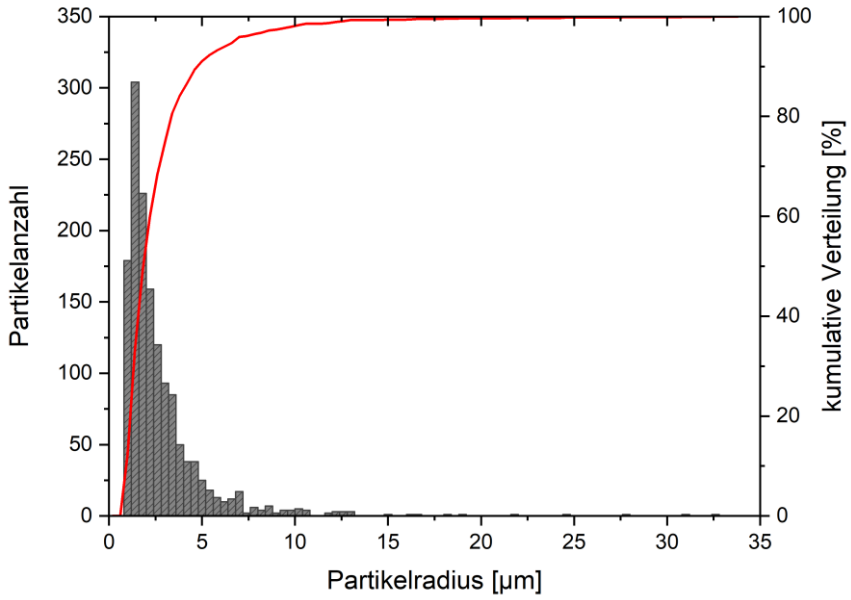


Abbildung 56: Partikelradius-Größenverteilung des MinPlus-Additivs, bestimmt via REM mittels fein verteiltem Pulver auf Si-Plättchen, 1450 Partikel

Rund 80 % der Pulverpartikel sind kleiner als 5 Mikrometer Partikelradius mit einem Maximum bei Partikeln um 1 µm. Außerdem gibt es Partikel um rund 10 µm sowie einige größere bis maximal rund 30 µm Partikelradius. 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 10µm Radius detektiert werden (siehe Kapitel 4.8).

Die offenporige Struktur ähnelt sehr dem des reinen Calciumoxids aus Abbildung 53. Die Hauptbestandteile des Additivs sind Calcium als Calciumoxid und Calciumcarbonat (Kohlenstoff im EDX nicht erfasst, aufgrund des kohlenstoffhaltigen Klebepads) und in geringen Teilen als Calciumhydroxid sowie außerdem Si als Siliziumdioxid. Der Nachweis der Elementverbindungen erfolgte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, die Elementanalysen in Atomprozent mittels EDX.

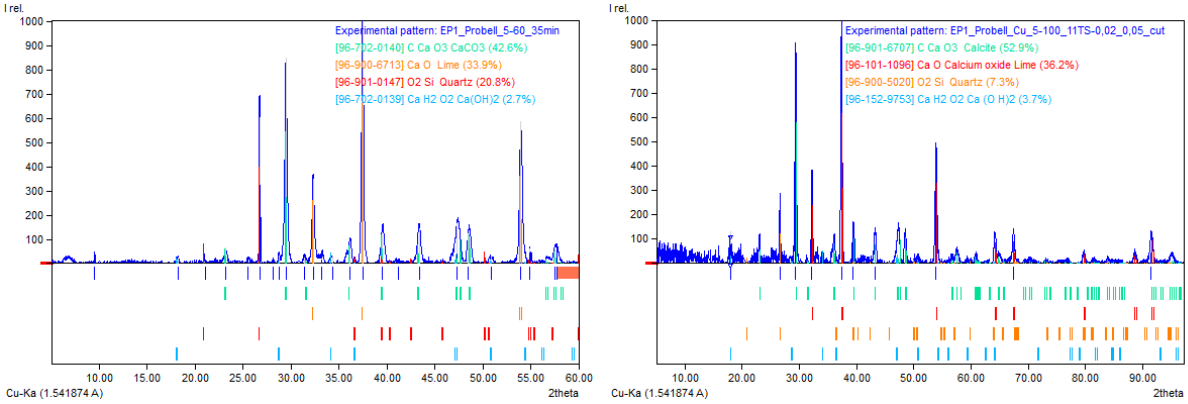


Abbildung 57: Pulverröntgendiffraktogramme MinPlus-Additiv unbehandelt, (a) in Reflexionsgeometrie mit Flächenprobenträger im Bragg-Brentano-Setup, 5-60° 2theta, (b) in Transmissionsgeometrie mit Glaskapillare im Debye-Scherrer-Setup, 5-100° 2theta, Quantifizierung von $CaCO_3$, CaO, CaOH und SiO_2

Tabelle 17: EDX-Zusammensetzung MinPlus-Additiv unbehandelt

At.-%	O	Na	Mg	**Al**	**Si**	S	Cl	K	**Ca**	Fe	Zn
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 57 lässt sich die Bindungsform des Calciums als $CaCO_3$, CaO und zum Teil auch als CaOH nachweisen. Die weiteren Elemente aus Tabelle 17 zeigen Silizium als SiO_2. Anhand der Diffraktogramme gelingt keine eindeutige Zuordnung der Bindungsform von Aluminium. Lediglich der Reflex bei etwa 9,5° 2theta in Abbildung 57 (a) lässt sich am ehesten Calcium-Chabasit zuordnen, einem Tektosilikat mit der Summenformel $Ca(Si_4Al_2)O_{12}\cdot 6H_2O$. Man erkennt aus dem Vergleich der Kapillar- zu 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 ungefährer Schätzwert zu interpretieren.

In den zuvor behandelten Kapiteln zeigte sich eine Umsatzsteigerung durch den Zusatz von Tonmineralen, wohingegen dieser reduziert werden konnte durch den Einsatz von Calcium. Es handelt sich dabei offensichtlich um zwei konkurrierende Prozesse. In weiteren Laborexperimenten werden zum Gemisch Stahl+Salz unterschiedliche Anteile Kaolin mit Calciumoxid zugegeben, um die Zusammensetzung des MinPlus-Additivs nachzubilden (Abbildung 58). Bei reiner Kaolinzugabe ist die Umsatzrate deutlich erhöht. Diese kann durch einen zunehmenden Calciumanteil sowie auch abnehmenden Kaolinanteil sukzessiv abgesenkt werden. Beim geschichteten Langenaufbau Stahl-Salz-CaO werden die niedrigsten Umsatzraten des darunter befindlichen Salzes beobachtet. Jedoch ist bei diesem Setup die Korrosionsrate nur unwesentlich reduziert. In allen anderen Fällen mit Additivzugabe sinkt die Korrosionsrate ab und liegt in der Größenordnung der Grundkorrosion von reinem Stahl ohne Chloridzugabe (siehe Abbildung 34 (b)) bei gleichen Versuchsbedingungen. Durch die Zugabe des MinPlus-Additivs bleibt die Umsatzrate gegenüber reinem Salz auf Stahl fast unverändert. Umsatzsteigernde und reduzierende Effekte scheinen sich gerade aufzuheben. Die Korrosionsrate ist auch bei MinPlus-Additivzugabe deutlich herabgesenkt.

Für die Experimente mit Tonmineral und Calcium als Reaktionszusatz könnte der in der Theorie dargestellte Effekt einer reduzierten Reaktion der Kationen mit dem Tonmineral zu einem Gerüstsilikat bei Anwesenheit von Calcium aufgrund einer erhöhten Basizität des Gemisches eine Rolle spielen. Wird dieser Reaktionsmechanismus reduziert, so erfolgt dadurch eine reduzierte HCl-Freisetzung. Dies kann neben dem entschwefelnden Effekt durch das Calcium ebenfalls die Reduktion des Umsatzes gegenüber der Experimente mit Kaolin erklären.

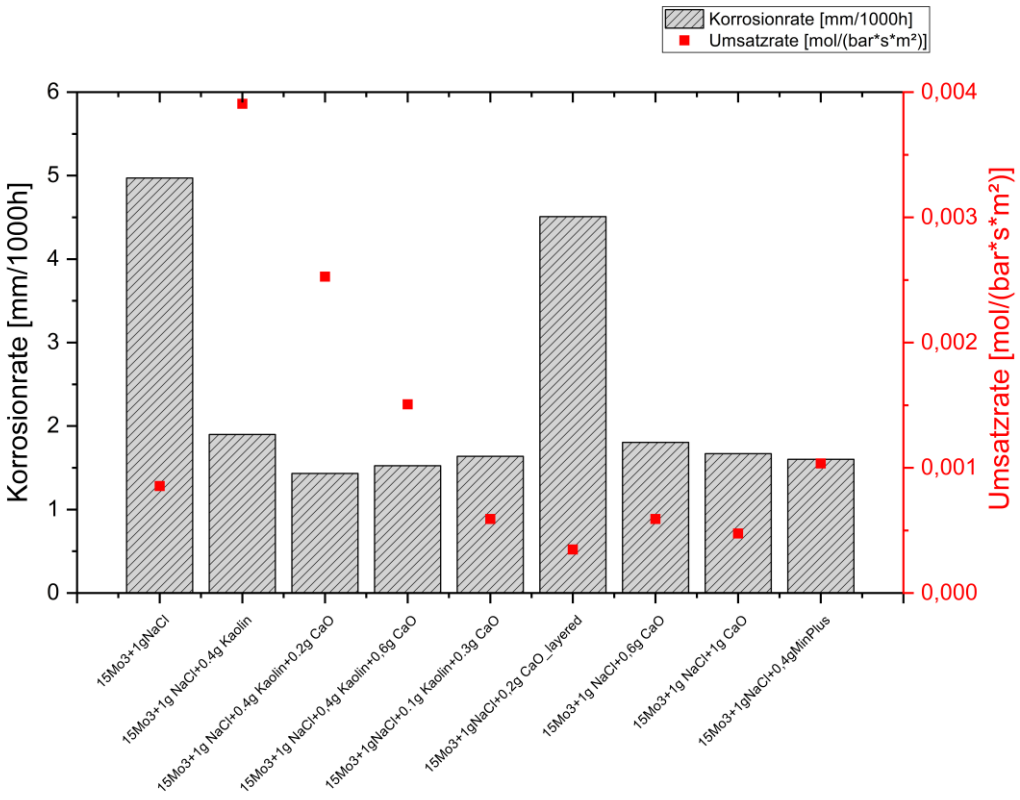


Abbildung 58: Korrosionsrate und Umsatzrate aus Laborergebnissen Stahl+NaCl mit Zugabe von Kaolin und Calciumoxid, sowie MinPlus-Additiv, 600°C, 4h, [N2, O2, SO2, H2O]

4.4.4 Schwefelhaltige Additive – Sulfatierung unter SO_2/SO_3

Der Laboraufbau zur Erzeugung kleinster Chloridpartikel mittels Querstromzerstäuber (Kapitel 3.2) kann u. a. zur gezielten Ermittlung der Sulfatierungskinetik verwendet werden. Die deponierten Partikel können definiert mit SO_2 oder aber mittels in wässriger Lösung eingedüstem Eisen- oder Ammoniumsulfat einer SO_3-Atmosphäre ausgesetzt und sulfatiert werden. Für unterschiedliche Zeiten kann so der Grad der Umwandlungsreaktion bestimmt werden. Die maßgebliche Fragestellung war, ob eine (anteilige) Sulfatierung in der Flugphase der Partikel, d. h. innerhalb weniger Sekunden erfolgen kann und ob durch eine teilweise Sulfatierung der Partikel ein Einfluss auf die Anhaftung der Partikel besteht. Hierfür werden in den Abscheidungsexperimenten während der Partikeldeposition unterschiedliche Gehalte an SO_2 zugegeben. Anhand der Berechnungen zur Sulfatierungsgeschwindigkeit aus den Laborexperimente wird für die mittels Querstromzerstäuber-Aufbau erzeugten sehr kleinen NaCl-Partikeln bei den verwendeten Substrattemperaturen eine Sulfatierung unter SO_2 im Bereich weniger Minuten abgeschätzt (Tabelle 18).

Für ansteigende SO_2-Gehalte im Rauchgas von 0,06, 0,18, 0,30 hin zu 0,68 Vol.-% kann nur für die höchsten Schwefeldioxidgehalte eine anteilige Sulfatierung der Partikel und dies erst ab einer Versuchszeit von 5 Minuten mittels EDX detektiert werden. Dies zeigt bereits, dass die Sulfatierung

der Partikel unter den eingestellten Bedingungen nicht in der Flugphase, sondern erst nach Deposition auf dem Substrat erfolgt. Dass hin zu den niedrig gewählten SO_2-Gehalten selbst nach 15 Minuten Experimenten keine Sulfatierung zu sehen ist, bedeutet, dass die in den Abschätzungen angenommenen Sulfatierungsraten zu hoch angenommen worden ist. Der Grund dafür ist, dass die für diese Abschätzungen verwendete Umsatzrate einen Einfluss katalytischer Substanzen berücksichtigen. Im vorliegenden Fall der reinen Chloride erfolgt daher eine etwas langsamere Reaktion. Selbst mit den sehr hohen SO_2-Gehalten der Laborexperimente bis 0,68 Vol.-% (6800 ppmv) liegen die Sulfatierungszeiten der sehr kleinen Partikel (< 1 µm) im Bereich mehrerer Minuten (Tabelle 18).

Tabelle 18: Abschätzung der Sulfatierungszeit aus Umsatzrate von Partikeln mit den Parametern der Abscheidungsexperimente

Umsatzrate k	$3{,}2 * 10^{-3}$ mol/bar*s*m^2
Sulfatierungstemperatur	600°C
Partialdruck SO_2	6800 ppmv
Partikelradius	1 µm
Sulfatierungszeit	9,5 min

Aus diesem Grund werden nachfolgend Laborexperimente durchgeführt, in denen zuerst eine Salzabscheidung im N_2-Gasstrom erfolgt und daran anschließend eine nachträgliche Sulfatierung unter Hinzunahme von Sauerstoff und Schwefeldioxid/ -trioxid. Hierbei werden Zeitreihen der Proben im simulierten Rauchgasstrom durchgeführt. Nach einer Minute liegen die Partikel noch fast ausschließlich als kubische NaCl-Partikel vor (Abbildung 59). Der detektierte Schwefelgehalt ist sehr gering.

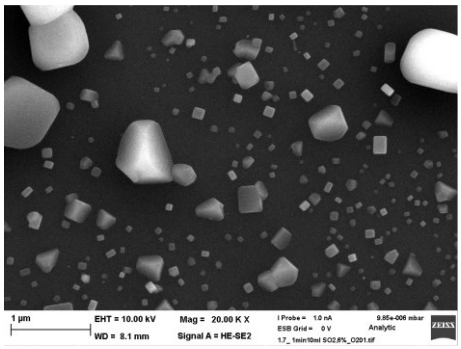


Abbildung 59: deponierte NaCl-Partikel nach einer Minute im Gasstrom aus Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C

Bereits nach fünf Minuten beobachtet man eine veränderte Morphologie der zuvor kubischen NaCl-Partikel (Abbildung 60). Diese sind nun abgerundet und zu einem größeren Anteil sulfatiert (Tabelle 19). Man beobachtet, dass vornehmlich die kleineren Partikel zu Sulfaten reagiert sind, während die größeren Partikel noch Chlor tragen.

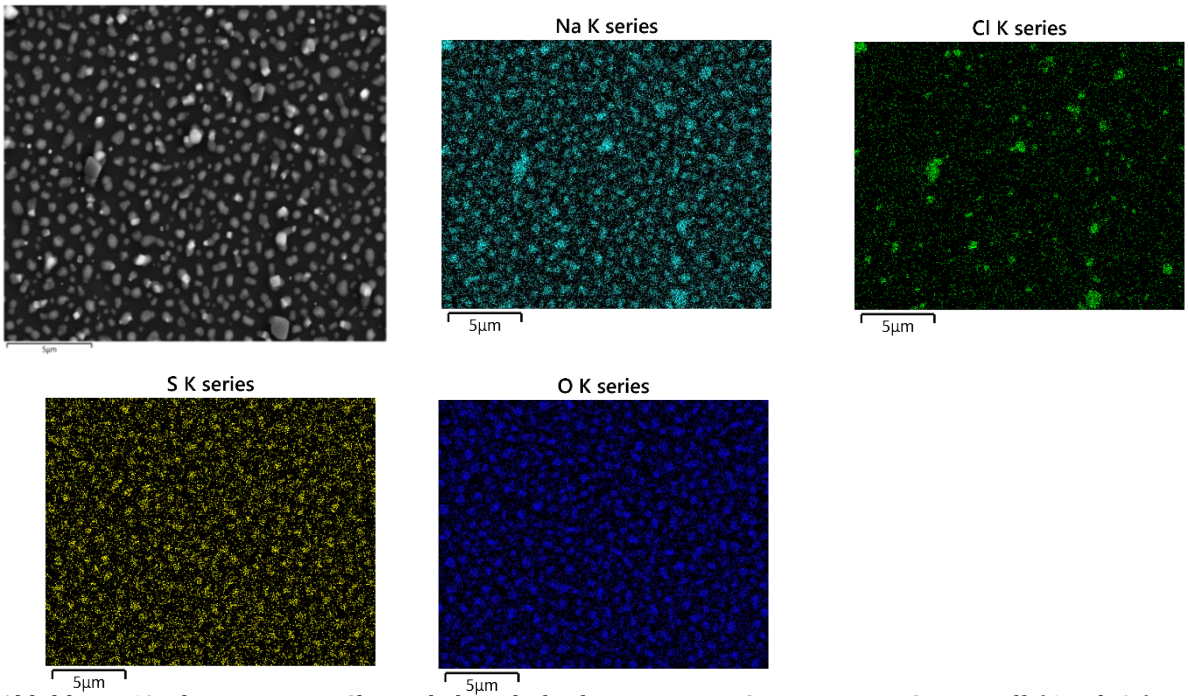


Abbildung 60: deponierte NaCl-Partikel nach fünf Minuten im Gasstrom aus Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C

Tabelle 19: 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

Aus obiger Messung ergibt sich nach fünf Minuten ein Sulfatierungsgrad von zwei Drittel der vorhandenen Partikel. Eine vollständige Sulfatierung sollte damit nach rund 7,5 Minuten abgeschlossen sein. Betrachtet man das größte Partikel am unteren Bildrand, so ergäbe sich für die abgeschätzte Sulfatierungszeit für das im Durchmesser 1,2 µm große NaCl-Partikel bei den Bedingungen von 600°C und 6800 ppmv SO_2-Gehalt eine Sulfatierungsrate k von $2{,}3 * 10^{-3}$ mol/bar*s*m². Diese ist damit, wie oben beschrieben, etwas geringer als die in Tabelle 18 angenommene Sulfatierungsrate aus den Laborexperimenten. Letztere ist für deutlich größere Chloride und mit Zusätzen bestimmt worden und liegt durch den katalytischen Einfluss höher.

Nach zehn Minuten im SO_2-haltigen Gasstrom sind die vorliegenden Partikel vollständig sulfatiert (Tabelle 20). Man erkennt ein Abrunden der zuvor kubischen Partikel, welche vollständig als Natriumsulfat vorliegen (Abbildung 61).

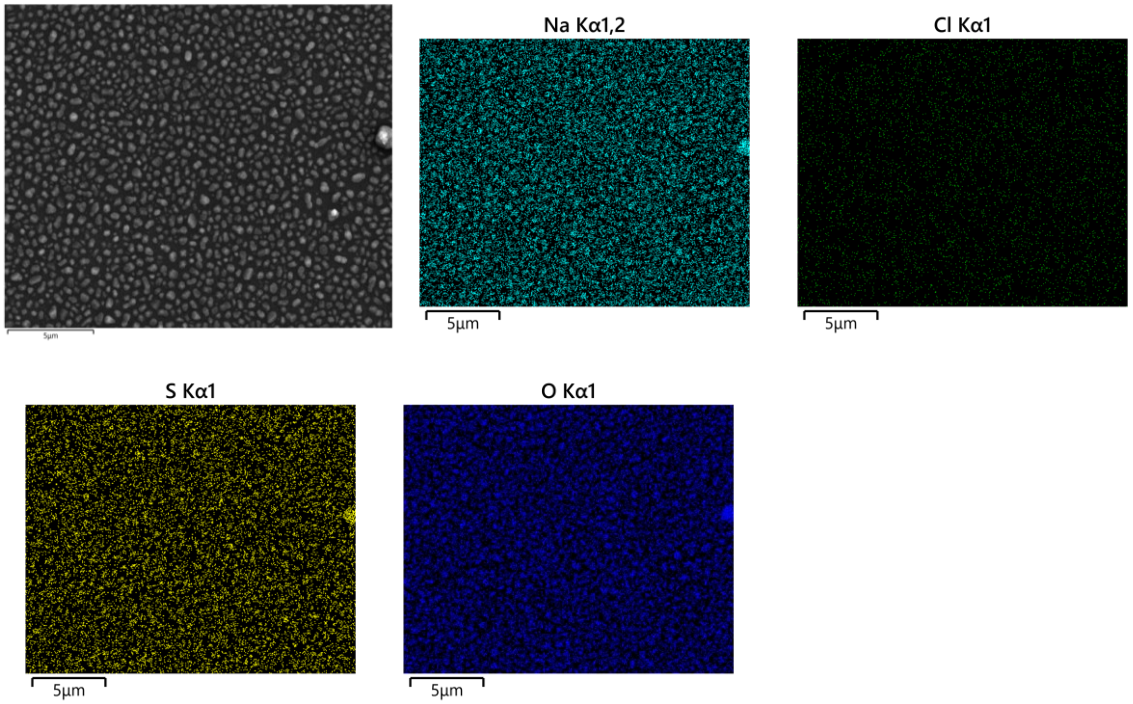


Abbildung 61: deponierte NaCl-Partikel nach zehn Minuten im Gasstrom aus Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C

Tabelle 20: Elementzusammensetzung der Partikel nach zehn Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) bei 600°C

Element	O	Na	Cl	S
At.-%	61,48	25,70	0,07	12,38

Die Experimente zur Sulfatierungskinetik der in situ erzeugten sehr kleinen Natriumchloridpartikel zeigen vergleichbare Umsatzraten zu den vorherigen Laborexperimenten zur Sulfatierungskinetik (Tabelle 11, Kapitel 4.1.2). Die abgeschätzten Sulfatierungszeiten gelten auch für die sehr kleinen Partikel. Unter SO_2 ergeben sich selbst für sehr hohe Schwefeldioxidgehalte Sulfatierungszeiten im Bereich von Minuten. Dies bestätigt die Aussage, dass eine Sulfatierung unter SO_2 langsam abläuft. Die Chlorfreisetzung erfolgt somit nach Deposition der Partikel und nicht etwa in deren Flugphase.

Wie bereits aus den Laborergebnissen bekannt ist, kann auf die Sulfatierungsreaktion katalytisch Einfluss genommen werden. Hierfür werden Laborexperimente zur nachträglichen Sulfatierung durchgeführt, wobei Eisenoxid (in Form oxidierter Stahlwolle) als Katalysator für die Umwandlung von SO_2 zu SO_3 in den Gasstrom eingebracht wird. Hierdurch kann bereits nach 1,5 Minuten eine anteilige Sulfatierung der Chloridpartikel erreicht werden. Bereits nach 5 Minuten sind alle Partikel vollständig sulfatiert. Durch die Umwandlung von (anteilig) SO_2 zu SO_3 liegen die Sulfatierungszeiten somit bei weniger als 5 Minuten.

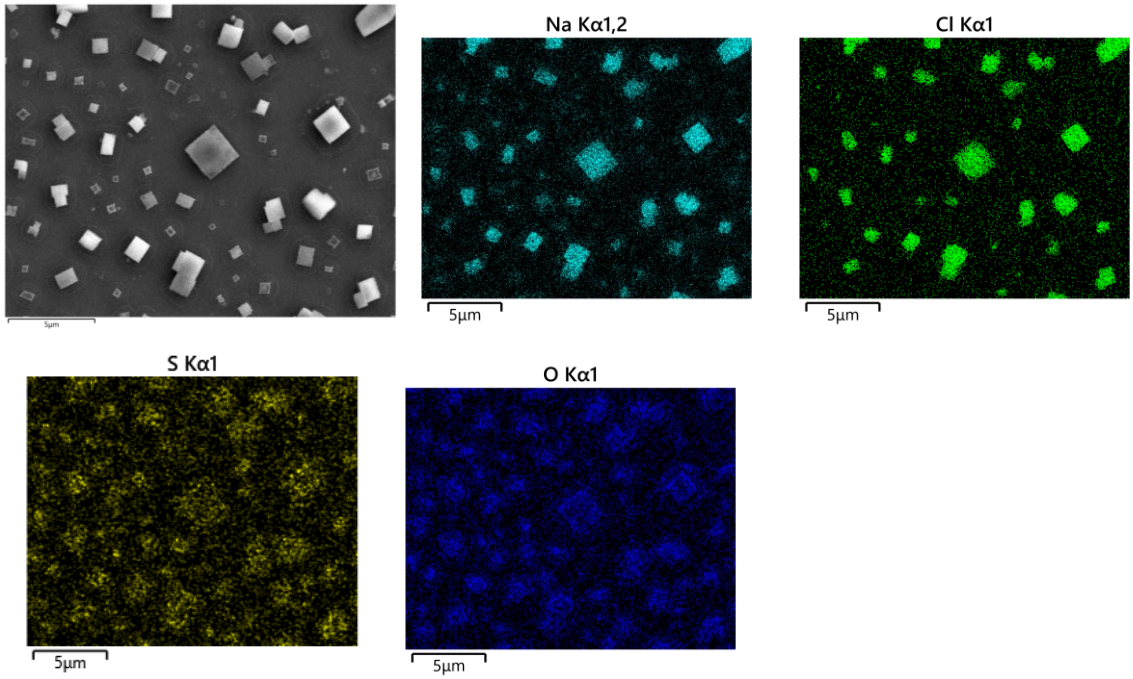


Abbildung 62: Sulfatierung von NaCl-Partikeln nach 1,5 Minuten im Gasstrom aus Sauerstoff (2 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%), sowie anteilig SO_3 durch Eisenoxidkatalysator, bei 600°C

Tabelle 21: Elementzusammensetzung der Partikel nach 1,5 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (2 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) sowie anteilig SO_3 durch Eisenoxidkatalysator, bei 600°C

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

Man erkennt, dass die Partikel selbst in einer Atmosphäre mit 2 Vol.-% Sauerstoff nach 1,5 Minuten bereits zu rund 20 % sulfatiert sind (Abbildung 62, Tabelle 21). Bei einer Erhöhung des Sauerstoffgehalts auf 6 Vol.-% (üblicher O_2-Gehalt in MVA) ergibt sich ein höherer Umwandlungsgrad von SO_2 zu SO_3. Folglich kann bei diesen Experimenten bereits nach einer Minute nachträglicher Sulfatierung der Partikel kein Chlor mehr detektiert werden. Unter diesen Parametern sind bei 600°C und bedingt durch den höheren Schwefeltrioxidgehalt nach einer Minute alle Chloridpartikel zu Sulfaten reagiert.

Da bei der katalytischen Umwandlung von SO_2 zu SO_3 keine Aussage über den Umwandlungsgrad und damit dem erhaltenen Schwefeltrioxidanteil gemacht werden kann, werden weitere Experimente unter SO_3 durchgeführt. Dies erfolgt mittels Eindüsung einer wässrigen Lösung von Eisen- oder auch Ammoniumsulfat. Dieses zersetzt sich bei erhöhten Temperaturen unter Freisetzung von SO_3. Somit kann die Sulfatierungskinetik für definierte SO_3-Gehalte untersucht werden. Diese sind entsprechend niedrig gewählt, da die Sulfatierungsreaktion unter SO_3 sehr viel schneller abläuft. Für 100 ppmv SO_3 (aus Ammoniumsulfat) erhält man bei einer Temperatur von 600°C für zuvor abgeschiedenen NaCl-Partikel bereits nach vier Minuten 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. Des Weiteren zeigt sich das bereits beschriebene Abrunden der einst kubischen Partikel bei deren Reaktion zu Sulfaten (Abbildung 63, Abbildung 64).

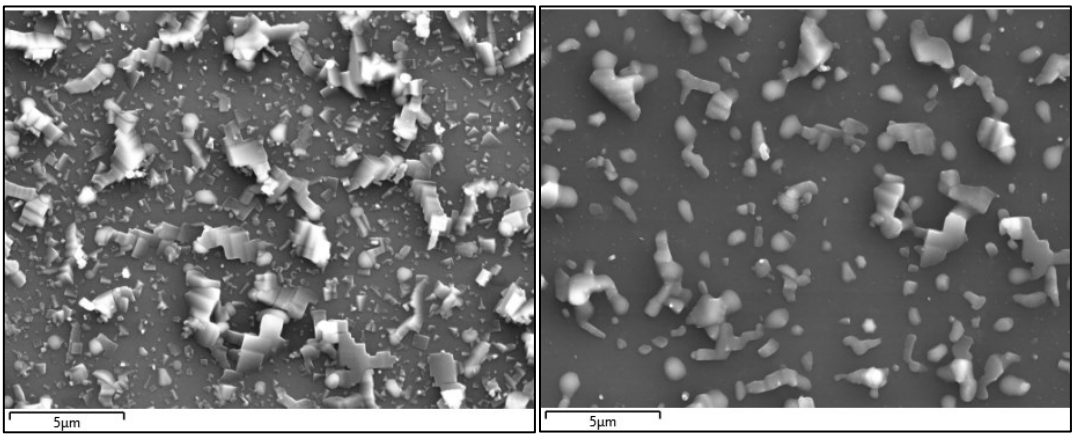


Abbildung 63: REM-Aufnahmen a) Abscheidung NaCl-Partikel unter N_2 mittels Zerstäuber auf Si-Substrat bei 600°C; b) Partikel nach 4 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und SO_3 (100 ppmv, aus Ammoniumsulfat), bei 600°C

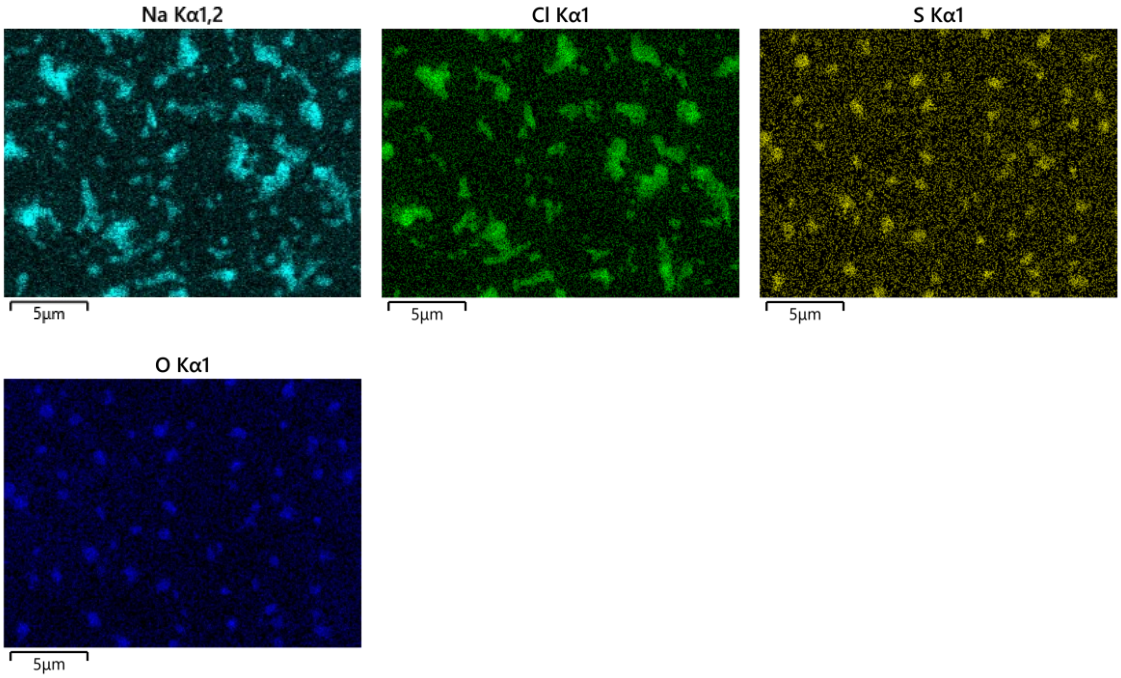


Abbildung 64: EDX-Mapping der Partikel aus Abbildung 63 b) nach 4 Minuten im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und SO_3 (100 ppmv, aus Ammoniumsulfat), bei 600°C

In der realen Anlage kann aufgrund unterschiedlicher katalytischer Bestanteile mit dem Auftreten von SO_3 gerechnet werden. Allerdings liegt das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen mehr auf der Seite des SO_2. Die Laborergebnisse zeigen, dass unter SO_3 eine Sulfatierungsreaktion sehr viel schneller ablaufen kann. Aber auch hier liegen die Reaktionszeiten selbst für sehr hohe Temperaturen und gleichzeitig hohen Schwefelmengen noch im Bereich mehrerer Minuten. All dies bestätigt die Annahme, dass die Sulfatierungsreaktion und damit die Chlorfreisetzung zu langsam ist für eine Umwandlung in der Flugphase und daher maßgeblich nach Deposition der Partikel stattfindet.

Bei den Sulfatierungsexperimenten von zuvor abgeschiedenen NaCl-Partikeln auf den Siliziumwafern kann außerdem beobachtet werden, dass möglicherweise aufgrund der ablaufenden Sulfatierungsreaktion eine gewisse Mobilität der Partikel auf dem Substrat bei erhöhten Temperaturen gegeben ist. Man beobachtet ein Zusammenclustern (siehe auch Kapitel 4.5) von zuvor einzeln verteilten kubischen Chloriden zu abgerundeten Agglomeraten aus mehreren Partikeln, welche anteilig sulfatiert sind (Abbildung 65).

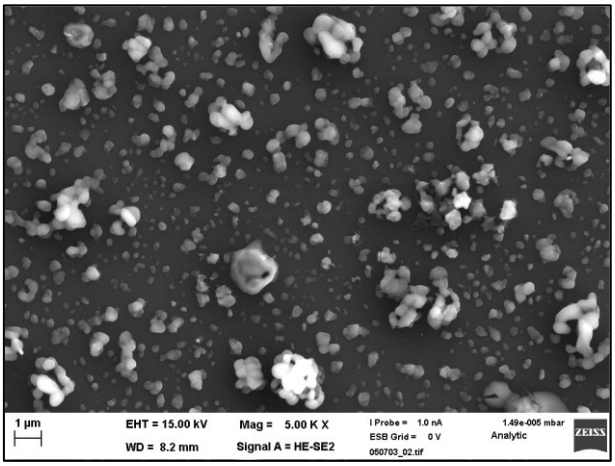


Abbildung 65: Agglomeratbildung von kubischen Salzpartikeln bei Reaktion mit Schwefeldioxid, 1 Minute im Gasstrom mit Sauerstoff (6 vol.-%) und Schwefeldioxid (0,7 vol.%) sowie anteilig SO_3 durch Eisenoxidkatalysator, Temperaturgradient 750-650-550°C

Neben den Experimenten zur Sulfatierungskinetik kann der bestehende Aufbau zur Partikelabscheidung auch zur Ermittlung der Haftwahrscheinlichkeit der erzeugten Chloridpartikel verwendet werden.

In Experimenten zur Sulfatierung in der Anlage sind mittels Probenahmesonde Si-Wafer mit zuvor abgeschiedenen NaCl-Partikeln in den Rauchgasstrom der Anlagen eingebracht worden. Leider ist die Auswertung dieser Experimente nicht sinnvoll möglich. Für die Experimente in der MVV Gersthofen kann lediglich eine vollständige Sulfatierung nach der gewählten Auslagerungszeit von 30 Minuten festgestellt werden. Dabei ist jedoch selbst auf den dem Rauchgasstrom abgewandten Wafer eine zu hohe Deposition von Fremdpartikel aus der Anlage erfolgt, was eine Unterscheidung zu den erzeugten NaCl-Partikeln im REM erschwert. Aus diesem Grund sind in einer zweiten Messung in der Anlage in Rosenheim kürzere Zeiten gewählt worden und außerdem das Hüllrohr der Sonde geschlossen gehalten worden, um einen Fremdpartikeleintrag zu verhindern. Bei diesen Proben kann jedoch anschließend keine Sulfatierung festgestellt werden. Möglicherweise sind die Zeiten zu kurz gewählt worden, da niedrigere Temperaturen und geringere SO_2-Gehalte als in Gersthofen vorgelegen haben. Möglicherweise ist ebenfalls eine niedrigere Sulfatierung durch die Abschirmung der Proben im Hüllrohr erfolgt. Somit können die abgeschätzten Sulfatierungszeiten unter Anlagenatmosphäre leider nicht bestätigt werden.

4.5 Experimente zur Haftwahrscheinlichkeit

Mit dem Zerstäuber-Aufbau (Kapitel 3.2) kann die abgeschiedene Partikelanzahl und –größenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Hierfür werden unterschiedliche

Temperaturgradienten des Gases (maximal 800°C) sowie zusätzlich verschieden hohe Substrattemperaturen (400 bis 600°C) untersucht. Für die höchsten Temperaturen werden die größten Partikel und die höchste Partikelmasse abgeschieden. Die Anhaftung ist für den Temperaturgradienten 800 °C – 700 °C - 600 °C (Substrat bei 600°C) am größten. Ein getrenntes Herabsenken der Gastemperaturen sowie der Substrattemperaturen bis 400°C ermöglicht die Bestimmung der Anhaftung von chloridischen Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Die besonders großen Partikel treten nur bei den höchsten Substrattemperaturen von 600°C auf. Je niedriger die Substrattemperaturen gewählt werden, desto kleiner sind die Partikel (Abbildung 66). Es findet bei hohen Temperaturen offensichtlich eine Partikelanlieferung an bereits vorhandenes Material oder aber sogar ein Partikelwachstum auf dem Substrat statt. Ein Absenken des Gastemperaturgradienten führt zur Anlieferung von deutlich weniger Partikeln (Abbildung 67).

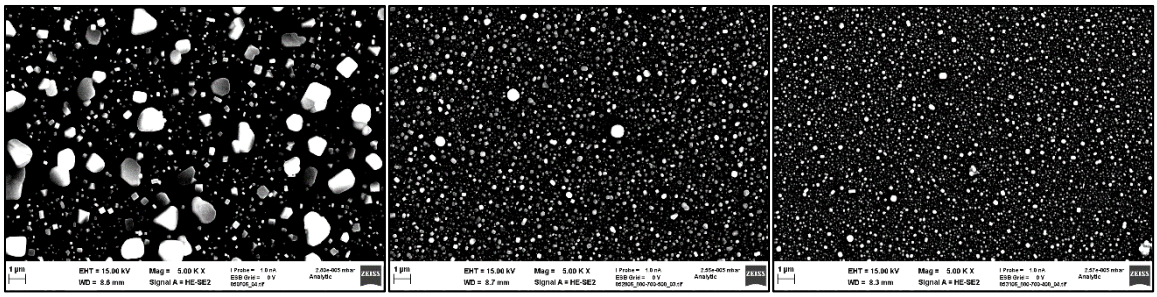


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der abgeschiedenen NaCl-Partikel im Gastemperaturgradienten von 800-700 °C auf Siliziumplättchen mit Substrattemperatur von a) 600°C, b) 500°C und c) 400°C

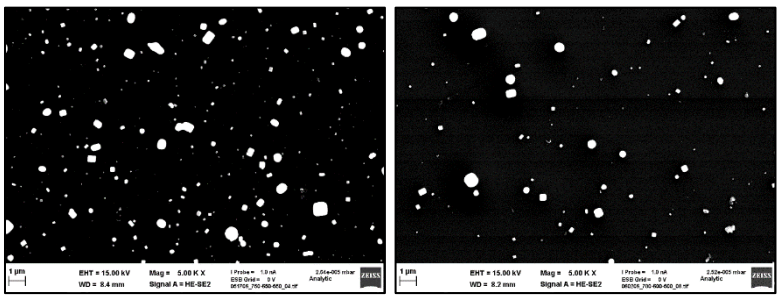


Abbildung 67: REM-Aufnahmen der abgeschiedenen NaCl-Partikel im Gastemperaturgradienten d) 750-650-500°C (Substrattemperatur 550°C) sowie e) 700-600-500°C (Substrattemperatur 500°C)

Tabelle 22: Partikelanzahl, durchschnittlicher Partikelradius und Gesamtvolumen für die unterschiedlichen Temperaturreihen der Abscheidungsexperimente

Temperaturverlauf [°]	800-700-600	800-700-500	800-700-400	750-650-550	700-600-500
Partikelanzahl	889±141	4701±400	6229±593	329±21	145±66
Durchschnittlicher Partikelradius [nm]	117±119	45±38	49±26	109±84	113±78
Gesamtpartikelvolumen [$\mu m^3/\mu m^2$]	0,1592	0,0416	0,0201	0,0181	0,0066

Man erkennt aus Tabelle 22 zum einen, dass bei den hohen Gastemperaturen die meisten Partikel abgeschieden werden. Hierbei ergibt sich außerdem eine Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Hin zu höheren Temperaturen beobachtet man ein Agglomerieren zu größeren Partikeln. Damit nimmt die Partikelanzahl ab und der durchschnittliche Partikelradius zu. Dieser Effekt ist besonders stark bei 600°C Substrattemperatur. Bei 500°C beobachtet man nur noch wenige große Partikel, die Anzahl ist reduziert gegenüber der 400°C-Proben, der durchschnittliche Partikelradius bleibt in etwa gleich bei sehr feinen Partikeln. Ein Absenken der Gastemperatur reduziert die Partikelanzahl deutlich. Die Partikelgröße wird jedoch offensichtlich von der Substrattemperatur bestimmt. Höhere Substrattemperaturen liefern größere Partikel. Betrachtet man hingegen das ermittelte Gesamtpartikelvolumen pro Fläche, so erkennt man, dass die höchsten Temperaturen das größte deponierte Gesamtvolumen an Partikeln aufweisen. Dieses reduziert sich stetig bei Absenken sowohl der Substrattemperatur als auch der Gastemperatur. Höhere Temperaturen im Gas als auch beim Substrat führen somit offensichtlich zu einer bevorzugten Anhaftung von Chloridpartikeln. Das beobachtete Clustering von Partikeln auf Substraten bei erhöhter Temperatur kann ebenfalls in den Temperaturreihen der Partikelprobenahme in den Anlagen beobachtet werden (Kapitel 0). Dass das Clustering auf dem Substrat erfolgt, kann anhand von Experimenten gezeigt werden, bei welchen die Proben nach der Partikeldeposition bei den hohen Substrattemperaturen von 600°C noch für 5, 10 und 15 Minuten ohne weitere Abscheidung im Röhrenofen belassen worden sind. Hierbei kann eine weitere Abnahme der Partikelanzahl bei Steigerung der Partikelgröße beobachtet werden.

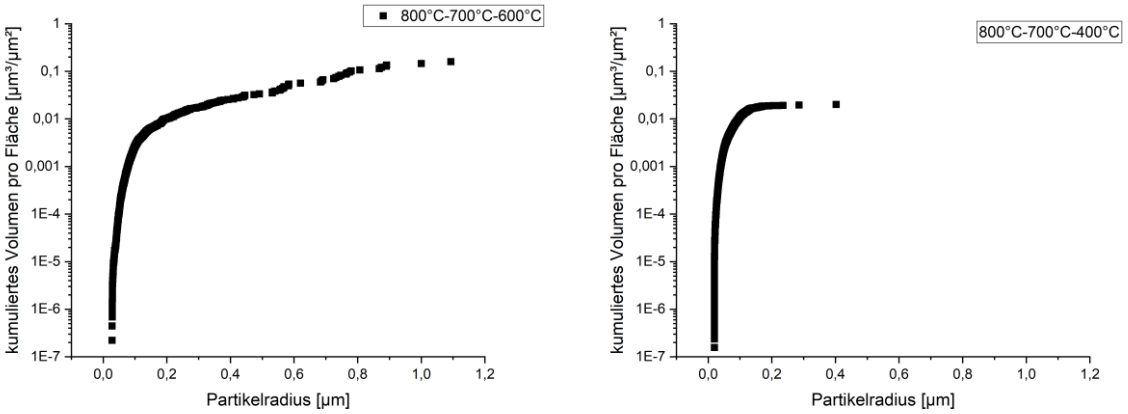


Abbildung 68: kumulierte Partikelvolumenverteilung für die Temperaturgradienten von a) 800-700-600°C und b) 800-700-400°C

Die kumulierte Auftragung des Partikelvolumens in Abbildung 68 zeigt nochmals, dass der größte Anteil des Gesamtvolumens in der Vielzahl kleiner Partikel steckt. Im Fall der höheren Substrattemperatur von 600°C erkennt man jedoch das Ausbilden der großen Partikel, welche nochmals nennenswert zum Partikelvolumen beitragen. Damit ergibt sich aufgrund der großen Partikel bei der höchsten Substrattemperatur auch das höchste Gesamtpartikelvolumen, was dem größten Partikelantransport und damit der höchsten Haftwahrscheinlichkeit entspricht. Jedoch ergibt sich aus der Abschätzung von eingedüsten Chloridpartikeln zum Verhältnis von auf den Wafern abgeschiedenen Material eine Anhaftung im Bereich einstelliger Prozent. Dies ist auch

eine Größenordnung für die Haftwahrscheinlichkeit, wie sie sich für die Partikel in der realen Anlage ergibt.

4.6 Cl_2-Erzeugung, Cl_2-Auffang und Cl_2-Nachweis im Labor

Um die vielfach diskutierten unterschiedlichen Wirkweise von HCl gegenüber Cl_2 zu untersuchen, werden in einem Laboraufbau definierte Mengen Cl_2 erzeugt, welche anschließend in geeigneten Lösemitteln aufgefangen und mit unterschiedlichen Methoden quantifiziert werden. Hierfür sind erste Versuche mit wässrigen Lösemitteln durchgeführt worden. Die Anwesenheit von SO_2 in wässrigem Milieu führt jedoch zur Reduktion des Cl_2 zu Cl^-, was eine Unterscheidung von dem in Lösung aufgefangenen HCl unmöglich macht. Aus diesem Grund wird eine Waschflaschenserie erstellt, worin die erste Waschflasche sauer gestellt ist (mittels Schwefelsäure oder Salpetersäure 0,5 Molar). Darin lässt sich das HCl noch lösen und als Cl^- nachweisen. Die Löslichkeit des SO_2 im sauren ist sehr niedrig, weshalb dieses weitestgehend nicht in der ersten sauren Waschflasche abgetrennt wird. Die Löslichkeit von Cl_2 im Sauren ist zwar reduziert, aber noch möglich. Auf diese Weise sollte der Nachweis von nicht reduziertem Cl_2 in der ersten Waschflasche mittels Farbindikator überprüft werden. Leider ergab sich auch beim reinen Einleiten von Cl_2 (ohne HCl) im Gasstrom aus N_2 und Zusatz von SO_2 kein Farbumschlag in der ersten sauren Waschflasche. Offensichtlich löst sich dennoch genügen SO_2, sodass die Reduktion zum Cl^- vollständig abläuft. Auch der Versuch eines anschließenden Ausblasens von gelöstem Cl_2 mittels N_2 in eine zweite basische Waschflasche (besonders gute Löslichkeit für Cl_2) im Anschluss an die saure Waschflasche, bleibt in Bezug auf den Cl_2-Nachweis erfolglos. In Anwesenheit von SO_2 kann der Indikatornachweis mittels DPD im wässrigen Milieu nicht angewendet werden. Ohne Schwefeldioxid funktioniert dieser hingegen gut und kann zur Quantifizierung der mittels Chlorgenerator erzeugten Konzentration herangezogen werden. Ein Einleiten des Chlors in basische Waschflaschen (NaOH, 0,1 Molar, 150ml) führt bei den im Generator erzeugten Chlormengen zur vollständigen Aufnahme des Chlors in der ersten Waschfalsche. Ein Austrag in eine zweite basische Waschflasche erfolgt nicht.

Für den Aufbau des Chlorgenerators wird ebenfalls der Versuch des indirekten Chlornachweises über eine Fällungsreaktion durchgeführt. Hierbei wird das Gasgemisch aus Cl_2 mit N_2 und zusätzlich SO_2 auf eine NaOH-Lösung gegeben. Darin ist die Löslichkeit aller Komponenten sehr hoch. Man erwartet eine Reduktion des Cl_2 zu Cl^-. Dieses kann mittels ionenselektiver Elektrode bestimmt werden. Gleichzeitig findet in der ablaufenden Redoxreaktion die Oxidation vom vierwertigen Schwefel (SO_2) zum sechswertigen Schwefel (SO_4^{2-}) statt. Letzteres kann mittels Fällungsreaktion bestimmt werden. Es müsste folglich im gleichen Maße Sulfat entstehen, wie Cl_2 zu Cl^- reduziert wird. Ein Vergleich der beiden Analysemethoden ISE und Fällungsreaktion ergibt teilweise eine sehr gute Übereinstimmung. Leider gelingt dieser indirekte Nachweis nur im ansonsten sauerstofffreien Reaktionsgas. Ist zusätzlicher Sauerstoff vorhanden, so führt dieser zu zusätzlicher Oxidation des Schwefeldioxids zu Sulfat, was zusätzliches Fällungsprodukt ergibt. Eine Übertragung dieses Analyseverfahrens vom Chlorgeneratoraufbau gelingt somit weder für den Laboraufbau zur Sulfatierungsreaktion sowie für die Messung an der realen Anlage.

Eine dritte Herangehensweise ist daher der Einsatz organischer Lösemittel anstatt der wässrigen Lösemittel. Hierbei wird die Chlorierungsreaktion von organischen Substanzen ausgenutzt. Dies geschieht unter Cl_2 und scheint sowohl bei Anwesenheit von HCl als auch SO_2 im Reaktionsgas

weitestgehend unabhängig zu funktionieren. Im Labor wird zum einen die Chlorierung des organischen Lösemittels Anisol (Methoxybenzol C_7H_8O) untersucht, welches bei Kontakt mit Cl_2 Chloranisol bildet. Auch hier kann ein vollständiges Auffangen des gesamten Cl_2 in einer ersten Waschflasche nachgewiesen werden.

Es werden Zeitreihen von 5, 15, 30 und 60 Minuten unter Gaseinleitung in Anisol durchgeführt. Hierbei beträgt der N_2–Durchfluss des Chlorgenerators 100 ml/min mit einem Chlorgehalt von ~0,37 Vol.-%. Im Falle der SO_2-Zufuhr wird ein zusätzlicher Gasstrom mit 500 ml/min Stickstoff und darin 5 ml/min SO_2 auf die jeweils 50 ml Anisol geleitet. Die Analyse erfolgt mittels Gaschromatograph- Massenspektrometer. Aus den Peakflächenverhältnissen des Totalionenstroms des chlorierten Anisols zur Fläche des (bekannten) Anisols ergibt sich unter Verwendung der bekannten Molzahl des Lösemittels der chlorierte Anteil und daraus die reagierten Mole Cl_2 (Tabelle 23).

Tabelle 23: Zeitreihen Cl_2 (0,37Vol.-%) auf Anisol, mit und ohne SO_2, GC-MS Auswertung: chlorierte Anteile Anisol und entsprechende Mole Cl_2

Versuchszeit [Minuten]	Anisol mit Cl_2 (in N_2) (0,37 Vol.-%)			Anisol mit Cl_2+SO_2 (in N_2)		
	Peakanteil Chloranisol/Anisol		Mole Cl_2	Peakanteil Chloranisol/Anisol		Mole Cl_2
5	0,02	%	$9{,}15 * 10^{-5}$	0,21	%	$9{,}61 * 10^{-4}$
15	0,44	%	$2{,}01 * 10^{-3}$	1,89	%	$8{,}65 * 10^{-3}$
30	5,71	%	$2{,}61 * 10^{-2}$	4,48	%	$2{,}05 * 10^{-2}$
60	15,15	%	$6{,}93 * 10^{-2}$	12,82	%	$5{,}87 * 10^{-2}$

Für die Zeitreihen der Chloreinleitung in Anisol ergeben sich sowohl für reines Cl_2 als auch unter der Anwesenheit von SO_2 vergleichbare Werte. Somit gelingt auf diese Weise ein Nachweis von Cl_2, welcher lediglich in geringem Maße durch SO_2 beeinflusst wird. Vor allem für die kurzen Zeiten lässt sich jedoch keine Linearität in der durch Chlorierung aufgenommenen Chlormenge erkennen. Dies hängt möglicherweise mit der gewählten Auswertemethode des Peakflächenvergleichs von Chloranisol zu Anisol zusammen. Hierbei zeigt sich, dass der Anisolpeak im Chromatogramm des GC-MS eine sehr hohe Intensität hat. Wenn diese für das Gerät zu hoch ist, so erfolgt eine unzuverlässige Bestimmung der Peakfläche des Edukts Anisol. Die so erhaltenen Werte für die Mole Cl_2 aus Tabelle 23 können somit etwas zu hoch liegen. Dies kann die Differenzen der Auswertung, vor allem bei den kurzen Zeiten erklären, bei denen noch verbleibend hohes Edukt vorhanden ist. Abhilfe könnte hier eine Verdünnung der Messlösung mit einem anderen Lösemittel schaffen. Idealerweise würde jedoch mit einer Kalibrierlösung für das GC-MS oder der Verwendung eines internen Standards ausgewertet.

Tabelle 24: Massenzahl der chlorierten Spezies der organischen Substanzen Anisol und TMB

	Anisol	Chloranisol	Dichloranisol	TMB	Chlor-TMB	Dichlor-TMB
Massenzahl m/z	108	142	176	168	202	236

Aufgrund der fehlerbehafteten Auswertung von chloriertem Anisol wird als weitere organische Substanz Trimethoxybenzen (TMB) verwendet. Dies liegt als Feststoff vor und muss daher in einem geeigneten Lösemittel in Lösung gebracht werden. Auf diese Weise kann das Edukt TMB für die GC-MS-Peakanalyse ausreichend niedrig gewählt werden. Das chlorierte Reaktionsprodukt von TMB (Massenzahl 168) ist 2-Chloro-1,3,5-Trimethoxybenzen (Massenzahl 202) (siehe Tabelle 24). Das gewählte Lösemittel ist Ethylacetat. Dieses kann auch chloriert werden, jedoch ist die Unterscheidung zum chlorierten TMB möglich. Idealerweise verwendet man jedoch ein nicht chlorierbares organisches Lösemittel. Viele der organischen Lösemittel - wie beispielsweise auch Heptan - zeigen eine Chlorierung unter Cl_2.

Für dieselben Versuchsparameter wie den oben beschriebenen Experimenten für Anisol werden die Gasgemische Cl_2 sowie Cl_2 mit SO_2 auf Probelösungen aus 50ml Ethylacetat mit je 0,25g TMB für die Zeiten von 1, 5 ,15 und 30 Minuten gegeben (Tabelle 25).

Tabelle 25: Zeitreihen Cl_2 (0,37Vol.-%) auf TMB (in Ethylacetat), mit und ohne SO_2, GC-MS Auswertung: chlorierte Anteile TMB und entsprechende Mole Cl2

Versuchszeit [Minuten]	TMB mit Cl_2 (in N_2) (0,37 Vol.-%)			TMB mit Cl_2+SO_2 (in N_2)		
	Peakanteil Cl-TMB/ges. TMB		Mole Cl_2	Peakanteil Cl-TMB/ges. TMB		Mole Cl_2
1	0,9	%	$1,34 * 10^{-5}$	1,4	%	$2,08 * 10^{-5}$
5	11,9	%	$1,77 * 10^{-4}$	8,1	%	$1,20 * 10^{-4}$
15	74	%	$1,10 * 10^{-3}$	72,5	%	$1,08 * 10^{-3}$
30	99,9	%	$1,48 * 10^{-3}$	99,9	%	$1,48 * 10^{-3}$

Zum einen zeigt sich gegenüber den Versuchen mit Anisol, dass durch die Wahl der geringeren Konzentration des Edukts für das TMB bereits nach 30 Minuten eine vollständige Chlorierung der Ausgangssubstanz unter 0,37 Vol.-%-Chlorgehalt im Reaktionsgas erfolgt. Aus diesem Grund werden andere Zeitschritte gewählt. Wiederum ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Experimente ohne und mit SO_2, was den von Schwefeldioxid unabhängigen Nachweis von Cl_2 mittels or-

ganischer Substanzen bestätigt. Auch für TMB kann eine Querempfindlichkeit auf HCl ausgeschlossen werden. Vergleicht man die gemessenen Mole Cl_2 der 15-minütigen Versuche unter TMB mit denen von Anisol, so ergeben sich Werte der gleichen Größenordnung. Der Grund für höhere Werte bei Anisol ist der unzuverlässigen Peakauswertung (siehe oben) geschuldet. Aus diesem Grund sind die Messwerte unter TMB als verlässlicher anzunehmen. Es gelingt der Einfang sowie eine SO_2 unabhängige Quantifizierung des erzeugten Cl_2 mittels TMB in Ethylacetat.

In weiteren Versuchen wird der Chlorgehalt des Gases aus dem Generator um den Faktor 10 auf nunmehr 0,037 Vol.-% reduziert, um in jedem Fall die vollständige Chlorierung des TMB zu verhindern und außerdem die untere Nachweisgrenze zu bestimmen. Für alle Zeitschritte von 5, 15 und 30 Minuten gelingt der Nachweis von chloriertem TMB. Zum Vergleich wird ein Einleiten von Cl_2 in NaOH mit anschließender DPD-Auswertung durchgeführt. Aus der ermittelten Chlorfracht des Generators von $1{,}6 * 10^{-6}$ mol/min werden die zu erwartenden Mole an Cl_2 für die drei Zeitschritte abgeschätzt (Tabelle 26).

Tabelle 26: Zeitreihen Cl_2 (0,037Vol.-%) auf TMB (in Ethylacetat), ohne SO_2, GC-MS-Auswertung: chlorierte Anteile TMB und entsprechende Mole Cl_2, Vergleich DPD-Indikatoranalyse

Versuchszeit [Minuten]	TMB mit Cl_2 (in N_2) (0,037 Vol.-%)			DPD-Indikator aus Cl_2 in NaOH
	Peakanteil Cl-TMB/ges. TMB		Mole Cl_2	Mole Cl_2
5	0,1	%	$1{,}42 * 10^{-6}$	$8{,}00 * 10^{-6}$
15	0,6	%	$8{,}39 * 10^{-6}$	$2{,}40 * 10^{-5}$
30	1,9	%	$2{,}82 * 10^{-5}$	$4{,}80 * 10^{-5}$

Für alle drei Zeitschritte gelingt der Nachweis von chloriertem TMB. Für fünf Minuten ergibt sich lediglich ein chlorierter Anteil von 0,1%, was einer Molmenge Cl_2 von $1{,}42 * 10^{-6}$ mol entspricht, d. h. bis zu dieser Konzentration ist ein Nachweis noch möglich (Peak im Chromatogramm des Totalionenstroms gerade noch quantifizierbar). Ein Vergleich mit den mittels DPD-Indikator bestimmten Chlorgehalten für die zu erwartende Cl_2-Menge in den verschiedenen Zeitschritten von 5, 15 und 30 Minuten liefert Werte vergleichbarer Größenordnung, wobei nach 30 Minuten lediglich eine um Faktor 1,7 niedrigere Konzentration mittels TMB- und GC-MS-Nachweis ermittelt wird, als aus den DPD-Indikatoranalysen erwartet. Die beiden Methoden scheinen in guter Übereinstimmung zu funktionieren, wobei nur die Methode mit den organischen Lösemitteln in einer Atmosphäre mit SO_2 verwendet werden kann.

In einem weiteren Schritt werden die ermittelte Nachweismethode für Cl_2 am Sulfatierungs-Laboraufbau eingesetzt. Hier soll sowohl in wasserfreier als auch in wasserhaltiger Gasatmosphäre eine Untersuchung hinsichtlich Cl_2 erfolgen. In beiden Fällen kann aufgrund des offensichtlich sehr geringen Cl_2 Gehalts nur bei der Probenahme von 15 Minuten eine quantifizierbare Menge Cl_2 gemessen werden, bei 5 und 1 Minute ergeben sich keine Peaks von chloriertem TMB. In wasserfreier Atmosphäre, wo ausschließlich Cl_2 entstehen sollte, wird mit $6{,}51 * 10^{-7}$ mol eine sehr

geringe Konzentration gemessen, welche laut Abschätzungen aus dem Salzumsatz und der Annahme einer vollständigen Umsetzung als Cl_2 rund zwei Größenordnungen höher liegen müsste. In der wasserhaltigen Atmosphäre, wo hingegen nur anteilig Cl_2 erwartet würde, kann eine geringfügig höhere Konzentration von $9{,}74 * 10^{-7}$ mol bestimmt werden. Zum einen ist unklar, weswegen die Cl_2-Menge in wasserfreier Atmosphäre so gering ist, zum anderen erfolgt durch den Eintrag von Wasser aus der wasserhaltigen Atmosphäre in die organische Probenahmelösung möglicherweise eine Beeinflussung des Messwerts. Abschließend kann festgestellt werden, dass zumindest ein gewisser Anteil an Cl_2 auch in der wasserhaltigen Reaktionsatmosphäre angenommen werden kann. Um dies nochmals im Detail zu untersuchen, werden Experimente mit Cl_2 unter schrittweiser Hinzunahme weiterer Gase durchgeführt. Bei diesen Experimenten werden ebenfalls Stahlproben bei erhöhten Temperaturen dem Reaktionsgas ausgesetzt, um eine Aussage über die Korrosivität von Cl_2 in der entsprechenden Atmosphäre zu bekommen. Für eine gewählte Temperatur von 400°C kann Cl_2 sowohl in der Atmosphäre [N_2+Cl_2] als auch in [N_2+O_2+Cl_2] gemessen werden. Auch bei einer Hinzunahme von Wasserdampf kann in einer Atmosphäre aus [N_2+O_2+Cl_2+H_2O] noch (anteilig) Cl_2 detektiert werden. Bei einer Hinzunahme von SO_2 gelingt kein Cl_2-Nachweis mehr mittels Reaktivprobenahme in TMB-Ethylacetat und GC-MS-Analysen. Bei einer Versuchstemperatur von 600°C können nur für die ersten beiden Atmosphären, [N_2+ Cl_2] und [N_2+O_2+Cl_2], noch Cl_2 detektiert werden. Bei einer Hinzunahme von Wasser (und anschließend weiterer Bestandteile) gelingt kein Cl_2-Nachweis mehr. Eine Quantifizierung der detektierten Cl_2-Gehalte ist aufgrund der sehr niedrig gewählten Cl2-Gehalte (<0,006 Vol.-%) in der Versuchsatmosphäre nicht sinnvoll möglich. Weiterführende Experimente mit höheren Gehalten an Cl_2 (0,1 Vol.-%) ermöglichen weiterhin einen Nachweis von Cl_2 auch in der wasserhaltigen Atmosphäre. Der Nachweis von Cl_2 gelingt sowohl mittels DPD als auch TMB. Gleichzeitig kann eine anteilige Umwandlung von Cl_2 zu HCl mittels Analyse von Waschwasserproben nachgewiesen werden. Es können sowohl Cl^- Ionen mittels ISE als auch ein Ansäuern der Wasserproben durch H^+-Ionen beobachtet werden. Dies resultiert aus anteilig umgewandelten HCl. Die genaue Quantifizierung des umgewandelten Anteils steht zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch aus. Weitere Versuche sollen die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades von der Gastemperatur untersuchen. Außerdem soll die Gasatmosphäre noch um SO_2 ergänzt werden, um den möglichen Cl_2 Nachweis unter Anlagenbedingungen zu untersuchen.

Die Methode des Cl_2-Nachweises mittels organischer Reaktivprobename wird im Rahmen der Partikelmessungen ebenfalls in einer realen Anlage versucht. Hierbei wird zuvor anhand der unteren Quantifizierungsgrenze der TMB-Methode ($\sim 5 * 10^{-6}$ mol Cl) das nötige Probenahmevolumen an Gas aus der Anlage abgeschätzt. Hierbei ist die Annahme, dass der Cl_2-Anteil aus Sulfatierungsreaktion der Partikel in der Anlage rund 10% betragen könnte. Damit ergibt sich ein Probenahmevolumen von rund 110 Litern. Selbst bei Probenahme von 1050 Litern Gasvolumen kann mittels GC-MS keine chlorierte Spezies des eingesetzten TMB detektiert werden. Aus diesem Grund kann geschlussfolgert werden, dass entweder der vorhandene Cl_2-Anteil im Reaktionsgas der Anlage deutlich niedriger liegt oder es möglicherweise bedingt durch Kondensation bei der Probenahme und anschließender Reduktion mit SO_2 zu keinem verbleibenden Cl_2 bei Probenahme mehr kommt. Hierzu sollen ebenfalls die Laborexperimente zeigen, ob bei Vorhandensein von Wasser und SO_2 in der Atmosphäre ein Nachweis von angebotenem Cl_2 noch möglich ist.

4.7 Belags- und Ascheanalysen realer Kraftwerksproben

4.7.1 Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt

4.7.1.1 Morphologie des Asche- und Belagsmaterials

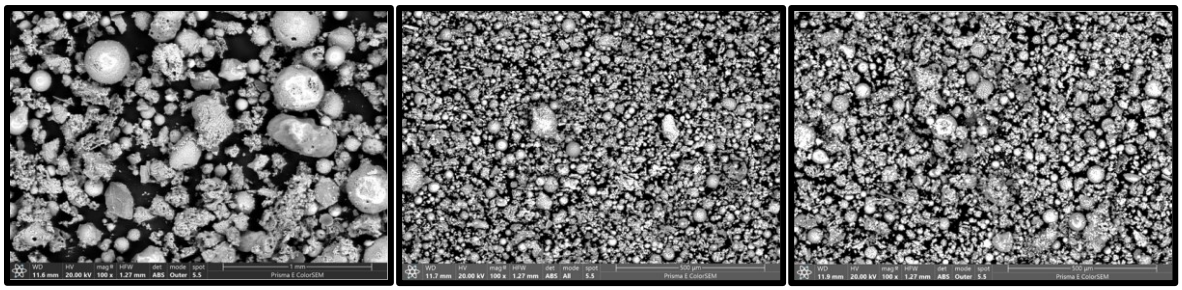


Abbildung 69: REM-Aufnahmen links: Asche 2./3. Zug, mitte: Belag ÜH6 letztes Rohr Abströmseite, rechts: Belag ÜH4 1. Rohr Anströmseite

Aus den Mikroskopaufnahmen erhält man Aufschlüsse über die Morphologie der Partikel. Man erkennt in Abbildung 69, 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 erkenne, dass die größeren Partikel keine homogenen Partikel sind, man erkennt, dass sich daran eine Vielzahl von kleineren Partikel ablagert (Abbildung 70).

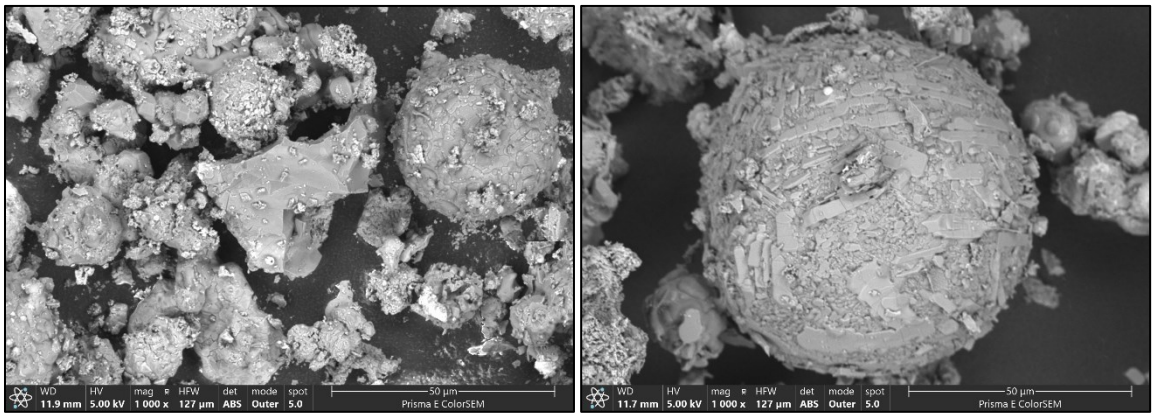


Abbildung 70: Detailaufnahme von Belagspartikeln, links: ÜH3 1. Reihe Anströmseite, rechts: ÜH6: 1. Reihe Anströmseite

4.7.1.2 EDX-Analysen

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.

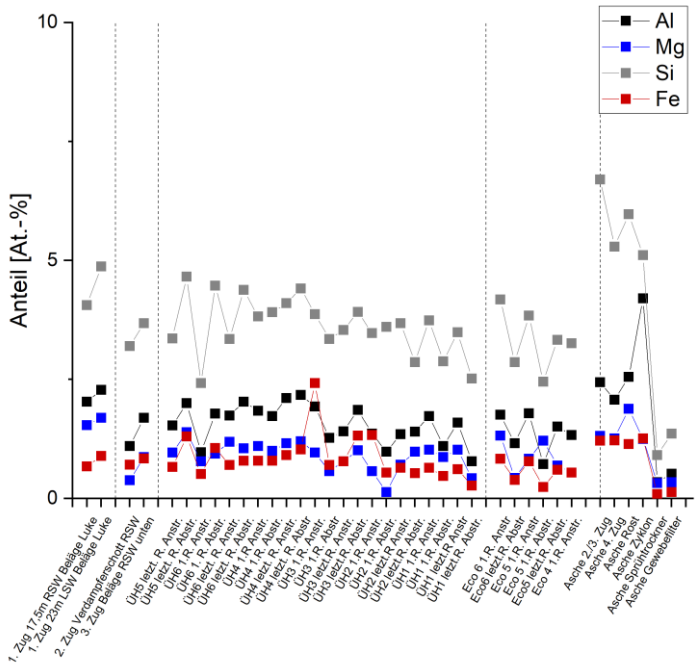


Abbildung 71: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Aluminium, Magnesium Silizium und Eisen entlang der Anlage

Die vier Elemente Aluminium, Magnesium, Silizium und Eisen finden sich im geringen Maße in allen Belägen entlang der Anlage (Abbildung 71). 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. Eine Möglichkeit hierfür wäre auch das Vorhandensein von Aluminiumsilikaten, welche u. a. auch Magnesium oder Eisen enthalten können. 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 abgeschieden werden oder aber durch die Abreinigungszyklen wieder entfernt und damit ausgetragen werden können.

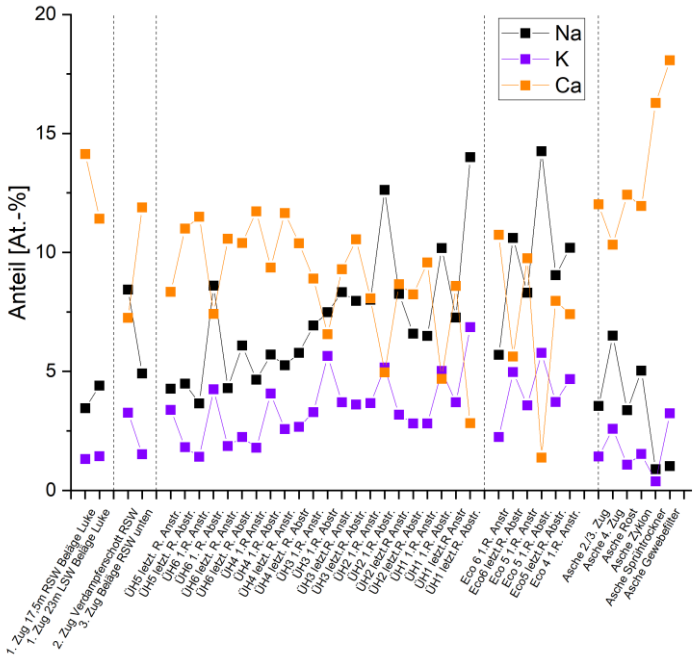


Abbildung 72: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Natrium, Kalium und Calcium entlang der Anlage

Ein anderes Bild ergibt sich für die Alkali- und Erdalkalielemente in Abbildung 72. 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 von deren Absolutanteilen 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.

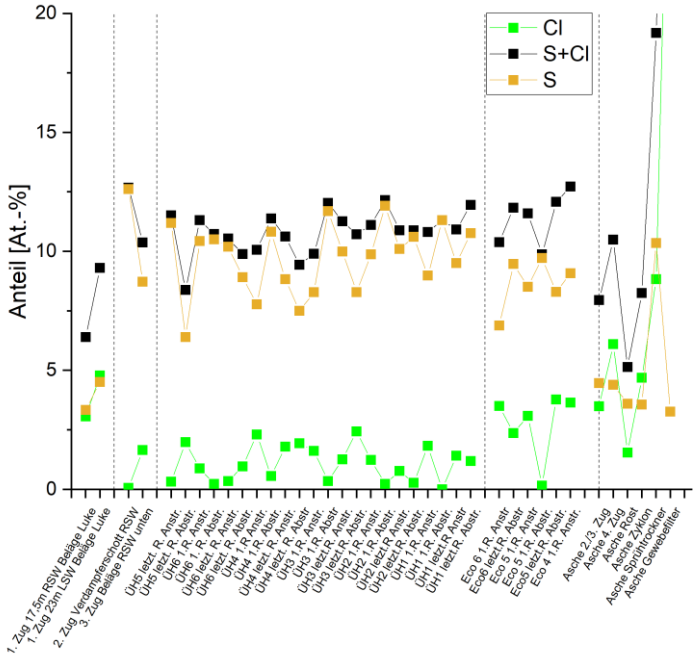
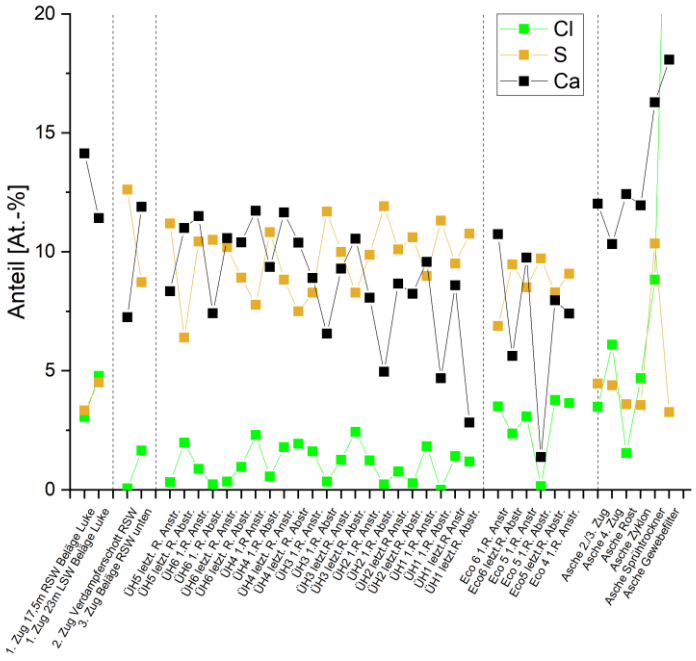
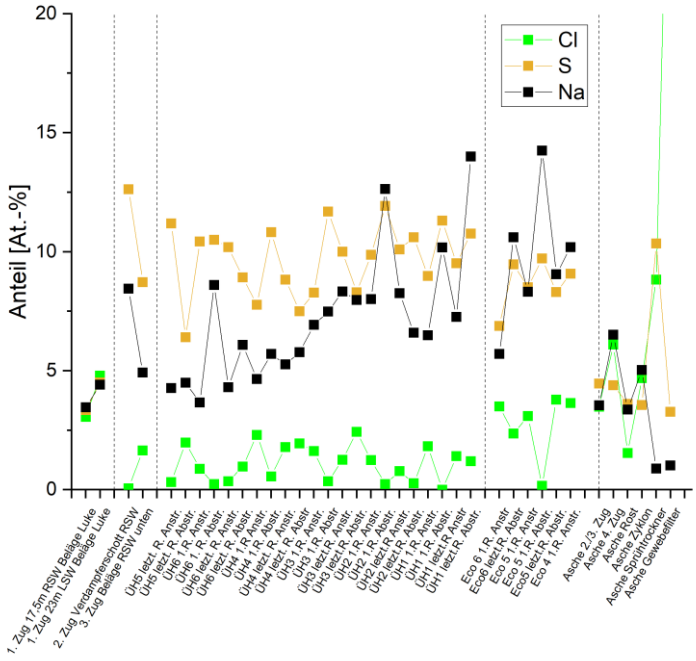


Abbildung 73: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Schwefel und Chlor sowie deren Summe entlang der Anlage

Für die Elemente Schwefel und Chlor ist zu erkennen, dass diese ab dem 2. Zug deutlich unterschiedliche Verläufe zeigen (Abbildung 73). 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 verbleibendes 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.-%).


Cl
S
Ca
Anteil [At.-%]
0
5
10
15
20
1. Zug 17,5m RSW Beilage Luke
1. Zug 23m LSW Beilage Luke
2. Zug Verdampferschott RSW
3. Zug Beilage RSW unten
ÜH5 letzt. R. Anstr.
ÜH5 letzt. R. Abstr.
ÜH6 1. R. Anstr.
ÜH6 letzt. R. Anstr.
ÜH6 letzt. R. Abstr.
ÜH4 1. R. Anstr.
ÜH4 letzt. R. Anstr.
ÜH4 letzt. R. Abstr.
ÜH3 1. R. Anstr.
ÜH3 1. R. Abstr.
ÜH3 letzt. R. Anstr.
ÜH3 letzt. R. Abstr.
ÜH2 1. R. Anstr.
ÜH2 1. R. Abstr.
ÜH2 letzt. R. Anstr.
ÜH2 letzt. R. Abstr.
ÜH1 1. R. Anstr.
ÜH1 1. R. Abstr.
ÜH1 letzt. R. Anstr.
ÜH1 letzt. R. Abstr.
Eco 6 1. R. Anstr.
Eco6 letzt. R. Abstr.
Eco 5 1. R. Anstr.
Eco5 letzt. R. Anstr.
Eco5 letzt. R. Abstr.
Eco 4 1. R. Anstr.
Asche 2./3. Zug
Asche 4. Zug
Asche Rost
Asche Zyklon
Asche Sprühtrockner
Asche Gewebefilter


Cl
S
Na
Anteil [At.-%]
0
5
10
15
20
1. Zug 17,5m RSW Beilage Luke
1. Zug 23m LSW Beilage Luke
2. Zug Verdampferschott RSW
3. Zug Beilage RSW unten
ÜH5 letzt. R. Anstr.
ÜH5 letzt. R. Abstr.
ÜH6 1. R. Anstr.
ÜH6 letzt. R. Anstr.
ÜH6 letzt. R. Abstr.
ÜH4 1. R. Anstr.
ÜH4 letzt. R. Anstr.
ÜH4 letzt. R. Abstr.
ÜH3 1. R. Anstr.
ÜH3 1. R. Abstr.
ÜH3 letzt. R. Anstr.
ÜH3 letzt. R. Abstr.
ÜH2 1. R. Anstr.
ÜH2 1. R. Abstr.
ÜH2 letzt. R. Anstr.
ÜH2 letzt. R. Abstr.
ÜH1 1. R. Anstr.
ÜH1 1. R. Abstr.
ÜH1 letzt. R. Anstr.
ÜH1 letzt. R. Abstr.
Eco 6 1. R. Anstr.
Eco6 letzt. R. Abstr.
Eco 5 1. R. Anstr.
Eco5 letzt. R. Anstr.
Eco5 letzt. R. Abstr.
Eco 4 1. R. Anstr.
Asche 2./3. Zug
Asche 4. Zug
Asche Rost
Asche Zyklon
Asche Sprühtrockner
Asche Gewebefilter

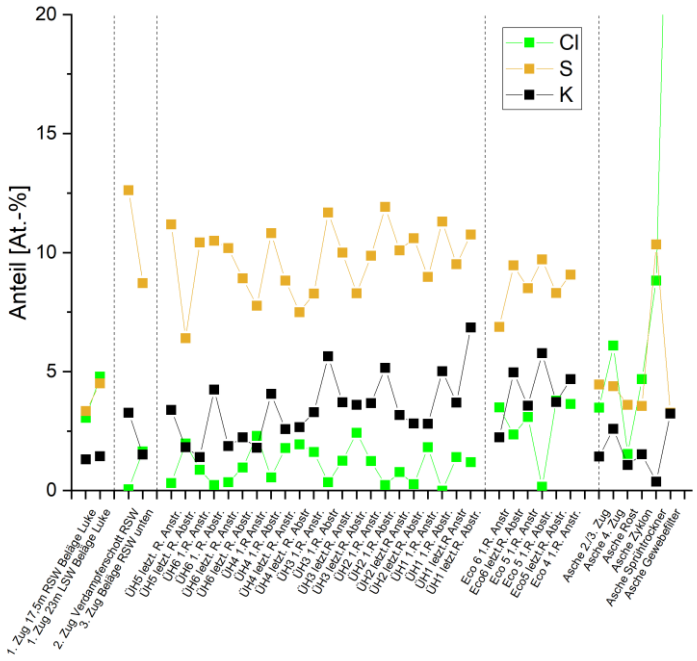


Abbildung 74: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Schwefel und Chlor mit jeweils Calcium, Natrium oder Kalium

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 74). Dies spräche dafür, dass das verbleibende Chlor gemeinsam mit dem Calcium als $CaCl_2$ zu finden wäre, wenngleich 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.

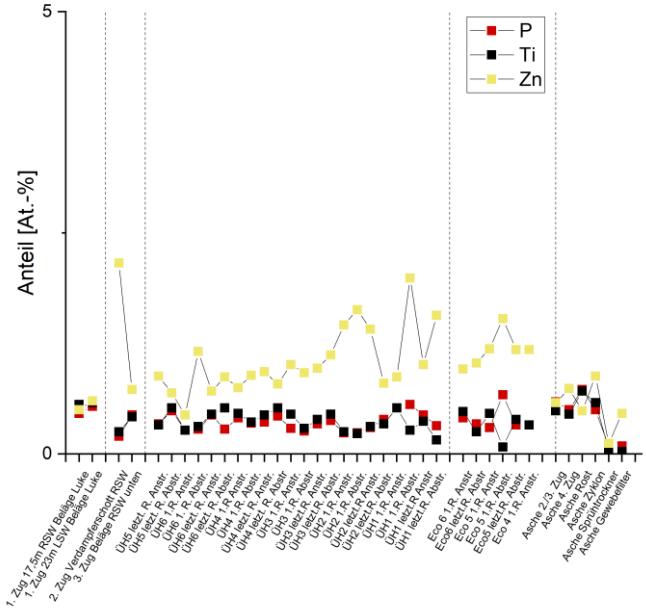


Abbildung 75: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Phosphor, Titan und Zink entlang der Anlage

Der Vollständigkeitshalber seien die weiteren Elemente Phosphor, Titan und Zink gezeigt (Abbildung 75). Diese finden sich in sehr geringen Mengen in fast allen Proben entlang der Anlage. Für das Element Zink sei noch erwähnt, dass dieses aufgrund der Bestimmung mittels EDX eine Peaküberlagerungen mit dem Element Natrium zeigt, was eine fälschliche Charakterisierung als Zink anstelle von Natrium bedingen kann. In gewissen Punkten ähnelt der Verlauf des Zinkgehalts dem des detektierten Natriums. Das Element Blei kann aufgrund der Peaküberlagerung mit Schwefel sowie der sehr hohen Anregungsenergie der Kα-Linie bei der gewählten Beschleunigungsspannung von 15 kV nicht sinnvoll quantifiziert werden.

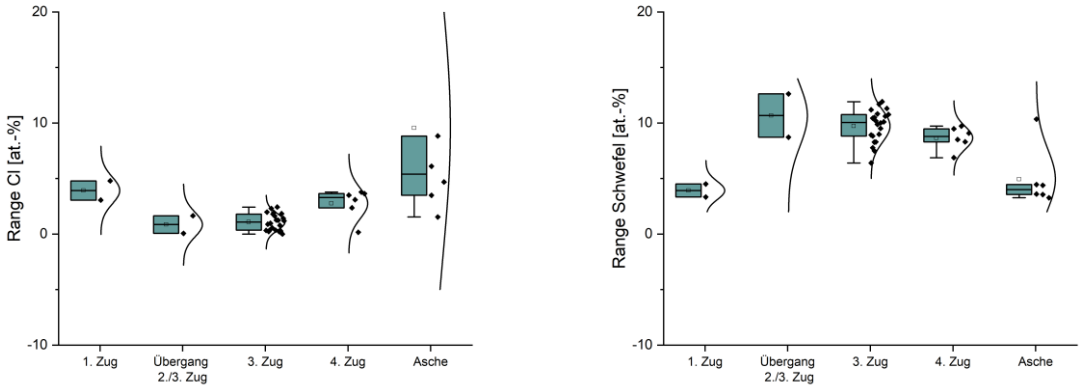


Abbildung 76: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Box-Plot Chlor (ohne Gewebefilter: 32,6 At.-%) und Schwefel entlang der Anlage

In den Auftragungen aus Abbildung 76 wird nochmals das Zusammenspiel von Chlor und Schwefel in Form der Sulfatierungsreaktion deutlich. Dort wo die Chlorgehalte niedriger sind, finden sich entsprechend höhere Schwefelmengen.

Die Abbildung 77 zeigt ebenso die Korrelation von Schwefel zu Chlor. Die Proben aus der Asche enthalten die höchsten (verbleibenden) Chlormengen. Dies wird durch einen Austrag von unreagierten Chloriden in die Asche erklärt. Nicht gezeigt ist der Messwert für die Asche des Gewebefilters, wo durch Rauchgasreinigungsprodukte Chlorgehalte von bis zu 33 At.-% gemessen werden konnten. Auch die Analysen der Belagsproben im 1. Zug ergeben noch erhöhte Chlorgehalte bei vergleichbar niedrigeren Schwefelwerten. Die aus dem 1. Zug entnommenen Proben entstammen Ablagerungen aus Luken der Seitenwand. Hier ist möglicherweise mit Material zu rechnen, welches sich regelmäßiger austauscht, d. h. kürzere Verweilzeiten haben könnte. Dies kann die Existenz von Chlor neben Schwefel erklären. Die Proben aus zweitem und drittem Zug verschieben sich zunehmend auf die Seite des Schwefels. Das Material ist zunehmend sulfatiert und enthält entsprechend weniger verbleibende Chloride. Die Proben des 4. Zuges von den Economisern enthalten wiederum etwas mehr verbleibende Chloride, was durch die dort herrschenden geringeren Temperaturen und eine damit verbundene langsamere Sulfatierung erklärt werden kann.

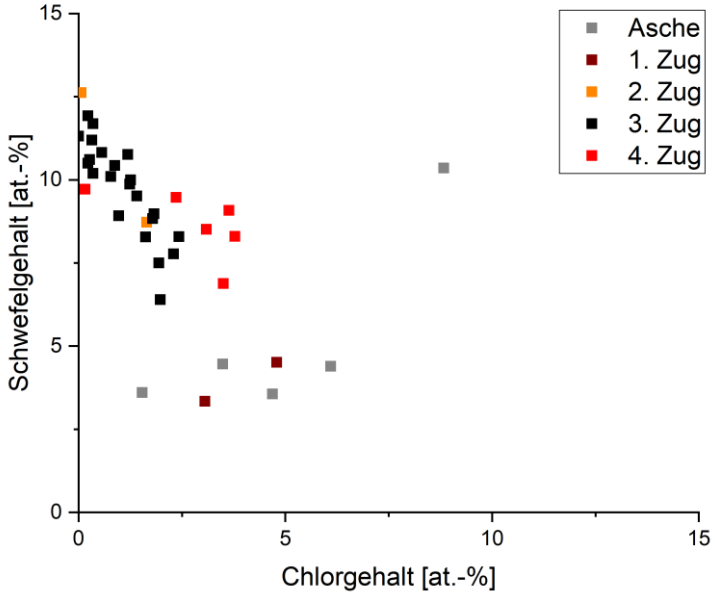


Abbildung 77: EDX-Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Auftragung Schwefel gegen Chlor, Messpositionen entlang der gesamten Anlage (ohne Asche Gewebefilter: Cl=33 At.-%)

In den deponierten Belägen der Wärmetauscherrohre im 3. Zug sind kaum noch (verbleibende) Chloride vorhanden. Abbildung 78 zeigt die Analysen der Beläge unterschieden nach deren Probenahmeposition. Die Anordnung der Überhitzer im 3. Zug des GKS ist von unten nach oben, das heißt von heißerem zu kälterem Teil des Zuges: ÜH5-ÜH6-ÜH4-ÜH3-ÜH2-ÜH1. Das Gleichgewicht liegt bei allen Proben fast vollständig auf der Seite der Sulfate, die Sulfatierung des chlorhaltigen Materials ist weitestgehend abgeschlossen. Eine Unterscheidung der Probenahmeposition im Bezug auf die Temperatur der Messposition ist nicht möglich. Die Proben am ÜH4 und ÜH3 scheinen die höchsten verbleibenden Chlorgehalte zu haben.

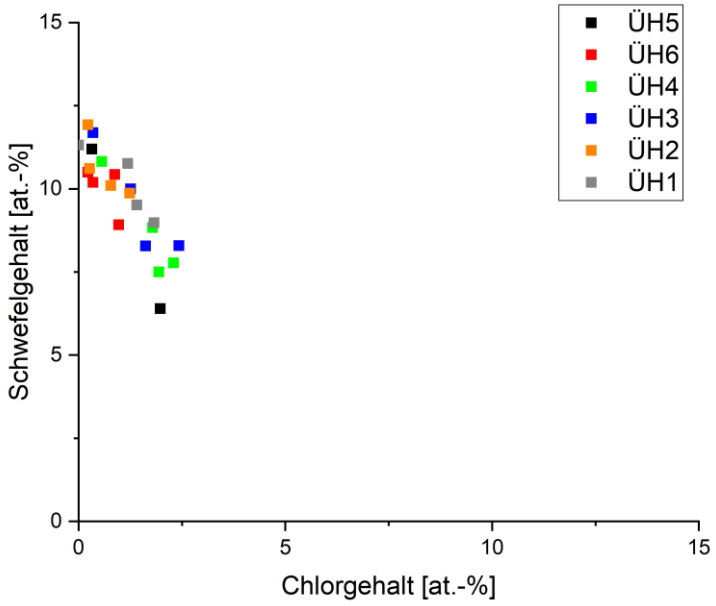


Abbildung 78: EDX Belags- und Ascheanalysen GKS, Revision Oktober 2021, Auftragung Schwefel gegen Chlor, Messpositionen im 3. Zug

4.7.2 MVV Gersthofen

4.7.2.1 Belags- und Ascheanalysen vor und nach Additiveinsatz

Die folgenden Auftragungen zeigen Belags- und Ascheproben der halbjährlichen Anlagenrevisionen von April 2019 bis April 2021. Die Belgasproben sind nach Stillstand entnommen worden, die Ascheproben während Betrieb, zeitnah zu den jeweiligen Revisionen. Die Absolutmengen der Gesamtentsorgungsasche überwiegen laut Aussagen des Anlagenbetreibers deutlich den Mengen des abgeschiedenen Belags. Für die verschiedenen Elemente soll der jeweilige Verlauf entlang und damit der bevorzugte Verbleib in der Anlage betrachtet werden. Die Angaben erfolgen in Atomprozent [At.-%], gerechnet ohne Kohlenstoff.

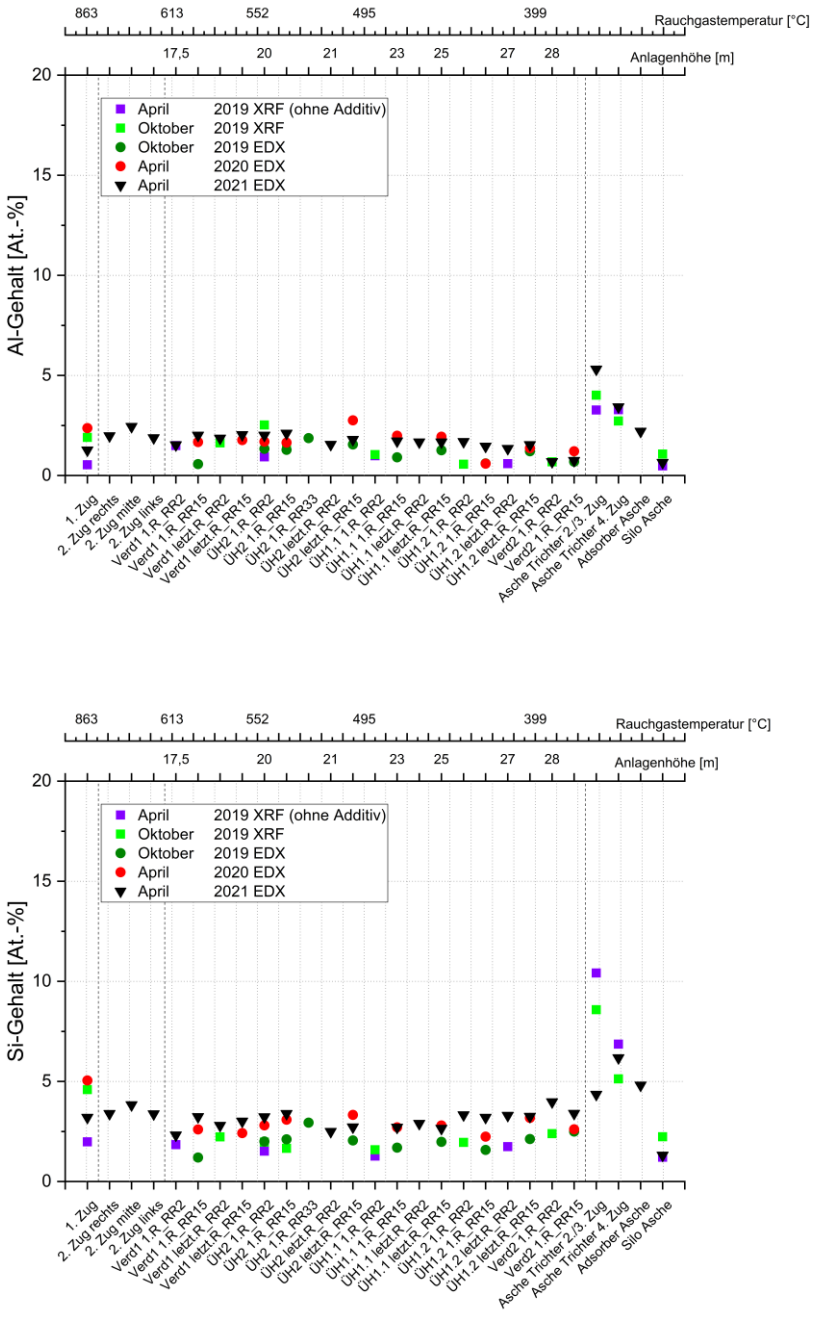


Abbildung 79: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Aluminium und Silizium entlang der Anlage

Für Aluminium und Silizium sind die Gehalte in den Aschen höher als in den Belägen (Abbildung 79). Offensichtlich erfolgt ein vermehrter Austrag dieser Komponenten in die Asche. Beide Komponenten liegen vorwiegend als Oxide vor, deren hohe Schmelztemperaturen (SiO_2 1723°C, Al_2O_3 2054°C (Barin 1995)) für die reduzierte Anhaftung als Beläge verantwortlich sein könnten. Gegenüber den Proben von April 2019 - ohne Additiveinsatz - lassen sich vor allem für Silizium für die nachfolgenden Beprobungen leicht erhöhte Werte feststellen. Beide Elemente sind Bestandteile des Additivs, was die erhöhten Werte erklären kann. Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für die Komponenten Magnesium und Eisen. Auch hier ergeben sich erhöhte Gehalte in der Asche

gegenüber den Belägen (bei geringeren Absolutwerten, andere y-Achsenskalierung). Aus diesem Grund können die Elemente Al, Si, Mg und Fe als nicht-klebrige Komponenten klassifiziert werden. Erhöhte Werte für Eisen in der Asche können sich durch Korrosionsprodukte des Stahls erklären lassen. Hierfür ergibt sich für den Trichter unter dem 2. und 3. Zug ein geringerer Wert für den Eisenaustrag nach Additiveinsatz (Abbildung 80).

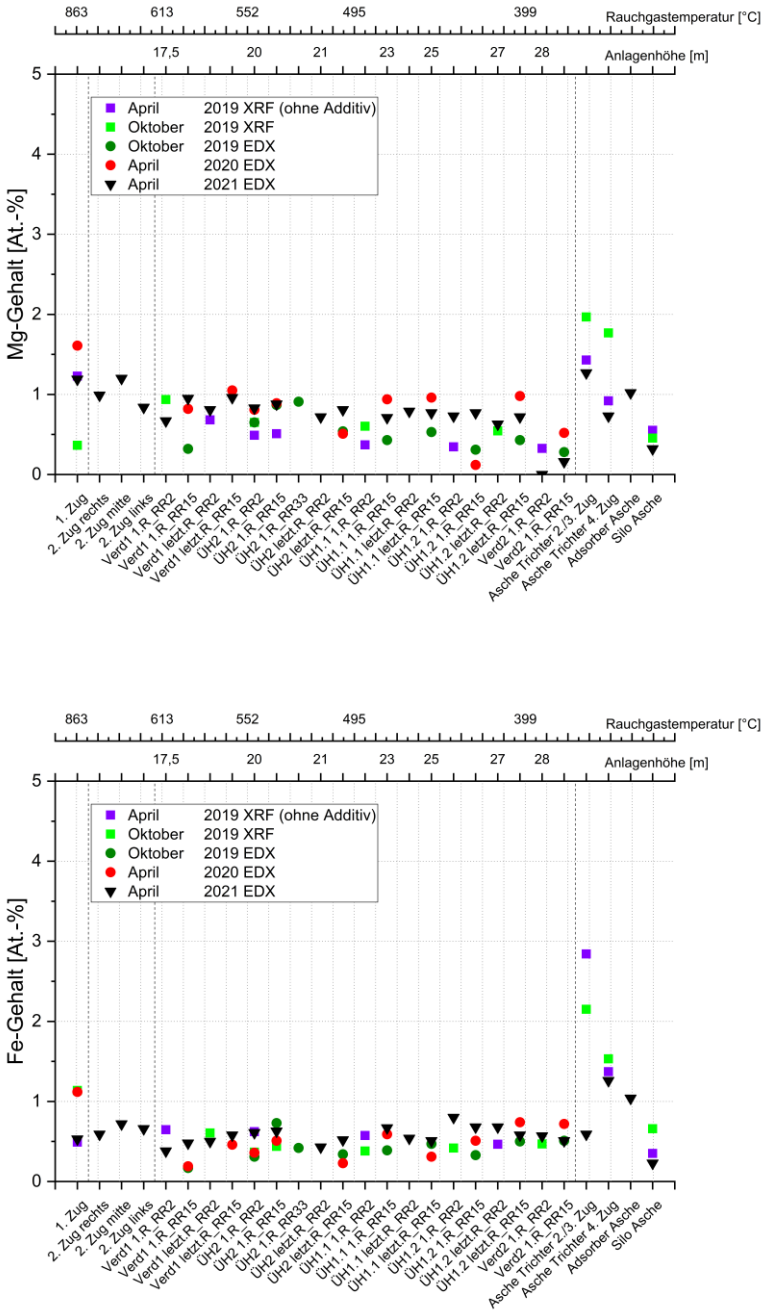


Abbildung 80: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Magnesium und Eisen entlang der Anlage

Hingegen findet man für die Alkalien Natrium und Kalium (Abbildung 81) höhere Gehalte in den Belägen als in der Asche (mit Ausnahme des Rauchgasreinigungsprodukts Natriumbicarbonat in der Silo Asche). Gegenüber den Analysen der Proben ohne Additiv - April 2019 - ergibt sich ein

reduzierter Gehalt in den Belägen, vor allem im vorderen, heißeren Teil der Anlage. Im April 2020 ergeben sich mitunter die geringsten Alkaligehalte. Hier erfolgte offensichtlich eine Substitution durch Calcium, welches im genannten Jahr entsprechend höher ausfällt (erhöhte Additivdosierung gegenüber 2019). Natrium und Kalium finden sich als Alkalichloride und –sulfate. Aufgrund der reduzierten Schmelztemperaturen dieser Komponenten (K_2SO_4: 1069°C; KCl 770°C; Na_2SO_4: 888°C, NaCl 801°C (Barin 1995)), kann die erhöhte Klebrigkeit und die damit bevorzugte Anhaftung in Form von Belägen erklärt werden. Diese Materialklasse kann daher als „klebrige Partikel“ klassifiziert werden. Im Verlauf des Zuges nehmen die Alkalien zu, was mit einer Reduktion von Calcium in diesen Bereichen einhergeht.

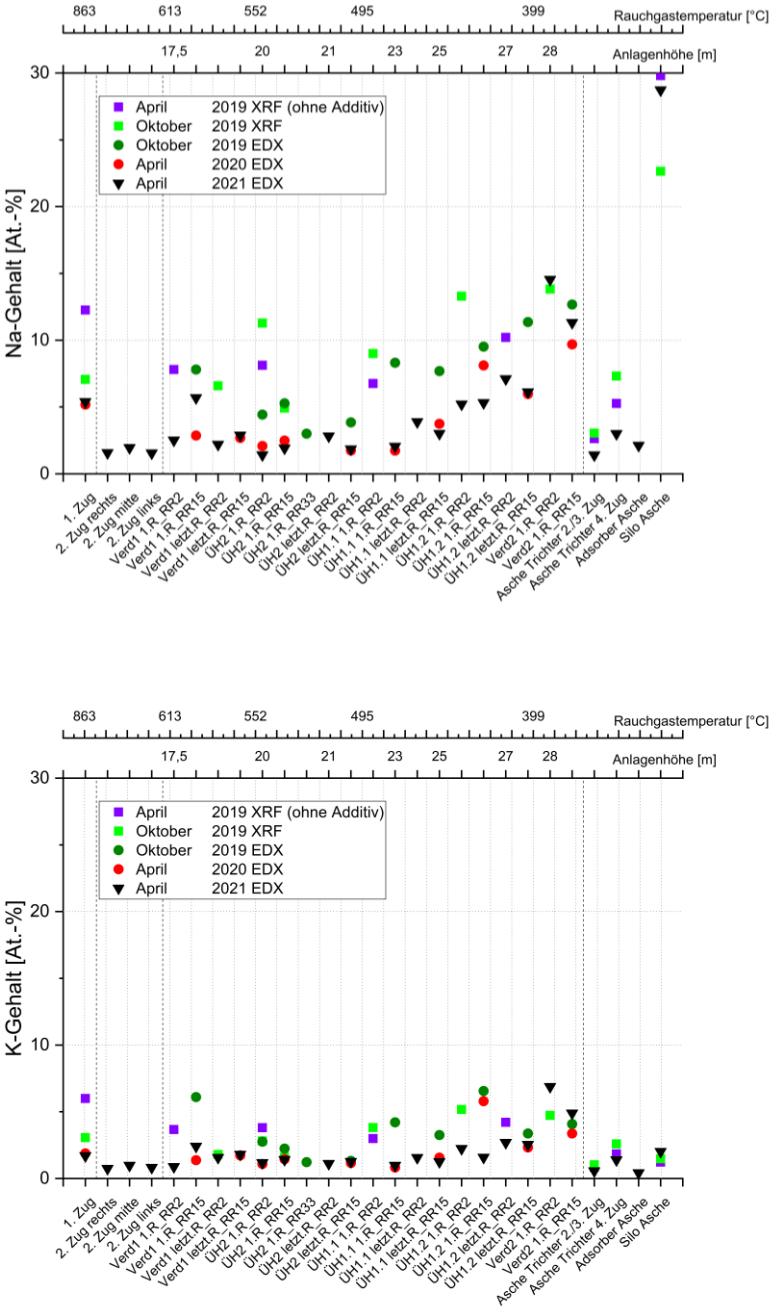


Abbildung 81: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Natrium und Kalium entlang der Anlage

Ein anderes Bild ergibt sich für das Erdalkalielement Calcium. Dieses gelangt auch aus dem Brennstoff in Beläge und Asche. Die deutliche Erhöhung des Calciumgehaltes entlang der betrachteten Analysezeitpunkte ist jedoch offensichtlich eine Folge des ansteigenden Einsatzes des calciumhaltigen Additivs (Abbildung 82).

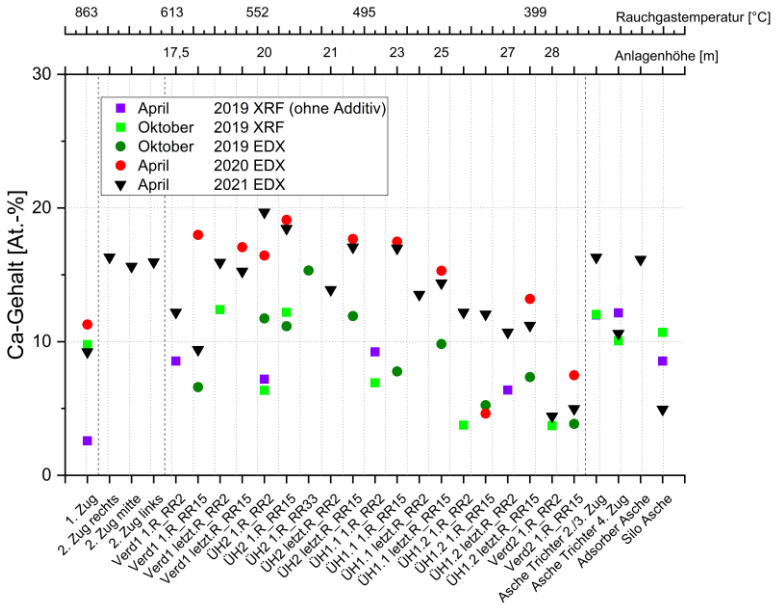


Abbildung 82: EDX Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Calcium entlang der Anlage

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. 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 vorderen Teil der Anlage 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.

Für das Element Calcium ist bekannt, dass dieses u. a. zur Einbindung des im Rauchgas vorhandenen Schwefeldioxids führt. Calcium als Oxid reagiert dabei mit Schwefeldioxid und Sauerstoff über Calciumsulfit zum Calciumsulfat. Die Entschwefelung des Rauchgases sorgt aufgrund der Reduktion des 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.

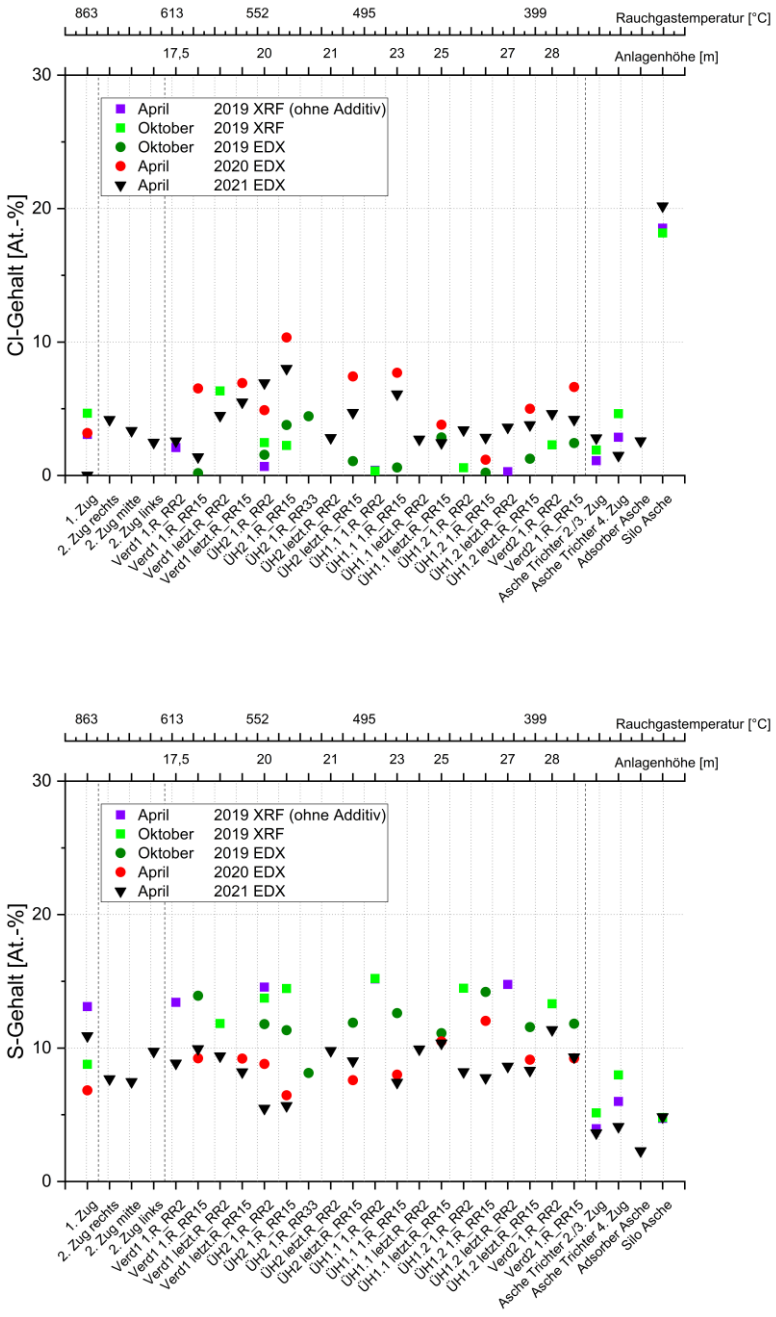


Abbildung 83: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, Chlor und Schwefel entlang der Anlage

Anhand der Daten von Analysen ohne und mit Additiv und der zusätzlichen Entwicklung des steigenden Additiveinsatzes kann der Effekt eines reduzierten Schwefelgehalts bei verbleibend höherem Chlorgehalt in den Belägen beobachtet werden. Die Dosierung des Additivs hat aufgrund der entschwefelnden Wirkung einen Einfluss auf die Sulfatierungsreaktion und dadurch auf den Umsatz der Chloride in den Belägen. Ein reduzierter Umsatz hat eine Reduktion der Chlorfreisetzung zur Folge, was einen positiven Effekt auf den zu erwartenden Korrosionsangriff haben sollte. Für die Gehalte der Aschen zeigen sich für Cl und S jeweils moderat hohe Gehalte. Dies spricht für einen gewissen Austrag von Chloriden in die Asche, welche lediglich anteilig sulfatiert sind. Dies

bestätigt wiederum, dass die Sulfatierungsreaktion relativ langsam verläuft. Der hohe Chlorgehalt in der Siloasche entstammt der gezielten Chlorabscheidung mittels Zusatzstoffen aus der Rauchgasreinigung. Betrachtet man gegenübergestellt den Verlauf von Chlor zu Schwefel für beispielsweise die Proben von April 2021 lässt sich das Zusammenspiel Cl–S in Form der Sulfatierungsreaktion erkennen. Bei steigendem Schwefelgehalt sinkt der Chloranteil und umgekehrt. Beide variieren in einer Art Konkurrenzreaktion.

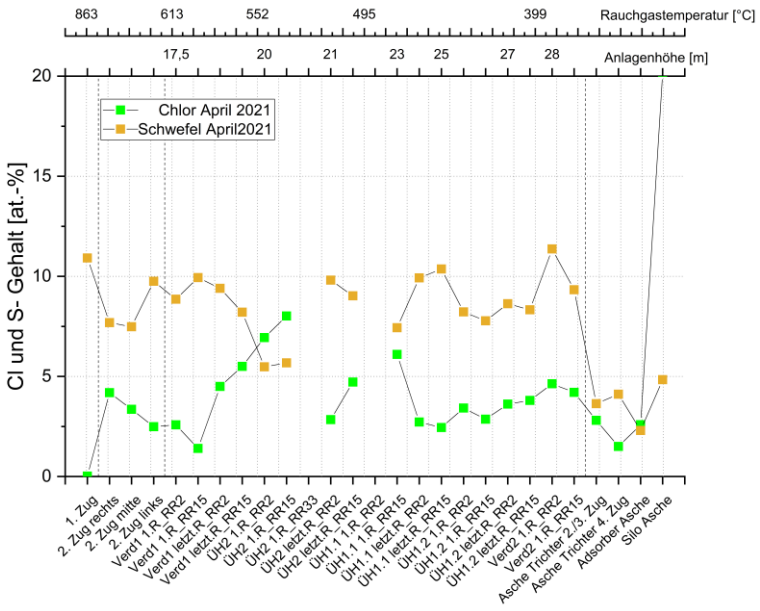


Abbildung 84: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Probenahme April 2021, Chlor und Schwefel entlang der Anlage

Mit zunehmendem Additiveinsatz beobachtet man eine gewisse Reduktion der Gehalte aus der Summe von Chlor+Schwefel. Für die Analysen aus dem April 2021 ergeben sich in den Belägen die niedrigsten Werte an Chlor+Schwefel (Abbildung 85 (a)). Es zeigt sich der zunehmende Trend einer Verschiebung von der reinen Sulfatseite im April 2019 auf einen verbleibenden Chloridanteil in den Folgejahren (Abbildung 85 (b)).

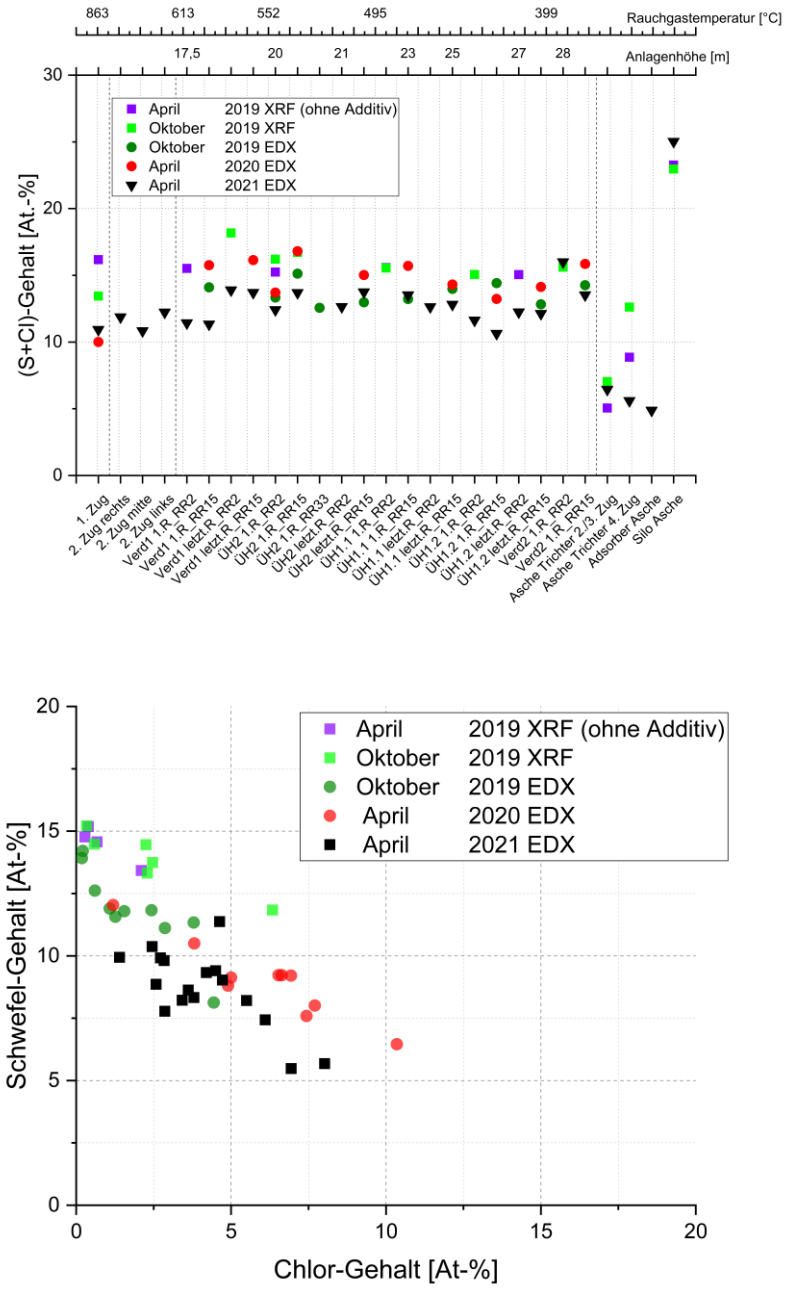


Abbildung 85: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis Oktober 2021, (a) Chlor+Schwefel entlang der Anlage; (b) Korrelation Schwefel zu Chlor im 3. Zug April 2019 (ohne Additiv) -April 2021 (mit Additiv)

Von fast gänzlich durchsulfatierten Belägen im April 2019 ergibt sich ein Verlauf hin zu reduziertem Sulfatanteil bei gesteigertem verbleibenden Chloranteil in den Belägen (Abbildung 85 (b)).

Die Entwicklung einer Reduktion des Schwefelgehalts über die Probenahmezeiten mit zunehmendem Additiveinsatz, bei gleichzeitig verbleibenden erhöhtem Chloridanteil, zeigen die Auftragungen in Abbildung 86.

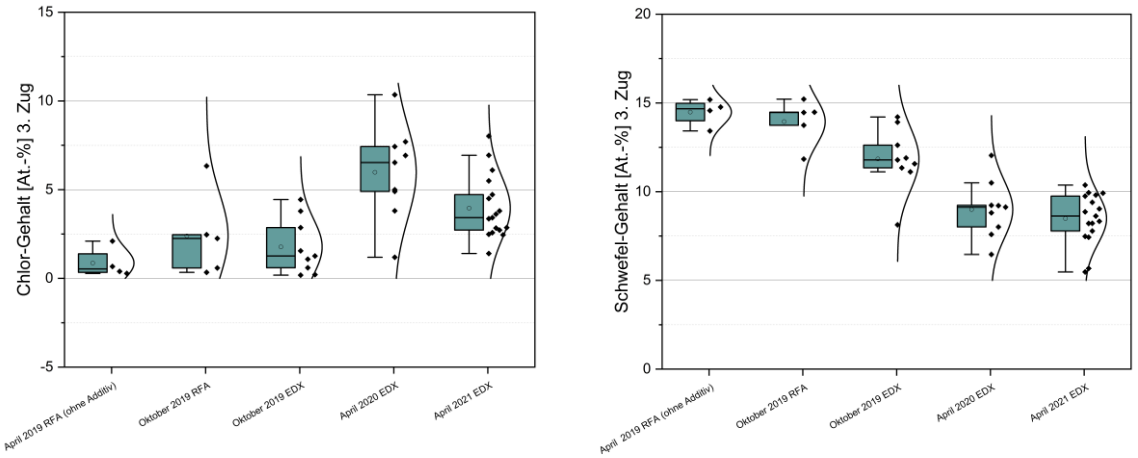


Abbildung 86: EDX-Belagsanalysen 3. Zug, MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis April 2021, Box-Plot der Elemente Chlor (a) und Schwefel (b)

Gleichzeitig ergibt sich eine leichte Abnahme der Gehalte aus der Summe von Chlor und Schwefel hin zu den niedrigsten Werten im April 2021 (Abbildung 87 (a)). Hin zu den jüngsten Probenahmen lässt sich ein geringerer Anteil der Summe aus Schwefel und Chlor in den Belägen ermitteln. Dies könnte zum einen brennstoffbedingt sein oder als ein Effekt des konstant hohen Additiveinsatzes resultieren. Wie bereits in Abbildung 81 (b) dargestellt, bedingt der Einsatz von Additiv einen geringeren Anteil an detektiertem Natriumchlorid in den Belägen. In Abbildung 87 (b) ist der Natriumgehalt in den Belägen dargestellt. Für eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen ohne Additiveinsatz wurde der Calciumgehalt herausgerechnet. Aus diesem Grund ergeben sich veränderte Absolutwerte. Es lässt sich jedoch ebenfalls eine Abnahme des Natriumgehalts in den Belägen bei zunehmendem Additiveinsatz beobachten.

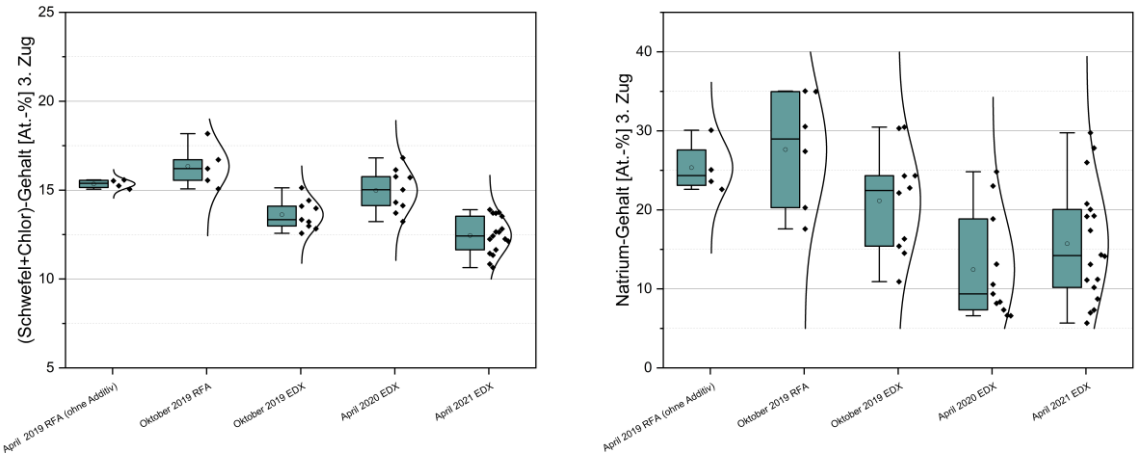


Abbildung 87: EDX-Belagsanalysen 3. Zug, MVV Gersthofen, Revisionen April 2019 bis April 2021, Box-Plot der Elemente Summe Chlor+Schwefel (a) und Natrium (Ca-Gehalt herausgerechnet) (b)

4.7.2.2 Vergleich der SO_2/HCl-Rohgasmessungen MVV Gersthofen vor und nach Additiveinsatz

Für das Kraftwerk MVV Gersthofen kann aus Daten der Zeiträume Januar 2018 bis einschließlich Mai 2022 eine Auswertung der Anlagenmesswerte für die Rohgaskonzentration an HCl und SO_2 durchgeführt werden. Dieser Zeitraum schließt somit den Beginn der Additivdosierung im Kraftwerk zum April 2019 mit ein. Es zeigt sich, dass nach Additiveindüsung sowohl für HCl als auch für SO_2 eine Reduktion der Rohgaswerte auftritt.

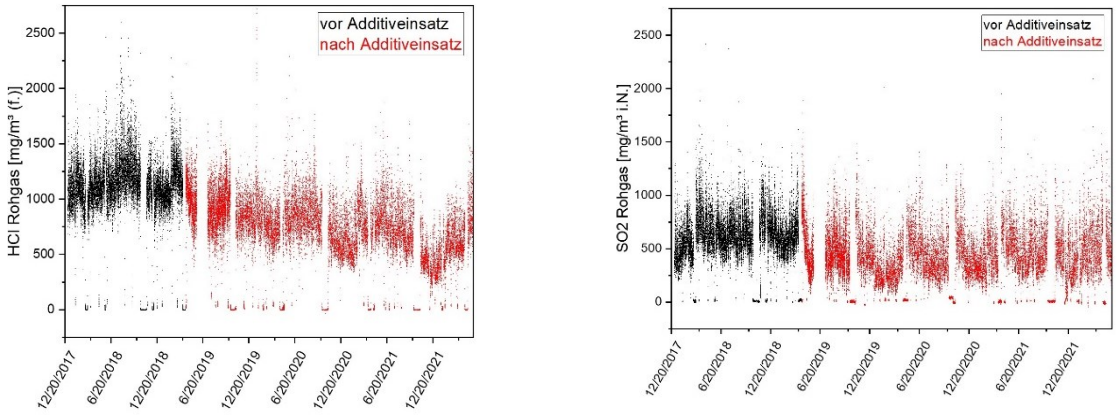


Abbildung 88: MVV Gersthofen (a) HCl- und (b) SO_2-Rohgaswerte (Eine-Stunde-Mittelwerte) für die Zeiträume Januar 2018 bis Mai 2022, Additiveinsatz ab April 2019

Man erkennt, dass die aus Eine-Stunde-Mittelwerten ermittelten Messwerte für HCl und SO_2 großen Schwankungen unterliegen (Abbildung 88). Dennoch lässt sich nach Additiveinsatz eine Reduktion der Rohgaswerte beider Gase beobachten. Vor allem das An- und Abfahren der Anlage (immer im Oktober und April) ergibt Spitzen in den Messwerten für HCl und SO_2. Kurz nach Hinzunahme des Additivs im April 2019 war ein ungeplanter Anlagenstillstand nötig, weshalb hier die durchgängigen Daten fehlen. Für den Betriebszeitraum vor Additiveinsatz, sowie die zwei anschließenden halbjährigen Zeiträume mit Additiveinsatz, sind die Mittelwerte ohne An- und Abfahren bestimmt worden.

Tabelle 27: Mittelwerte der SO_2 und HCl-Rohgaswerte für die Anlage MVV Gersthofen vor Additiv- und nach Additiveinsatz

ohne Additiv	HCl Rohgas [mg/m³ i.N. (f.)]	SO_2 Rohgas [mg/m³ i.N.]
Oktober 2018-März 2019	915,6	623,9
mit Additiv		
April 2019-Oktober 2019	825,7	479,9
Oktober 2019-April 2020	780,2	373,5
max. Reduktion in %	14,8	40,1
max. Reduktion [mg/m³]	135,4	250,4

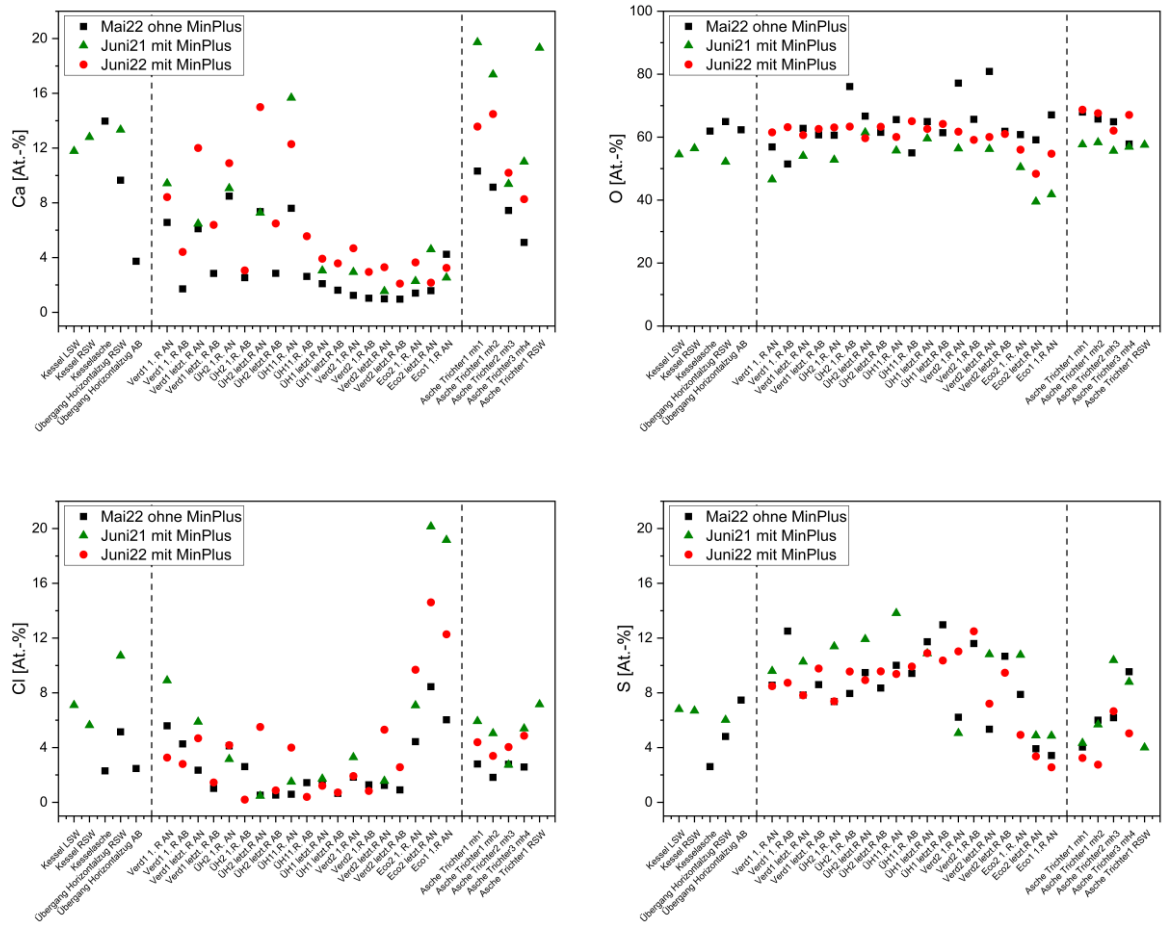
Tabelle 27 zeigt die stufenweise Reduktion der Mittelwerte für HCl und SO_2, bedingt durch den zunehmenden Additiveinsatz. Ab April 2019 wurden unterschiedliche Mengen Additiv erprobt, weshalb sich vorerst nur eine gewisse Reduktion ergibt. Ab Oktober 2019 wurden konstant 170 kg/h Additiv dosiert. Man erhält damit eine Reduktion von HCl gegenüber dem Zeitraum ohne Additiv um knapp 15 % von 915,6 auf 780,2 mg/m^3 (f.) i.N. und eine SO_2-Reduktion von im Mittel 623,9 auf 373,5 mg/m^3 i.N. um 40 %.

4.7.3 Gemeinsames Kommunalunternehmen für Abfallwirtschaft (GfA) Geiselbullach

Mit der Anlage GfA Geiselbullach konnte eine Anlage beprobt werden, welche zwei Baugleiche Linien betreibt, wobei nur eine davon mit dem Additiv von MinPlus betrieben wird. Bei der Revision im Juni 2021 wurde die Linie mit MinPlus beprobt, im Mai 2022 die Linie ohne Additiv und im Juni 2022 ein weiteres Mal die Linie mit Additiv mit der Besonderheit einer erhöhten Additivmenge (knapp 100 kg/h anstatt der Standardmenge 65 kg/h) in den letzten zwei Wochen vor Anlagenstillstand. Ausgehend von den Analysen aus 2021 sollten Effekte einer erhöhten Additivdosierung überprüft werden. Beprobt wurden je nach Zugänglichkeit Beläge aus dem Feuerraum bzw. am Übergang in den Horizontalzug (truss tube) sowie Beläge aller Überhitzerpakete entlang des Horizontalzuges (Verdampfer 1, Überhitzer 1, Überhitzer 2, Verdampfer 2, Economiser 2 und Economiser 1), hier jeweils die erste und letzte Rohrreihe und nach Möglichkeit deren An- und Abströmseite. Die Ascheproben entstammen den drei Trichtern, Trichter 1 unterhalb von Verd1 und ÜH1, Trichter 2 unterhalb ÜH2 und Verd2 und Trichter 3 unter Eco2 und Eco1.

Den Verlauf des Additivs entlang der Anlage erkennt man an den Gehalten an gefundenem Calcium. Sowohl in den Belägen als auch in der Asche sind die Calciummengen bei Additiveinsatz erhöht (Abbildung 86 (a)). Der Unterschied zwischen erhöhter Additivmenge in 2022 gegenüber Juni 2021 ist nicht sehr ausgeprägt. Offensichtlich wirken sich die zwei Wochen der erhöhten Eindüsung nicht auf die Belags- und Aschezusammensetzung der einjährigen Laufzeit aus. Man erkennt, dass die Calciummenge im vorderen Teil des Horizontalzuges höher ist als hinten, was für eine größere Menge an Additiv im vorderen Teil und entsprechend einer reduzierten Erreichbarkeit des hinteren Teils spricht. Auch die Calciummengen in den Aschetrichtern des vorderen Zugteils sind höher als am Ende. Für das Element Chlor findet man im Falle des Additiveinsatzes ebenfalls höhere Werte in Belägen und in der Asche. Dies deutet auf eine geringere Umwandlung der Chloride und einen bevorzugten Austrag unsulfatierter Chloride in die Asche hin. Vor allem im mittleren Teil des Zuges, d. h. bei den heißesten Rohrwandtemperaturen ist die Umwandlung der Chloride jedoch weitestgehend abgeschlossen. Die Chlorgehalte sind dort durchwegs sehr gering. Durch eine reduzierte Additivmenge in diesem Bereich kann dort auch kein Effekt auf eine reduzierte Sulfatierungsreaktion beobachtet werden. In den Bereichen mit niedrigsten Chlorgehalten ergeben sich die höchsten Schwefelanteile in den Belägen, was den hohen Grad der Sulfatierung bestätigt. Gewisse Mengen an Schwefel gelangen ebenfalls in die Asche. Ein Unterschied des Schwefelanteils in der Asche zwischen ohne und mit Additiv ist nicht festzustellen. Hier überlagern sich möglicherweise zwei Effekte von zwar einerseits geringerer Sulfatierung bei Additiveinsatz, jedoch einer gleichzeitigen Einbindung von SO_2 in das Additiv, weshalb die gefundene Schwefelmenge gleich bleibt. Für die Elemente Natrium und Kalium lassen sich vor allem für die Proben aus 2022 (bessere Vergleichbarkeit, da vergleichbare Müllzusammensetzung) für die Linie mit Additiveindüsung besonders im vorderen Teil geringere Alkaligehalte feststellen. Im Verlauf des

Zuges scheinen die Alkalien zuzunehmen, am Ende sind sie am höchsten. Auch in der Asche unter dem Horizontalzug scheinen geringere Alkalikonzentrationen vorzuliegen. Wo diese letztendlich verbleiben, kann nur vermutet werden, möglicherweise gelingt ein Austrag bereits im vorderen Kesselteil, worauf erhöhte Natrium- und Kaliumwerte bei Additiveinsatz gegenüber ohne Additiv im vorderen Anlagenteil hindeuten. Möglicherweise werden die Alkalien auch aus dem Zug bis nach hinten ausgetragen und gelangen bis in die Filterasche. Hiervon liegen jedoch keine Analysen vor, welche dies bestätigen könnten. Für die Elemente Aluminium und Silizium, welche u. a. Bestandteil des Additivs sind, können lediglich im hinteren Teil der Anlage bei Additiveinsatz geringfügig höhere Werte detektiert werden. In der Asche lassen sich keine Unterschiede detektieren. Dies ist wohl durch die sehr niedrigen Absolutgehalte und die im Vergleich zu anderen Anlagen geringeren Dosiermengen des Additivs zu begründen. Für das Element Eisen lassen sich durchwegs sehr geringe Mengen detektieren. Zum einen scheint kaum Eisen aus dem Müll in die Beläge zu gelangen. Zum anderen weist dies auf geringe Korrosionsprodukte durch Korrosion der Rohre in den Belägen hin. Die Anlage hat auch nur sehr geringe Materialverluste durch Korrosion.



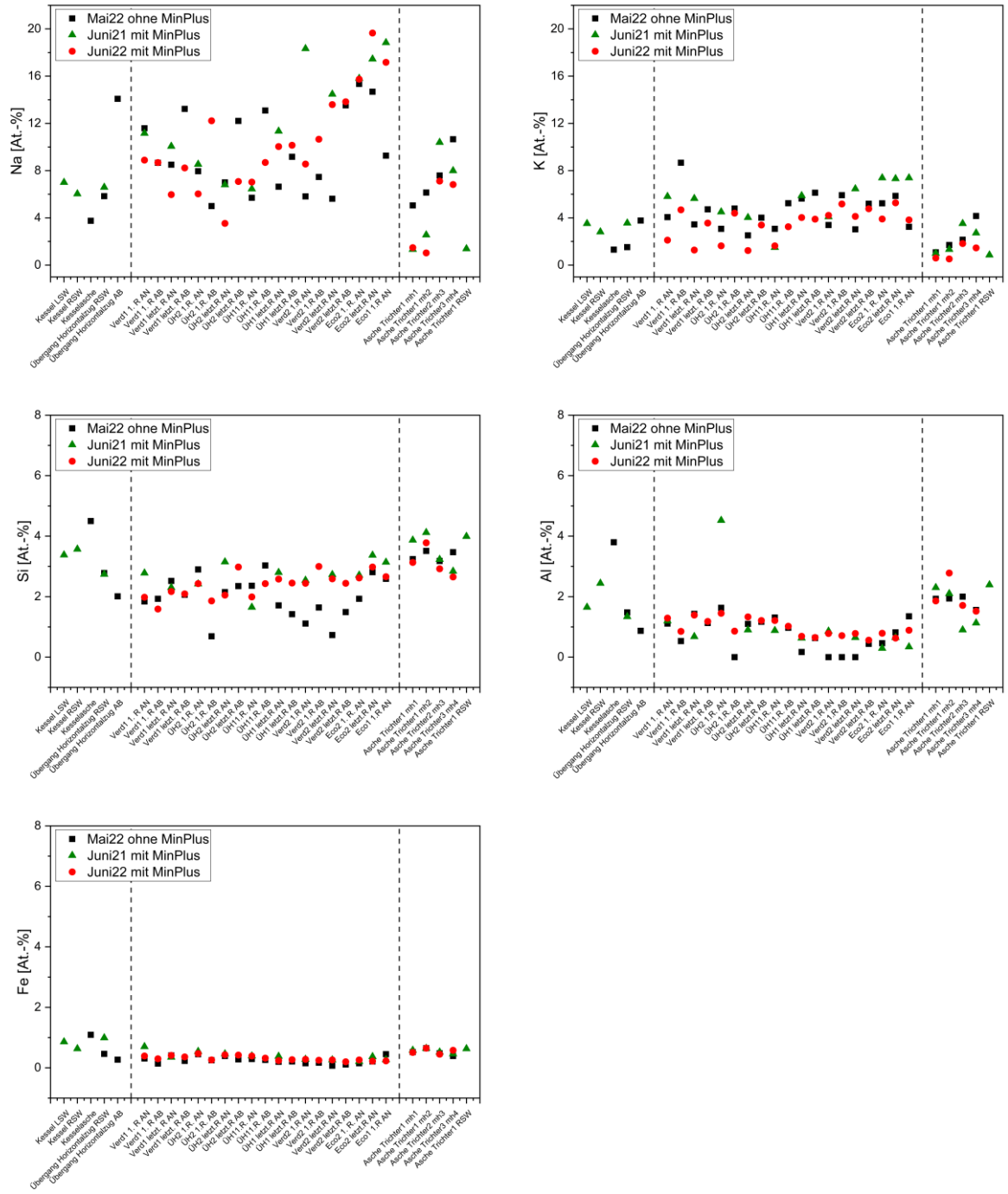
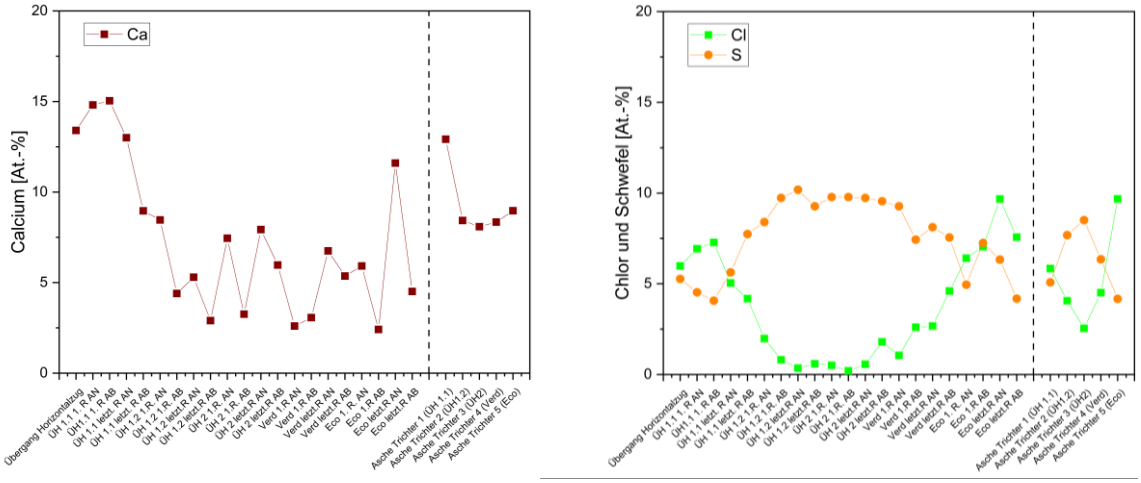


Abbildung 89: EDX-Belags- und Ascheanalysen Kraftwerk GfA Geiselbullach, Probenahme Juni 2021 (Linie mit Additiv), Mai 2022 (ohne Add.) und Juni 2022 (mit Add.), Calcium, Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Natrium und Kalium sowie Silizium, Aluminium und Eisen (andere y-Achsenskalierung) entlang der Anlage

4.7.4 Müllheizkraftwerk (MHKW) 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. 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 90 (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. Der Verlauf der Elementkonzentration in den Aschen entspricht der entlang des Zuges, niedrige Chlorgehalte in den Belägen korrelieren mit niedrigen Gehalten in der 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 Alkaligehalte am niedrigsten. Das Additiv scheint die Elemente Natrium und Kalium zu substituieren.



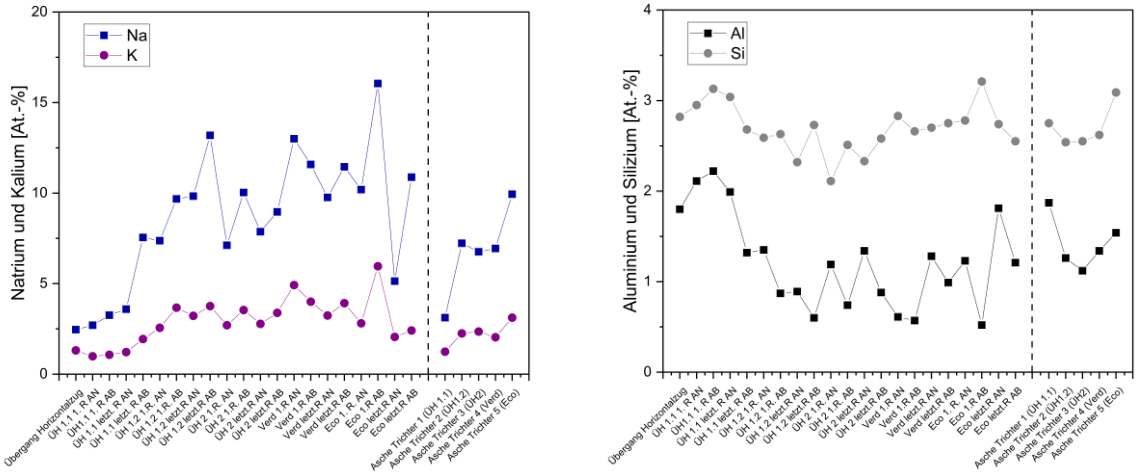


Abbildung 90: EDX-Belags- und Ascheanalysen MHKW Rosenheim, Probenahme Mai 2022 (mit MinPlus-Additiv), Calcium, Chlor, Schwefel, Natrium und Kalium sowie Aluminium und Silizium (andere y-Achsenskalierung) entlang der Anlage

Zusammenfassend lässt sich für die Belags- und Ascheanalyse der drei Kraftwerke mit Additiveinsatz sagen, dass in den beiden letzten zum einen aufgrund der reduzierten Dosiermenge 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 bevorzugten Additivwirkung im vorderen (unteren) Kesselteil etwas weniger stark ausgeprägt, wobei für Chlor (Abbildung 83 (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.

4.7.5 REM-Analysen von Rohrproben des Kraftwerks MVV Gersthofen

Im Zuge der Revision im Oktober 2019 wurden im Kraftwerk MVV Gersthofen die Rohrpakete des unteren Verdampfers sowie der Überhitzer 2 und der untere Teil der darüberliegenden Überhitzer 1 getauscht. Hiervon wurden jeweils von unterster und oberster Rohrreihe Rohre mit Belägen eingebettet und deren Querschnitte für REM/EDX-Analysen präpariert.

Abbildung 91: Rohrproben mit Belagsschicht MVV Gersthofen, Revision Oktober 2019, vor dem Einbetten in Epoxidharz

Bei allen Rohrproben können Beläge und Korrosionsschichten beobachtet werden. Jedoch finden sich keine durchgängigen Eisenchloridschichten am Stahl. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung des Anlagenbetreibers, dass die Überhitzerrohre geringe Probleme mit Korrosion haben. Die Standzeiten der Rohre betragen vereinzelt bis zu zehn Jahre. Im Folgenden wird die Analyse des Rohres an der Austrittseite des Überhitzer 2, also dem Rohr mit den für diese Anlage maximalen Dampftemperaturen von rund 370°C gezeigt. Man erkennt an einigen Stellen eine starke Dickenabnahme gegenüber der Ausgangswandstärke von 4,6 mm. Eine Beobachtung zu anderen Anlagen ist jedoch, dass an den Positionen der dicksten (verbleibenden) Belagsschicht nicht gleichzeitig die höchste Abzehrung auftritt. Dies korreliert wiederum mit dem Fehlen durchgängiger Eisenchloridschichten unter den Belägen. An der Position mit dünnster Restwandstärke sind allerdings zumindest keine Beläge mehr vorhanden. EDX-Analysen dieser Position lassen eine dünne Eisenoxidschicht mit daran anschließenden Alkalisulfaten, jedoch keine chlorhaltige Schicht erkennen. Um den Belagsaufbau unter den Belägen zu untersuchen, wird im gekennzeichneten Bereich an der Unterseite des Rohres ein EDX-Mapping erstellt.

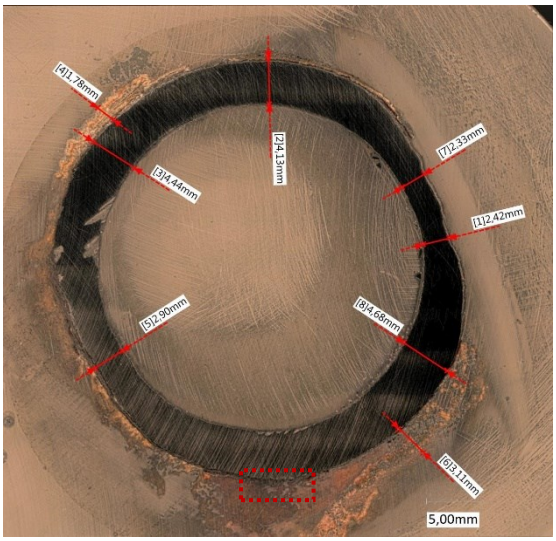


Abbildung 92: Digitalmikroskopie-Aufnahme des Querschnitts Austritt Überhitzer 2, MVV Gersthofen, Revision Oktober 2019, mit Restwand- und Belagsschichtdicken und Markierung des Analysebereichs für EDX (rotes Kästchen)

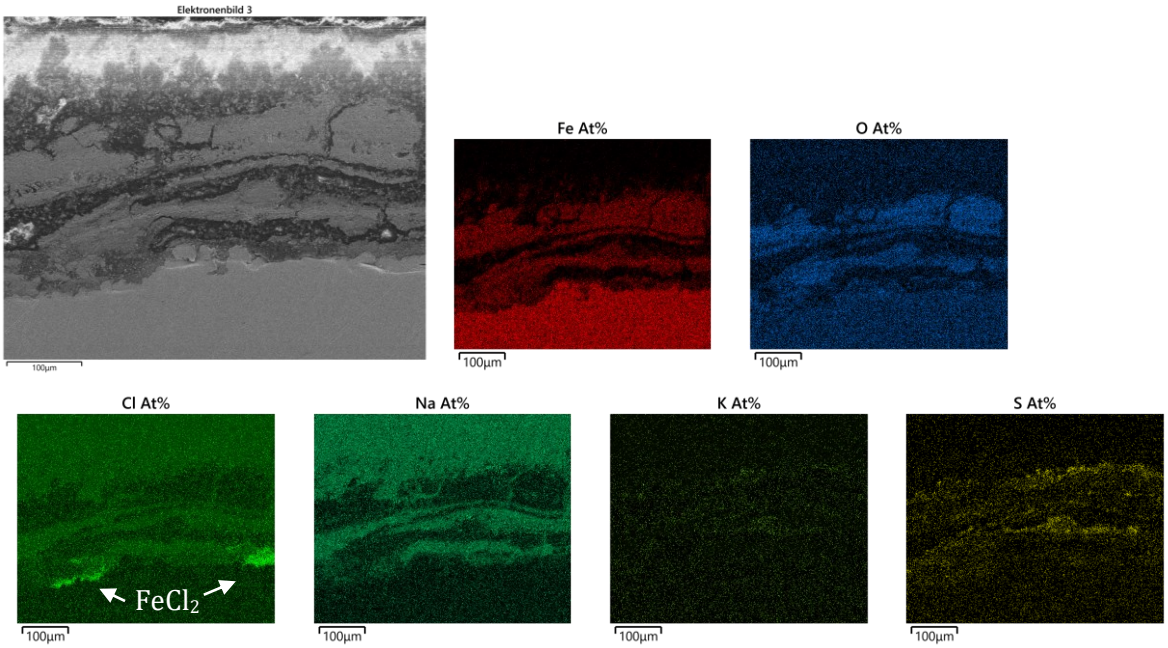


Abbildung 93: REM/EDX-Aufnahme der Korrosionsfront Austritt Überhitzer 2, MVV Gersthofen, (Kontrastgrenzen Fe und O: 50 At.-%, Cl, Na,K und S: 15 At.-%)

Man erkennt nur vereinzelt chlorhaltige Stellen direkt am Ausgangsstahl. Die hellgrauen Schichten bestehen aus Eisenoxid. Sie lassen einige Risse erkennen und erscheinen somit nicht besonders dicht. Dies könnte ein möglicher Grund für das Fehlen einer durchgängigen Eisenchloridschicht am Stahl sein (diese existiert nur bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck). An der Außenseite der Oxidschicht finden sich Alkalien zusammen mit Schwefel. Die dunklen Schichten sind Kohlenstoff und stammen vom Einbettmittel. Außerdem findet sich Natrium in diesen Schichten. Dieses ist möglicherweise durch die trockene Probenpräparation beim Schleifen dort hingelangt. Im außenliegenden Belag findet sich ebenfalls Natrium. Im quantifizierten Mapping werden die Kontrastgrenzen für die Elemente Cl, Na, K und S auf maximal 15 at.-% gewählt, um diese hervor-

zuheben. Es dominieren die Elemente Sauerstoff und Eisen als Eisenoxidschichten am Ausgangsstahl. Eine Unterscheidung der Eisenoxidschicht anhand der Stöchiometrie von Eisen zu Sauerstoff ergibt, dass diese wohl als Hämatit also Fe_2O_3-Schicht vorliegen. Die Gesamtzusammensetzung des Mappings, gerechnet ohne Kohlenstoff, ergibt folgende Elementkonzentrationen:

Tabelle 28: EDX-Zusammensetzung des Mappings der Korrosionsschichten Austritt Überhitzer 2, MVV Gersthofen (Abbildung 93)

	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn
At.-%	37,83	2,38	0,12	1,00	1,19	1,65	1,27	0,34	0,14	0,11	0,36	53,30	0,30

Von einem bei der Revision im Oktober 2019 im Kraftwerk entnommenen Belagsbart an der Anströmseite eines ersten Rohres des Überhitzerpakets 2 (Endüberhitzer) kann ein Querschnitt eingebettet und präpariert werden. An diesem wird ein REM/EDX-Scan von der unmittelbar vom Rohr anliegenden Position (oben im Bild), was am verbleibenden dunklen Eisenoxid erkannt werden kann, entlang des Belags nach unten erstellt. Hieraus kann die Chemie entlang des Belags bestimmt werden.

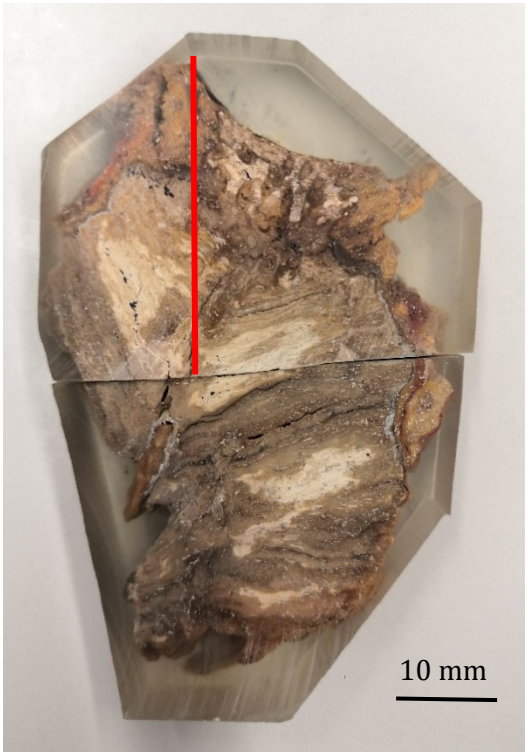


Abbildung 94: Belagsbart MVV Gersthofen, Überhitzer 2 Anströmseite, Oktober 2019, mit eingezeichnetem REM/EDX Scan (rote Linie)

In Abbildung 94 lässt sich die schichtartige Struktur des Belags erkennen. Diese ergibt sich in gewisser Weise auch in der Chemie. Man erkennt den Hauptbestandteil des Belags als Calciumsulfat. Ebenfalls interessant ist der Verlauf von Natrium und Chlor. Im unteren Teil des Bildes korrelieren diese miteinander, Chlor tritt offensichtlich als Natriumchlorid auf. Dieses findet sich auch noch einige Zentimeter tief im Belag. Dies spricht für eine unvollständige Sulfatierung der Chloride in

den Belägen des Kraftwerks MVV Gersthofen. Die Belagschemie über den gesamten Scan (Tabelle 29) entspricht den Ergebnissen aus den Belagsanalysen des Kraftwerks, man detektiert nennenswert Chlor als verbleibende Chloride (Abbildung 86). Als Hauptbestanteile finden sich Calcium, Schwefel und Sauerstoff als Calciumsulfat. Damit unterscheidet sich die Belagszusammensetzung dieses Kraftwerks mit Additiveinsatz von der Belagschemie des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt ohne Additiveinsatz (siehe Tabelle 12). Letzteres enthält in den Belägen kein Chlor mehr und besteht im Wesentlichen aus Sulfaten. Der Schwefelgehalt ist vergleichbar hoch. Hingegen wird mehr Natrium und Kalium bei einer geringeren Calciumkonzentration detektiert. Die weiteren Elemente zeigen ähnlich niedrige Gehalte.

Tabelle 29: EDX-Summenspektrum in At.-% des EDX-Scans durch den Belagsbart Überhitzer 2, MVV Gersthofen, Revision Oktober 2019

	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
At.-%	55,39	4,52	0,67	1,57	1,93	0,14	12,10	7,14	1,76	13,76	0,10	0,35
	Ni	Cu	Zn	Pb								
	0,03	0,07	0,38	0,09								

Weiter oben im Belag, d. h. näher an der Korrosionsfront am Stahl und damit in den ältesten Belagsschichten, findet man noch vor allem Calciumsulfat. Man beobachtet ebenfalls Natrium, jedoch korreliert dieses nicht länger mit Chlor. An diesen Positionen des Belags scheint das Chlor bereits durch Sulfatierung freigesetzt worden zu sein. An der rohrnahen Seite im Belag findet man Natrium wohl als Natriumsulfat im unteren Bereich mit Chlor als Natriumchlorid. Kalium lässt sich z. T. ebenfalls mit Chlor detektieren. Aus Tabelle 29 ergibt sich, dass nicht ausreichend Alkalien für die Bindung des gesamten Chlors zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund wird ebenfalls Calcium als Partner für Chlor auftreten. Der gezeigte Belagsbart entstammt der Probenahme von Oktober 2019, d. h. bereits mit vorherigem Additiveinsatz.

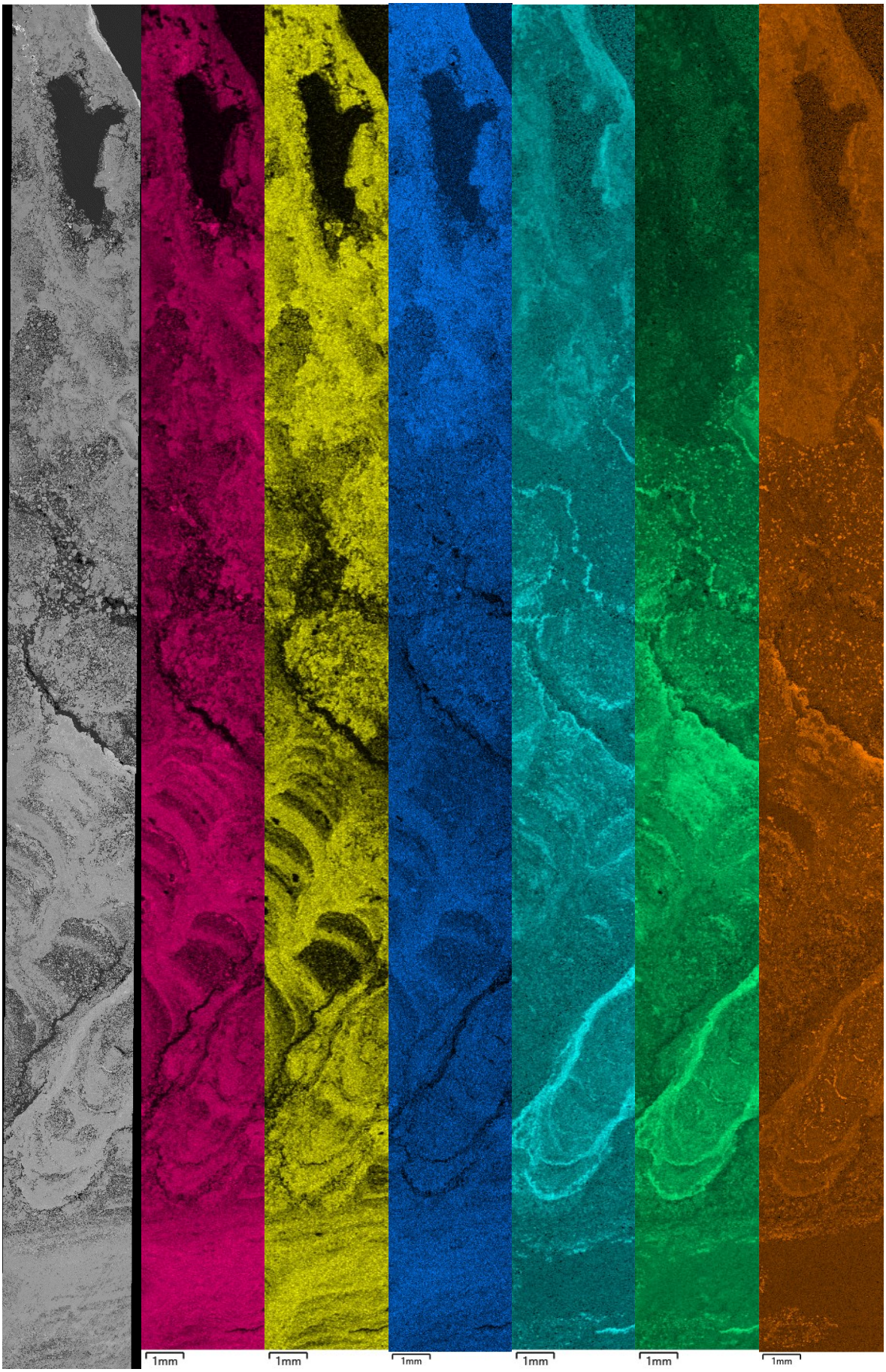


Abbildung 95: REM- und EDX-Scan durch einen Belagsbart von Überhitzer 2, MVV Gersthofen, Revision Oktober 2019, Elemente Ca (pink), S (gelb), O (blau), Na (cyan), Cl (grün), K (orange)

4.7.6 Röntgenographische Untersuchung der Beläge aus den Anlagen MVV und GKS

Die Röntgendiffraktometriemessungen von Belagspulver von der Anströmseite des Endüberhitzers aus dem 3. Zug der beiden Anlagen MVV Gersthofen und Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt ergeben die Bindungsformen der Haupt-Elemente, welche mittels EDX in den Tabellen Tabelle 12 und Tabelle 29 bestimmt worden sind. Hierbei ergibt sich für die Beläge aus der MVV als Hauptbestandteil $CaSO_4$ und außerdem NaCl. Ferner wird Silizium als SiO_2 detektiert. Im Belag des GKS, in welchem kein verbleibendes Chlor detektiert wird, liegen somit die Alkalien und Erdalkalien ausschließlich als sulfatische Verbindungen vor. Ferner kann $CaCO_3$ und ebenfalls SiO_2 detektiert werden. Aufgrund der chemischen Komplexität der Belagszusammensetzung sind einige Reflexe in den Diffraktogrammen aus Abbildung 96 noch unerklärt. In beiden Proben ergeben sich Reflexe bei Winkeln um ~27° 2theta. Diese können nicht genau identifiziert werden. Sie ergeben möglicherweise Elementverbindungen aus den in Tabelle 12 und Tabelle 29 detektierten oxydischen Bestandteile des Belags.

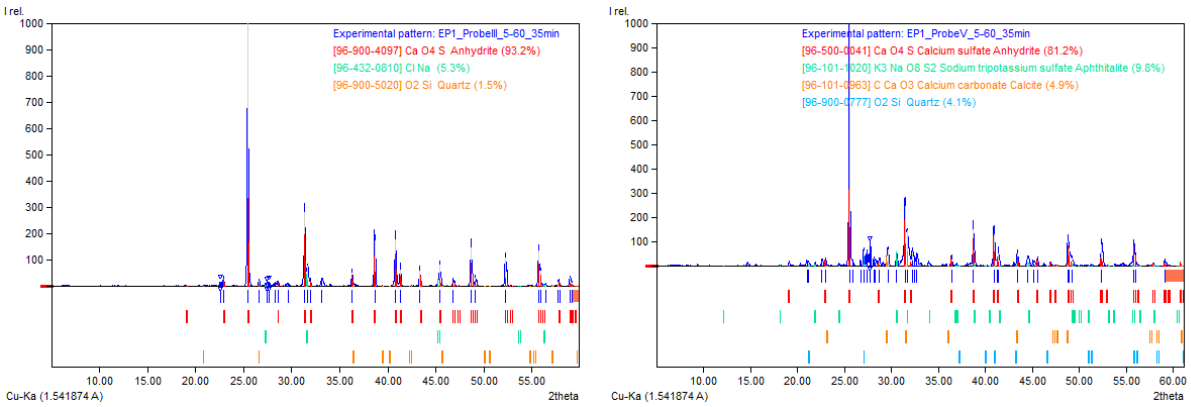


Abbildung 96: Pulverröntgendiffraktogramme in Reflexionsgeometrie mit Flächenprobenträger im Bragg-Brentano-Setup, 5-60° 2theta, (a) Anlage MVV Gersthofen (b) Anlage Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GKS

Die beiden Pulverdiffraktogramme aus Abbildung 96 bestätigen die EDX-Analysen aus Tabelle 12 und Tabelle 29 der Beläge, wonach in der Anlage MVV noch verbleibendes Chlor als Natriumchlorid detektiert werden kann, während die Beläge aus dem GKS vollständig sulfatiert vorliegen.

4.8 Ergebnisse der Partikelprobenahme in der Anlage

4.8.1 Partikelmessungen im Kraftwerk MVV Gersthofen

4.8.1.1 Partikelmorphologie der Proben ohne Additiv

Ein Vergleich der Probenpositionen, das heißt von Wafern an Anströmseite oder Abströmseite des Rauchgases, lässt erkennt, dass bei einer Probenahmedauer von 5 Sekunden 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.

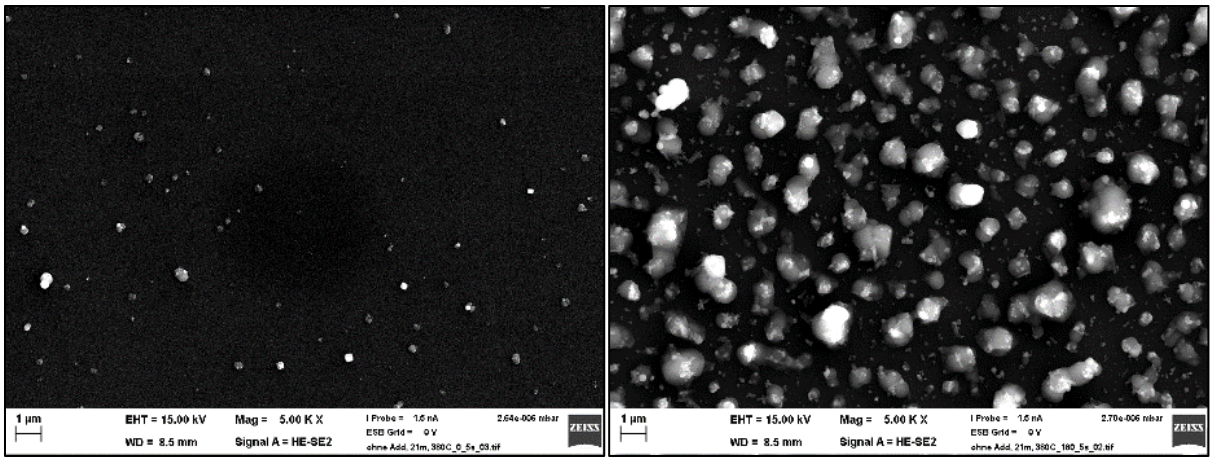


Abbildung 97: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 5s Abströmseite (a) und Anströmseite (b)

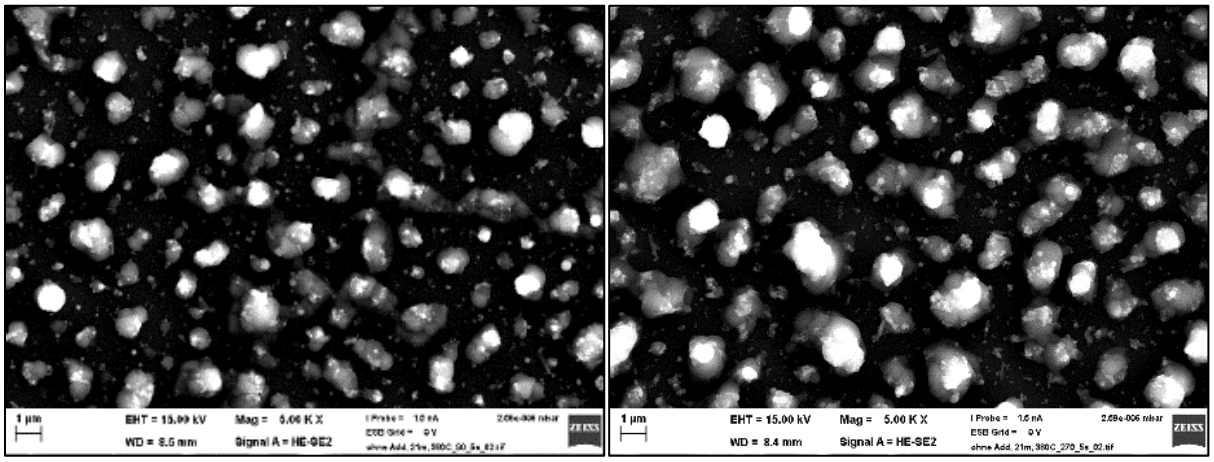


Abbildung 98: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 5s Flanke 90° (a) und Flanke 270° (b)

Für die Partikelproben ohne Additiveinsatz lässt sich außerdem erkennen, dass vorwiegend eine sehr einheitliche Partikelgröße um einige Mikrometer zu finden ist. Übersichtsaufnahmen (Abbildung 99) lassen bei den Proben ohne Additiv vereinzelt einige wenige deutlich größere Partikel erkennen.

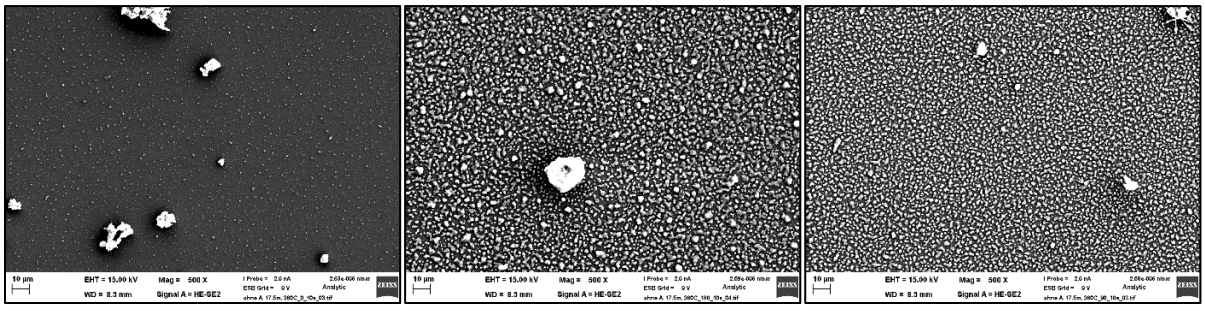


Abbildung 99: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 10s Abströmseite (a), Anströmseite (b) und Flanke 90° (c), Übersichtsaufnahmen 500-fache Vergrößerung

Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 98 lassen bereits erkennen, dass sich Partikel offenbar bevorzugt zusammenlagern. Die Detailaufnahme in Abbildung 100 zeigt größere graue Partikel, an denen sich eine Vielzahl kleinerer heller Partikel anlagern. Bereits aus dem unterschiedlichen Grau-

wert der Partikel lässt sich 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 Sekunden ausgesetzt. Man kann daher nicht eindeutig sagen, ob das Zusammenlagern der Partikel bereits im Flug oder nach dem Auftreffen auf dem Substrat erfolgte.

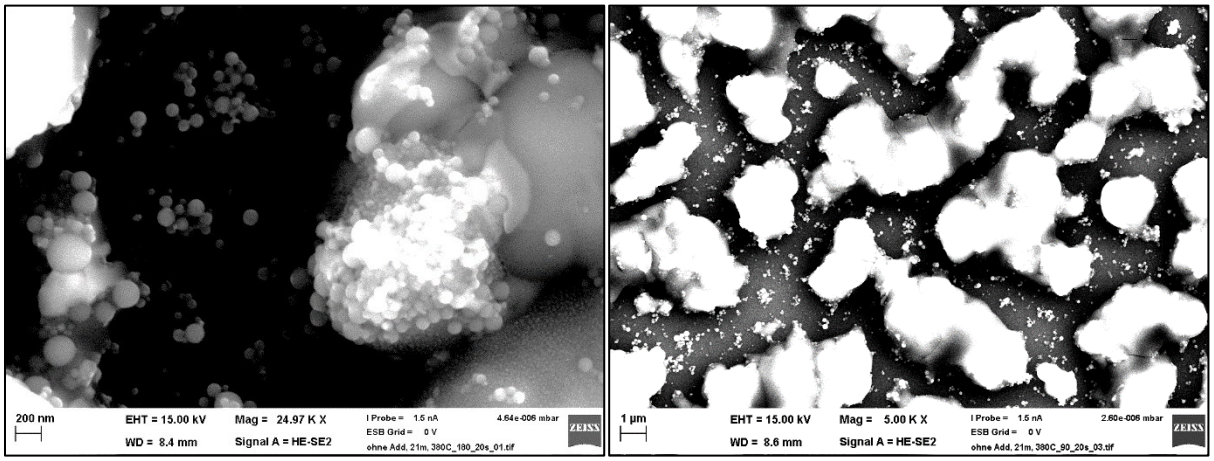


Abbildung 100: REM-Bild Partikelprobe ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, 20s Detailaufnahme Anströmseite (a) und Übersicht Flanke 90° (b)

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 100 lässt außerdem sehr feine Partikel einer Größenordnung weniger hundert Nanometer erkennen.

4.8.1.2 Zeit- und Temperatureffekte der Proben ohne Additiv vor Endüberhitzer auf Partikelgrößenverteilung und Partikelvolumen

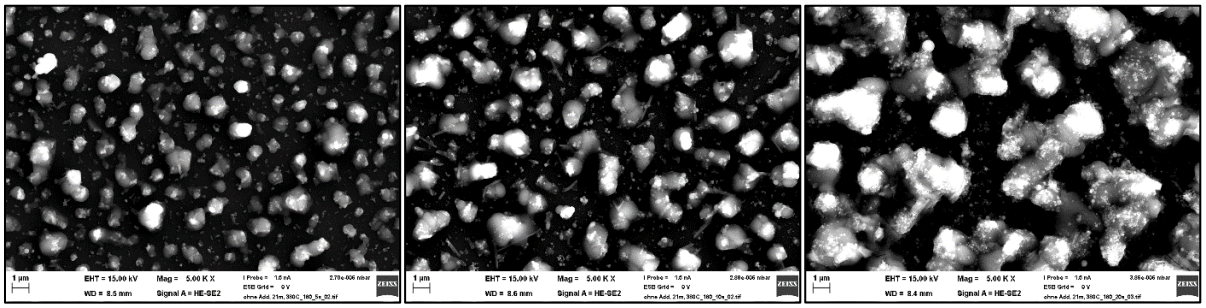


Abbildung 101: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 380°C, Anströmseite, Zeitreihe von 5s, 10s und 20s im Rauchgasstrom

Die Zeitreihe von 5, 10 und 20s im Rauchgas führt offensichtlich nicht einfach zu einer Erhöhung der abgeschiedenen Partikelanzahl. Stattdessen erkennt man das beschriebene Zusammenwachsen der Partikeln zu größeren Partikelverbunden. 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. Für die REM-Aufnahme des Zeitschritts von 10s (Bild 2) aus Abbildung 101 erfolgt eine Auftragung des Partikelradius gegen die beobachtete

Partikelanzahl. Wichtig ist, dass bei dieser Vergrößerung ausschließlich die Feinfraktion an Partikeln erfasst wird. In diesem Bildausschnitt liegen keine der vereinzelten großen Partikel. Man erhält, dass die sehr feinen Partikel zwischen den einige Mikrometer großen Partikeln in ihrer Anzahl deutlich überwiegen. Die drei kleinsten Partikelklassen um 0,06 µm, 0,014 µm und 0,21µm Partikelradius ergeben bereits knapp 80 % der Gesamtpartikelanzahl (Abbildung 102). Jedoch fallen die größeren Partikel bei einer Betrachtung des Volumens stärker ins Gewicht (Abbildung 103). Trägt man die Partikelradiusklassen gegen das Volumen der einzelnen Klassen auf, so zeigt sich, dass die große Anzahl an kleinsten Partikeln kaum zum Volumen beitragen. Hier dominieren klar die größeren Partikel. Das Hauptvolumen von über 80 % steckt für die Partikel der Feinfraktion in den Partikelklassen von 0,69 µm bis 1,16 µm Partikelradius.

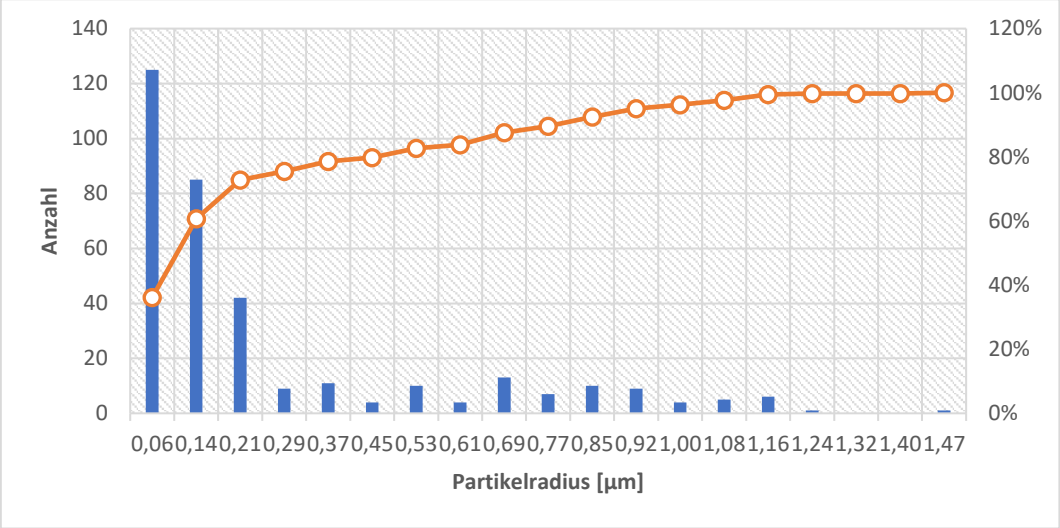


Abbildung 102: Partikelradius gegen Anzahl der Probe ohne Additiv, oberhalb EÜ, 380°C, 10s Anströmseite

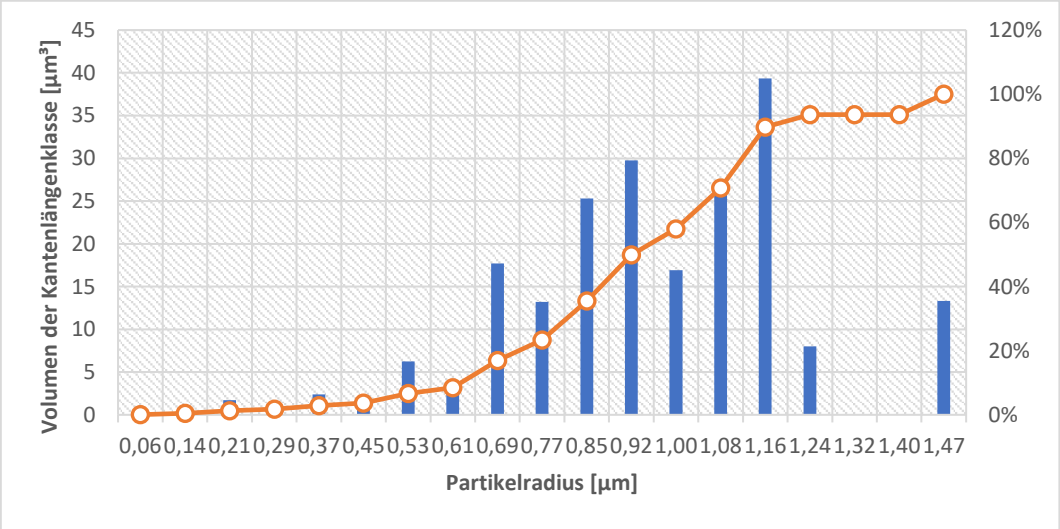


Abbildung 103: Partikelradius gegen Volumen der Kantenlängenklasse für die Probe ohne Additiv, oberhalb EÜ, 380°C, 10s Anströmseite

Im Vergleich hierzu erfolgt die gleiche Betrachtung für die REM-Aufnahme der Abströmseite für die gleichen Probenparameter (Abbildung 104). Wieder dominieren anzahlmäßig die kleinsten Partikel, im Volumen hingegen fallen die etwas größeren Partikel wieder stärker ins Gewicht (Ab-

bildung 105, Abbildung 106). Jedoch ergibt sich auf der Abströmseite im Vergleich zur Anströmseite - wie schon beschrieben - eine deutlich geringere Anzahl an Partikel deren maximale Größe auch nur bis 0,4 µm Partikelradius reicht.

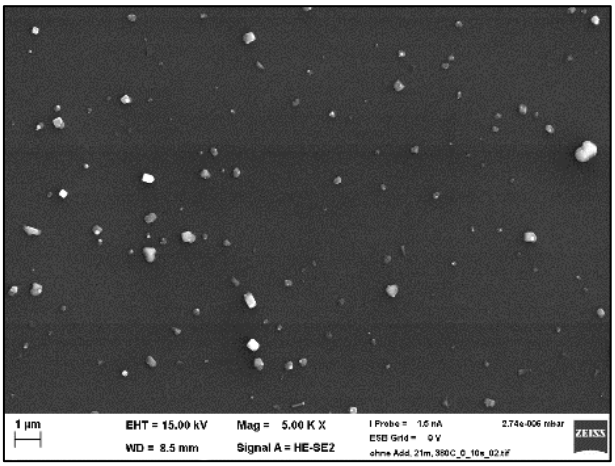


Abbildung 104: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 380°C, Abströmseite 10s im Rauchgasstrom

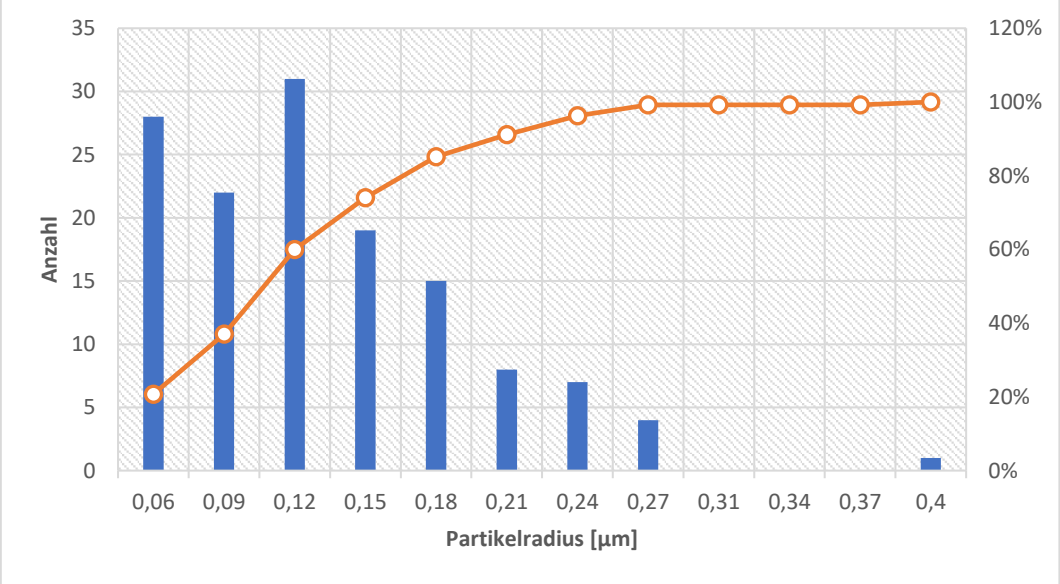


Abbildung 105: Partikelradius gegen Anzahl der Probe ohne Additiv, oberhalb EÜ, 380°C, 10s Abströmseite

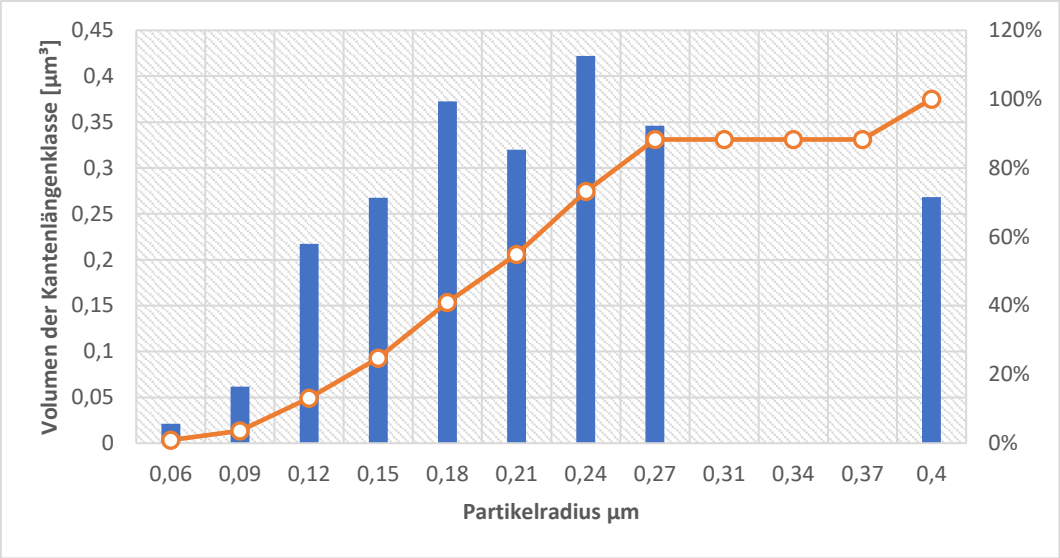


Abbildung 106: Partikelradius gegen Volumen der Kantenlängenklasse für die Probe ohne Additiv, oberhalb EÜ, 380°C, 10s Abströmseite

Bereits anhand des Elektronenbilds zeigt sich, dass die deponierte Partikelmenge auf der Abströmseite der Rohre viel kleiner ist. Das abgeschiedene Volumen ist um zwei Größenordnungen kleiner als auf der Anströmseite. Da die mögliche Chlorfreisetzung mit dem abgeschiedenen Partikelvolumen korreliert, ist diese für die Anströmseite und Flanken als wesentlich höher zu erwarten, weshalb sich die folgenden Betrachtungen auf diese Probenpositionen beziehen.

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 107).

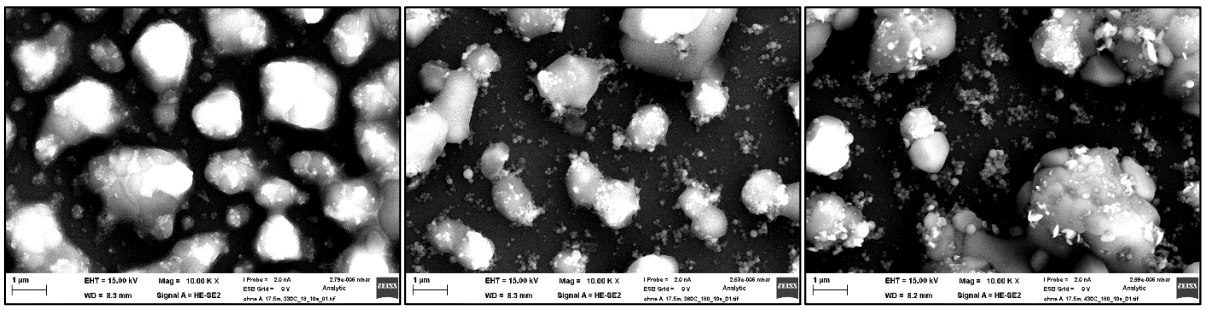


Abbildung 107: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 10s, Anströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur

Die Variation der Substrattemperatur zeigt für die heißeste Temperatur von 430°C vereinzelte sehr große Agglomerate an Partikeln. Da die weiteren Parameter wie Rauchgastemperatur 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 108).

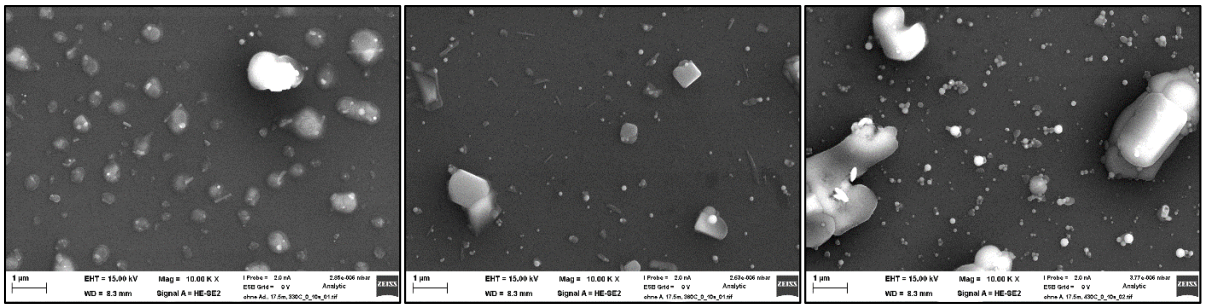


Abbildung 108: REM-Bilder Partikelprobe ohne Additiv, vor EÜ, 10s, Abströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur

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.

4.8.1.3 Partikelproben mit Additiveinsatz: Temperaturreihen und Vergleich vor und nach Endüberhitzer

Vergleich man die Partikel der Probenahme ohne Additiv aus Abbildung 107 mit Aufnahmen der Partikel mit Additiveinsatz, ergibt sich eine veränderte Partikelmorphologie. Anstatt runder Partikel, findet man vor allem eckige und plattenartige Partikel (Abbildung 109). Ebenfalls scheinen weniger der ganz feinen Partikel als Agglomerate an größere Partikel aufzutreten.

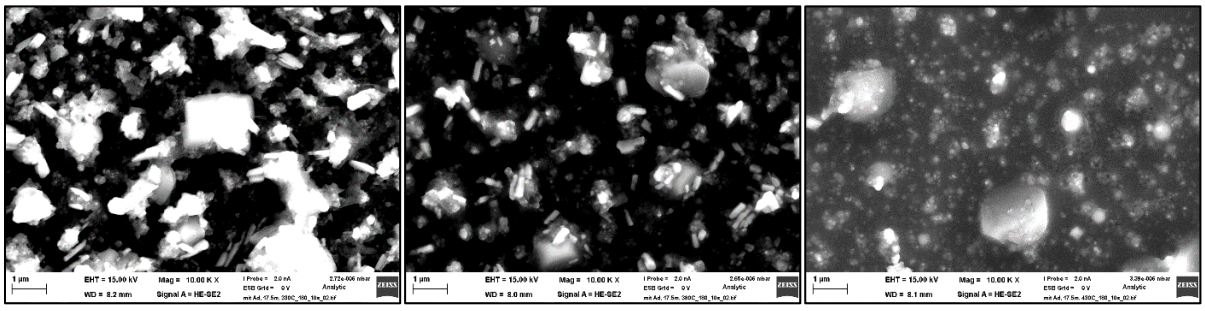


Abbildung 109: REM-Bilder Partikelprobe mit Additiv, vor EÜ, 10s, Anströmseite, Temperaturreihe von 330°C, 380°C und 430°C als Substrattemperatur

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 zehn-sekündigen Beprobung lediglich Aufschluss über die absolute 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 110). 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, die Menge an deponiertem Calcium aus dem Additiv ist hinter dem EÜ geringer als davor. Im Allgemeinen findet man bei Additiveinsatz weniger Material der Feinfraktion auf allen Probenträgern als ohne Additiv, wie die Gesamtvolumenberechnungen zeigen (Abbildung 112). 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 (siehe Kapitel 4.8.1.4).

Die Zeitreihe der Proben mit Additiv bei den hohen Substrattemperaturen von 430°C zeigen die bereits beschriebene Struktur (Abbildung 101, 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 110).

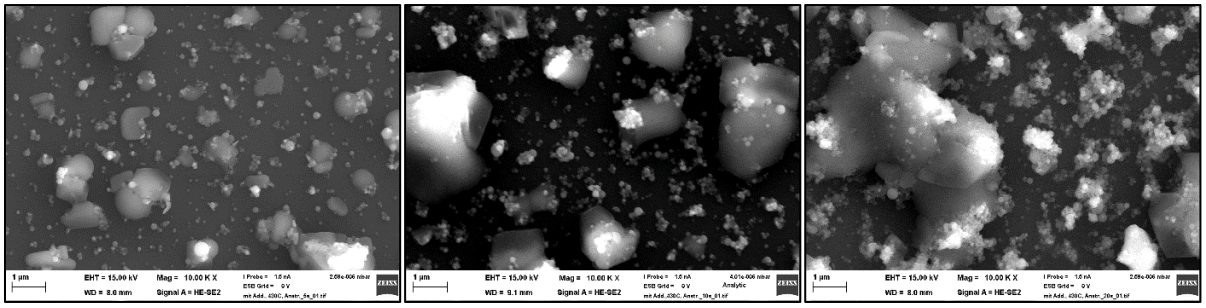


Abbildung 110: REM-Bilder Partikelprobe mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, Zeitreihe von 5s, 10s und 20s im Rauchgasstrom

Für die Proben mit Additivmaterial lassen sich besonders große Partikel auf den Wafern detektieren (Abbildung 111). 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 gröberen Partikeln.

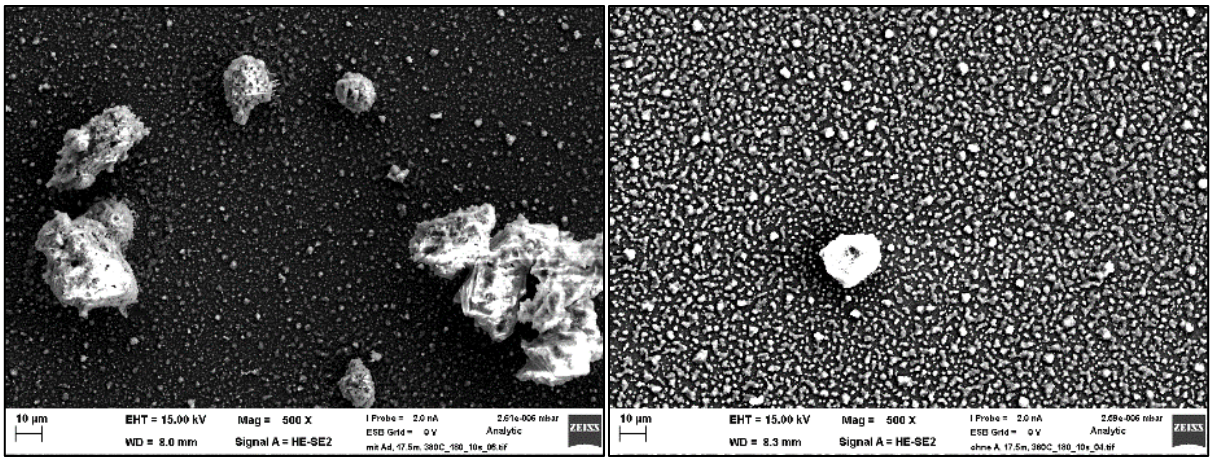


Abbildung 111: Vergleich der REM-Bilder mit Additiv (a) und ohne Additiv (b) für die Probenposition vor EÜ, 10s, Anströmseite, Übersichtsaufnahme 500x

4.8.1.4 Vergleich des Gesamtpartikelvolumens und der Partikelgrößenverteilung für die Proben mit und ohne Additiv

Die REM-Aufnahmen lassen vermuten, dass das Gesamtvolumen an abgeschiedenen Partikeln der Feinfraktion für die Probenahme mit Additiveinsatz geringer ist. Obwohl durch den Additiveinsatz die Gesamtstaubmenge im Rauchgas deutlich erhöht wird, wirkt sich dies offensichtlich nicht auf eine Erhöhung der Abscheidemenge von feinen Partikeln aus. Um dies zu überprüfen werden aus den REM-Aufnahmen die Partikel ausgezählt und deren Oberfläche bestimmt. Aus den einzelnen Flächen wird unter der Annahme runder Partikel der jeweilige Partikelradius bestimmt. Daraus ergibt sich das Volumen der einzelnen detektierten Partikel. Hieraus kann das Gesamtvolumen an Partikeln auf dem aufgenommenen Bildausschnitt bestimmt werden. Für eine Auswertung zum Partikelvolumen in der Feinfraktion, werden die Aufnahmen der Partikel mit 5000-facher Vergrößerung gewählt. Der Bildausschnitt misst 23,9µm*17,9µm und ergibt damit eine Gesamtfläche von 427,8µm^2. Es werden jeweils an mindestens zwei Probenpositionen REM-Aufnahme erstellt und ausgewertet und daraus ein Mittelwert des Volumens für die Proben von der Anströmseite mit 10s Depositionszeit bestimmt. In Abbildung 112 sind nur die Proben der Anströmseite dargestellt. Ein erwarteter Trend, dass die Anströmseite (180°) mehr Partikel enthält als die Flanken (90°), ergibt sich nicht. Die Partikelvolumina auf Flanke und Anströmseite sind in etwa vergleichbar groß, weshalb lediglich die Anströmseite dargestellt wird.

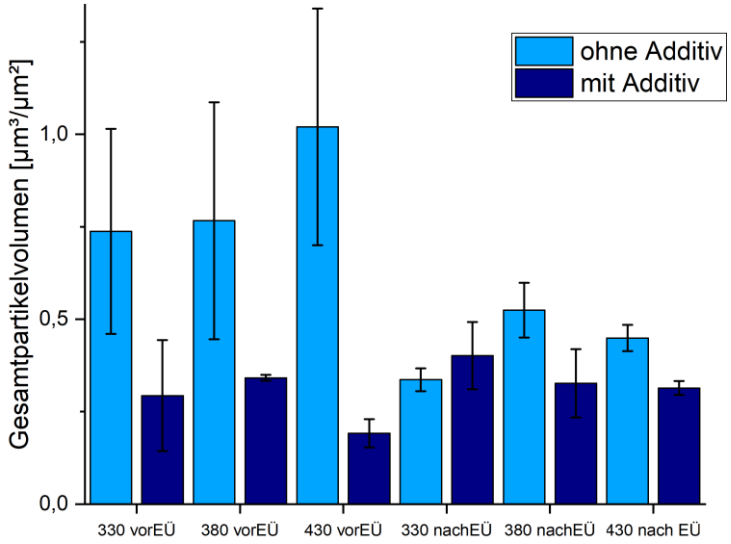


Abbildung 112: Gesamtvolumen an Anströmseite, REM-Aufnahmen 5000-fache Vergrößerung, Depositionszeit 10s, ohne und mit Additiv, vor und nach EÜ

Aus der Auswertung des Gesamtpartikelvolumens entnimmt man, dass die Feinfraktion der Proben ohne Additiv und vor EÜ das größte Partikelvolumen und damit die höchste Partikelfracht aufweisen. Durch Additiveinsatz kann die höchste Partikelmenge an Feinfraktion, welche vor EÜ auftritt, folglich reduziert werden. Nach dem EÜ, wo die Erreichbarkeit durch das Additiv vermutlich reduziert ist, ist dieser Effekt weniger stark. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass durch den Additiveinsatz die Gesamtpartikelfracht im Rauchgas gegenüber den Messungen ohne Additiv um etwa den Faktor zwei erhöht ist. Dennoch lässt sich eine geringere deponierte Partikelmenge der Feinfraktion auf den Proben mit Additiv feststellen. Dies spricht für eine Reduktion der Anhaftung des Partikelmaterials der Feinfraktion durch den Einsatz des Additivs oder schlichtweg einer Reduktion der Feinfraktion. Ein Einfluss der Variation der Substrattemperaturen auf Unterschiede der deponierten Menge an Partikelmaterial, lässt sich in Abbildung 112 nicht erkennen. Lediglich für die Proben ohne Additiv vor EÜ sieht man einen Anstieg des Gesamtvolumens, welcher wohl durch das beobachtete Clustering bedingt wird (siehe Abbildung 107).

Der Grund für die detaillierte Analyse der Feinfraktion der abgeschiedenen Partikel ist die schnellere Reaktionskinetik dieser feinen Partikel. Das Chlor, welches eingebunden in kleinen Partikeln vorliegt, kann vielfach schneller freigesetzt werden als das aus großen Partikeln. Durch den Additiveinsatz erfolgt offensichtlich eine Verschiebung des Materials aus der Feinfraktion in die Grobfraktion. Man beobachtet die Abnahme der Feinfraktion bei Additiveinsatz, verbunden mit einer erhöhten Deposition von groben Partikeln. Im Falle der Proben ohne Additiveinsatz dominieren die kleinen Partikel im Bereich einiger Mikrometer das Volumen der tatsächlich abgeschiedenen Partikel deutlich. Über 80 % der detektierten Partikelmasse steckt in der Größenfraktion kleiner 3 µm Radius. Nur wenige große Partikel scheiden sich ab. Dies ist ein maßgeblicher Unterschied zu der im Rauchgas detektierten bimodalen Größenverteilung, in welcher kleine zu große Partikel

im Massenverhältnis etwa 1:1 auftreten (vgl. Kapitel 2.1.4.1). Die dargestellten Größenverteilungen werden mittels Partikelauszählung in AZtec-Feature anhand zweier REM-Aufnahmen von 100-facher Vergrößerung (Abbildung 114) 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.

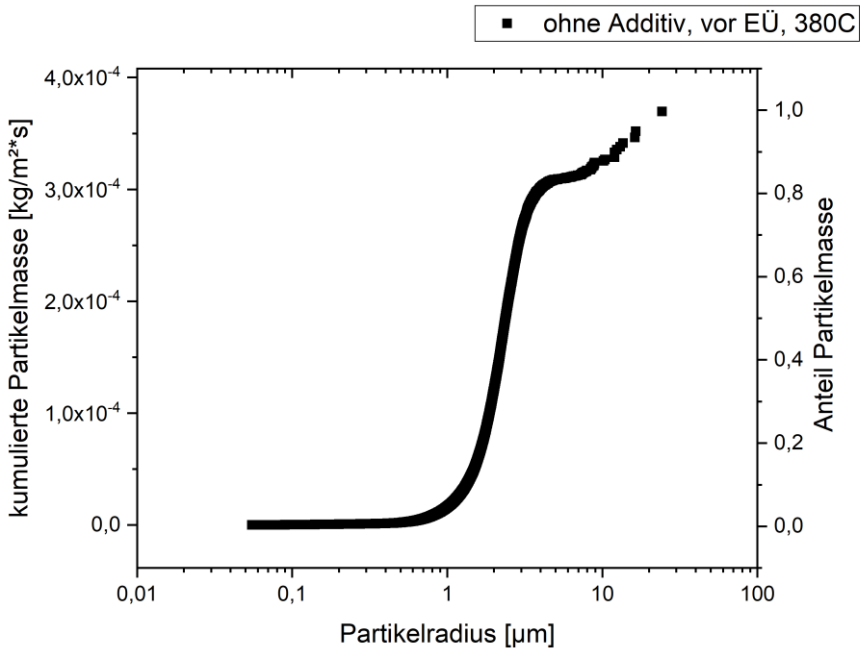


Abbildung 113: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, ohne Additiv, Position vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 60.041

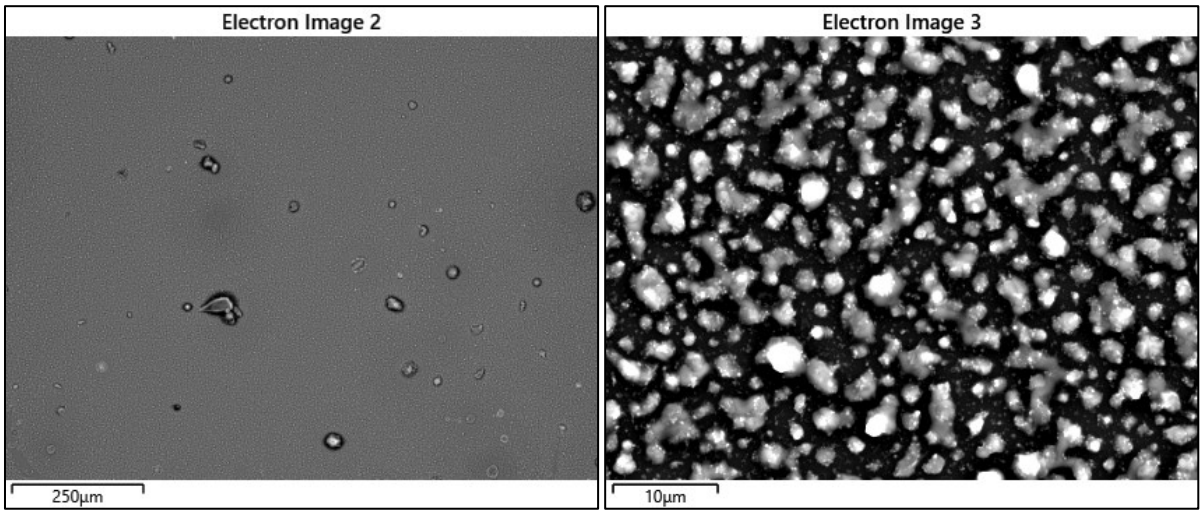


Abbildung 114: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahme, ohne Additiv, Position vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung

Die deponierte Masse pro Fläche und Zeit der Partikel dominiert für Partikel der Größe im einstelligen Mikrometerbereich. Die kumulative Auftragung der deponierten Partikelgrößenverteilung ergibt die Gesamtpartikelfracht. Daraus kann ein Dickenaufbau des Belagsmaterials pro Zeit abgeschätzt werden zu $1{,}32 * 10^{-1}$ µm³/µm²*s. Bei Annahme einer durchschnittlichen Dichte des Belags von 2,8 g/cm³ erhält man als deponierte Gesamtmasse einen Wert von $3{,}70 * 10^{-4}$ kg/m²*s. Dieser ergibt sich ohne Additiv für die Probenahmeposition vor Endüberhitzer an der Anströmseite bei 380°C Substrattemperatur. Daraus resultiert dort ein Dickenaufbau von bis zu rund 790 µm/h bei Annahme einer Belagsporosität von 40 %. Ein Vergleich zur Abschätzung des Dickenaufbaus aus Aschebilanz (von Warnecke 2007) lieferte einen Dickenaufbau von rund 138 µm/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 g/m³ 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. Beim Einsatz des Additivs findet sich eine andere Größenverteilung:

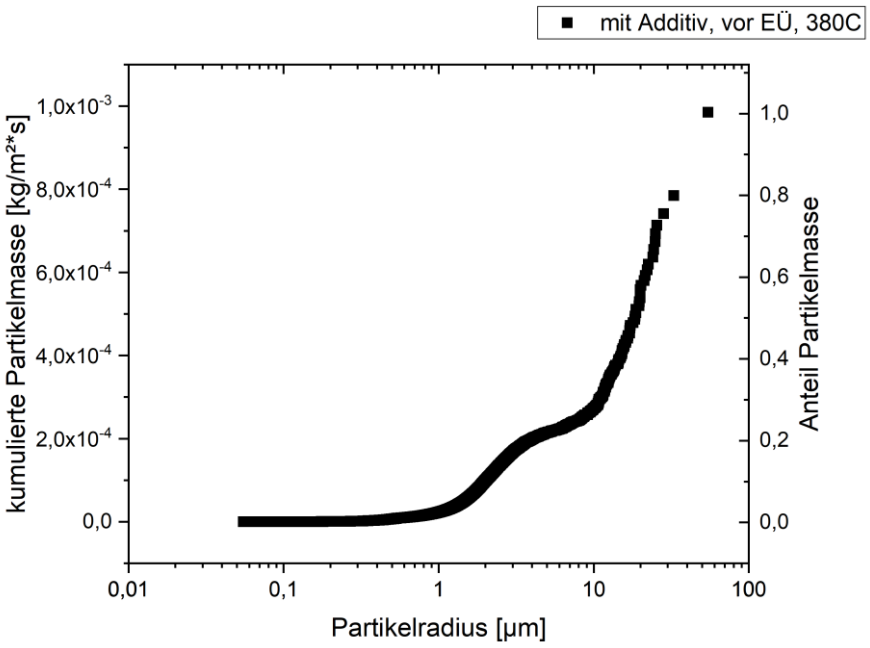


Abbildung 115: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, Versuchstag mit Additiv, Position vor Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 53.557

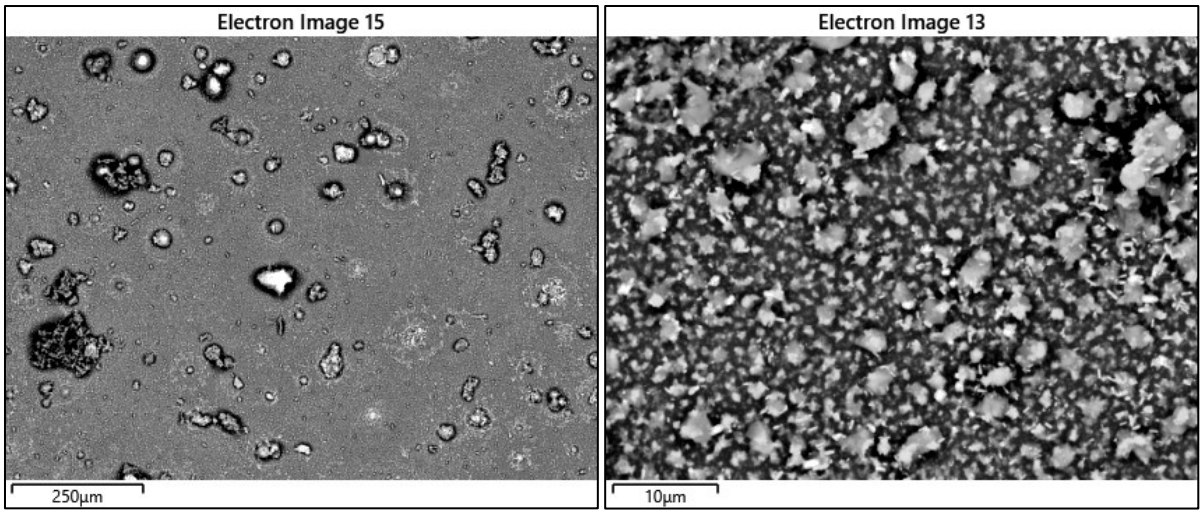


Abbildung 116: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahmen, Versuchstag mit Additiv, Position vor Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung

Bei den Partikelproben unter Additiveinsatz zeigt sich deutlich mehr gröberes Material (Abbildung 116). 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: $9{,}85 * 10^{-4}$ kg/m²*s, ohne Additiv: $3{,}70 * 10^{-4}$ kg/m²*s) (Tabelle 30). Zu dieser starken Erhöhung der Gesamtpartikelfracht tragen im Wesentlich die zusätzlich abgeschiedenen Partikel der Größe > 10 µm Radius bei. Diese resultieren offensichtlich aus dem Additiveinsatz. Die deponierte Gesamtmasse des Partikelmaterials bis zu einer Größe von 10 µm ist jedoch geringer als im Fall ohne Additiv. Aus Abbildung 115 ergeben sich hierfür etwa $2 * 10^{-4}$ kg/m²*s (im Vergleich zu $> 3 * 10^{-4}$ kg/m²*s ohne Additiv, Abbildung 113). 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 zehn Sekunden abgeschieden. Die ohne Additiveinsatz beobachtetet Partikelagglomeration in der Feinfraktion ist bei Additiveinsatz weniger stark (Abbildung 116 (b)).

Tabelle 30: Deponierte Massen der Feinfraktion und Grobfraktion, sowie Gesamtmasse der Proben ohne und mit Additiv, vor und nach EÜ, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas

	Deponierte Gesamtmasse [kg/m²*s]
ohne Additiv, vor EÜ, 380°C, AN, 10s	$3{,}70 * 10^{-4}$ kg/m²*s
mit Additiv, vor EÜ, 380°C, AN, 10s	$9{,}85 * 10^{-4}$ kg/m²*s
ohne Additiv, nach EÜ, 380°C, AN, 10s	$2{,}65 * 10^{-4}$ kg/m²*s
mit Additiv, nach EÜ, 380°C, AN, 10s	$4{,}20 * 10^{-5}$ kg/m²*s

Ein anderes Bild ergibt sich für die Proben, welche hinter dem EÜ genommen wurden. Man erkennt, dass die bei Additiveinsatz detektierte Grobfraktion nun deutlich reduziert ist (Abbildung 120 im Vergleich zu Abbildung 116). Die groben Partikel scheiden sich offensichtlich bei ihrem

Weg durch den Endüberhitzer ab. Ohne Additiv werden die groben Partikel nochmals weiter reduziert (Abbildung 118). Die deponierte Gesamtmasse ohne Additiv nimmt etwas ab (Abbildung 117). Aufgrund der starken Reduktion der großen Partikel bei Additiveinsatz ergibt sich nach EÜ eine geringere Gesamtmasse an deponiertem Material bei Additiveinsatz (Abbildung 119). Bei der Probenahme ohne Additiv beobachtet man lediglich eine gewisse Abnahme der deponierten Gesamtpartikelmasse, während sich diese bei den Proben mit Additiv um mehr als eine Größenordnung reduziert (Tabelle 30).

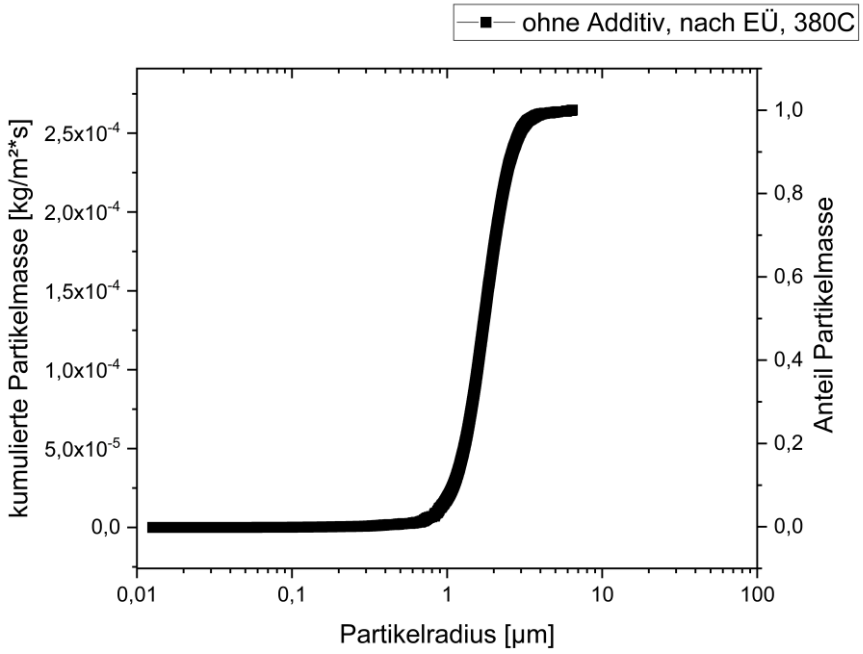


Abbildung 117: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, Versuchstag ohne Additiv, Position nach Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 31.876

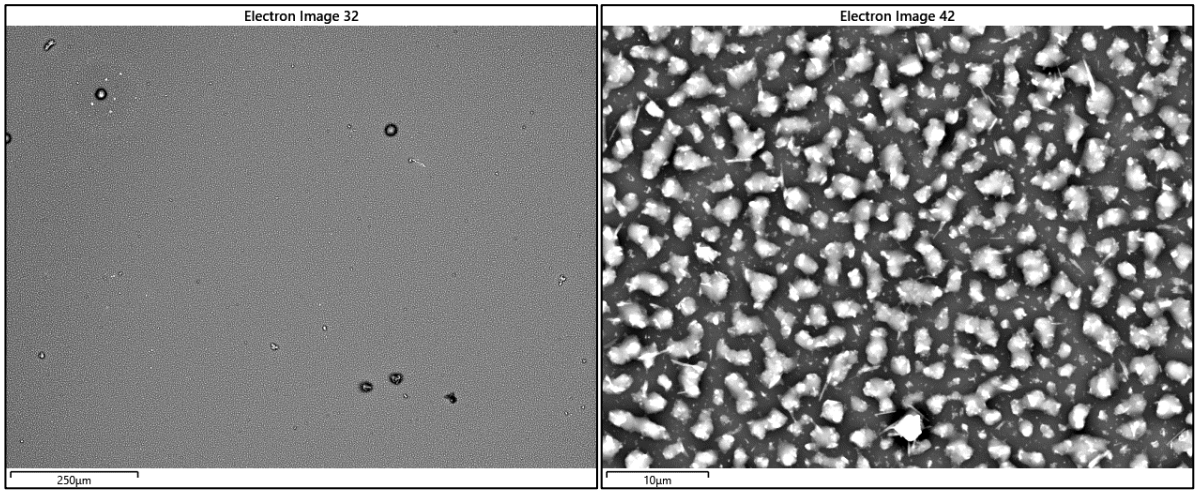


Abbildung 118: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahmen, Versuchstag ohne Additiv, Position nach Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung

Nach Endüberhitzer, mit Additiv:

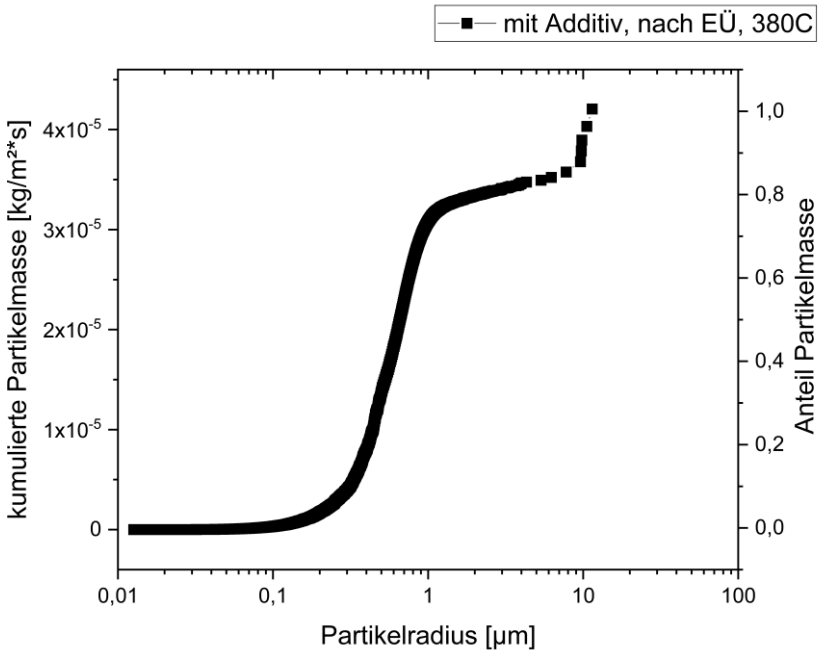


Abbildung 119: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; kumulierte Partikelgrößenverteilung, Versuchstag mit Additiv, Position nach Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, ausgewertete Partikelzahl: 57.067

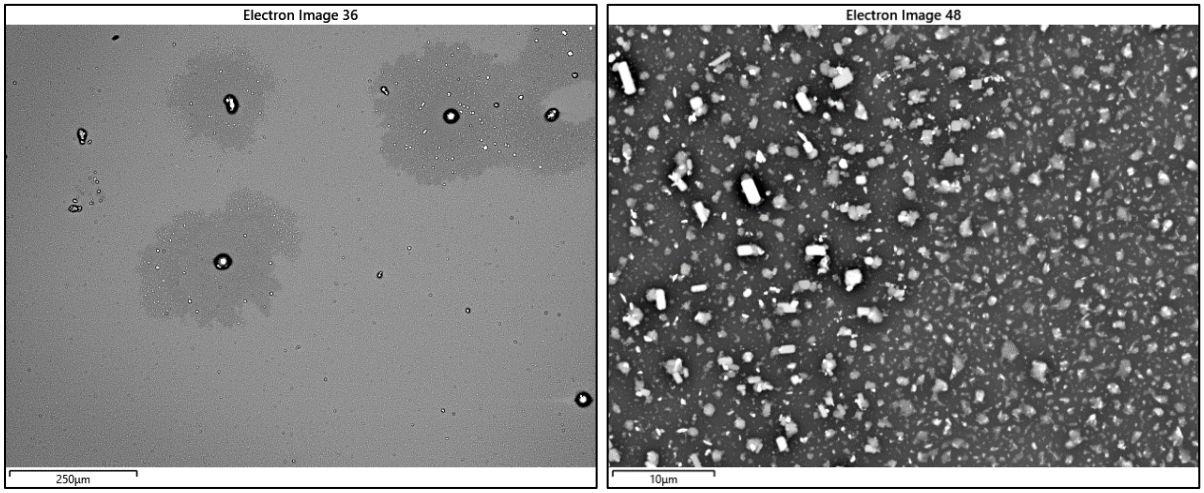


Abbildung 120: Partikelprobenahme MVV Gersthofen; REM-Aufnahmen, Versuchstag mit Additiv, Position nach Endüberhitzer, Sondentemperatur 380°C, Anströmseite, 10s im Rauchgas, niedrige und hohe Vergrößerung

Die Bestimmung der Größenverteilung ist wichtig für die Kinetik der Freisetzung des Chlors aus diesen Partikeln. Kleine Partikel setzen ihr Chlor sehr viel schneller frei als große. Kleine Partikel bedeuten ein höheres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Eine erhöhte Oberfläche führt zu einer gesteigerten Reaktionskinetik der kleinen Partikel. Erfolgt hingegen bei Additiveinsatz eine Verschiebung des Chlors aus Partikel der Feinfraktion in die Grobfraktion, so findet aus den größeren Partikeln, bedingt durch eine langsamere Kinetik eine langsamere Freisetzung des Chlors statt. Außerdem scheinen die groben Partikel weniger stark anzuhaften. Im Folgenden soll hierzu die Chemie der deponierten Partikel mittels EDX analysiert werden.

4.8.1.5 EDX-Analysen der Partikelproben mit und ohne Additiv

Mittels EDX erfolgt die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Partikel. Abbildung 121 zeigt die Probe ohne Additiv, Anströmseite, oberhalb des Endüberhitzers bei der hohen Substrattemperatur von 430°C und zehn Sekunden Partikeldeposition. Zwischen den Partikeln erkennt man das Substratmaterial Silizium. Bei der gewählten Beschleunigungsspannung von 15 kV ergibt sich eine Anregungsbirne kleiner 1 µm. Diese durchdringt die größeren Partikel gerade nicht mehr. Man erkennt runde, graue Partikel im Elektronenbild, welche die Alkalien sowie Schwefel und Sauerstoff enthalten, es handelt sich daher um Alkalisulfate. Kalium tritt in der Intensität bevorzugt mit Schwefel auf als K_2SO_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 NaCl. Weitere Elemente wie Calcium oder Aluminium werden nur in Spuren detektiert. Außerdem wird Zink in geringen Mengen detektiert. Hiervon kann keine klare Zuordnung zu Schwefel oder Chlor erfolgen, d. h. als Zinksulfat oder –chlorid (Abbildung 121).

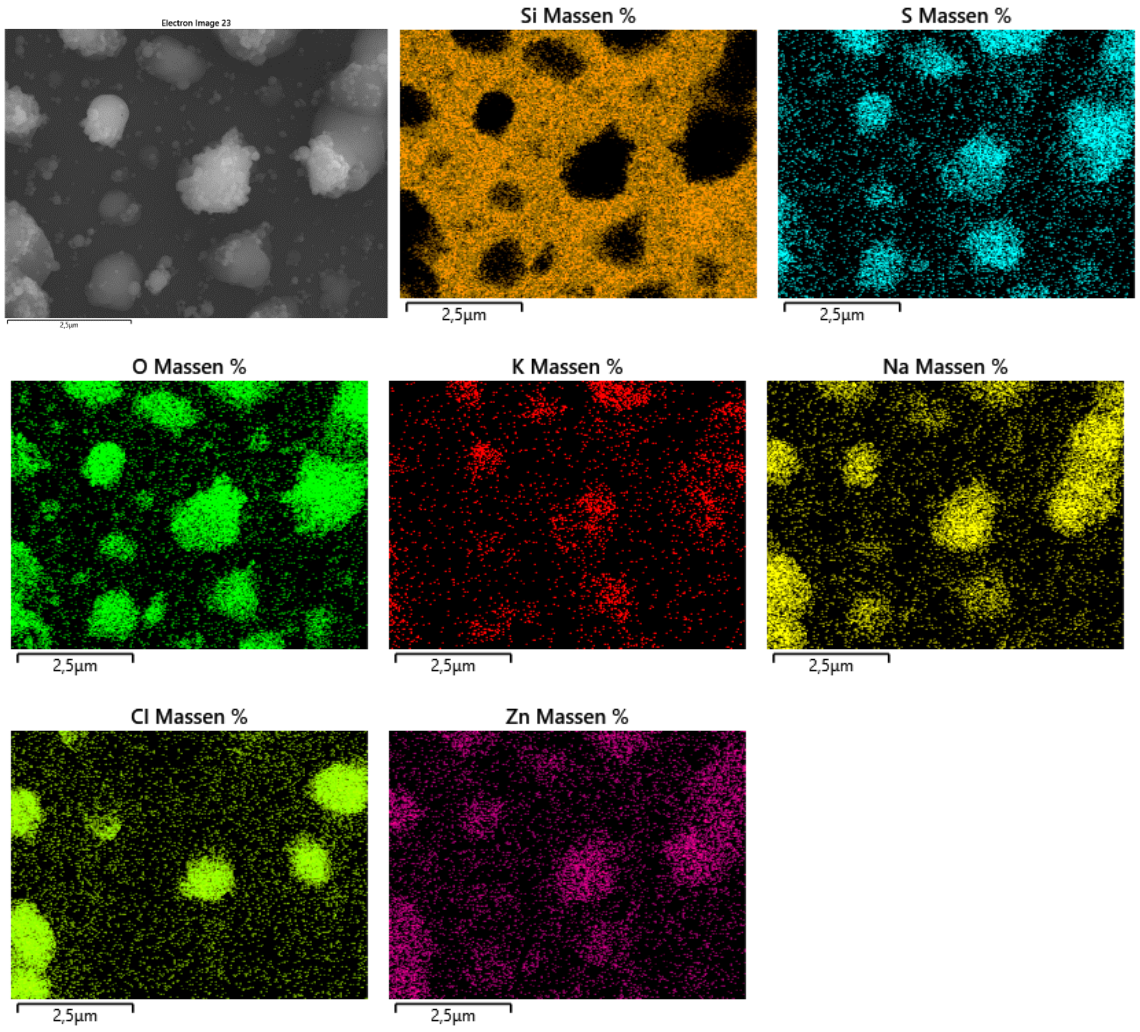


Abbildung 121: REM- und EDX-Mappings der Probe ohne Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s, 10.000-fache Vergrößerung

Tabelle 31: EDX-Zusammensetzung [At.-%] ohne Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s

At.-%	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
	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 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 31 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 bei Proben mit Additiveinsatz deutlich. Man erkennt vermehrt sehr viel 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 $CaCl_2$. 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 NaCl. Jedoch liegen die Alkalien bevorzugt auch als feine Sulfate vor (Abbildung 122).

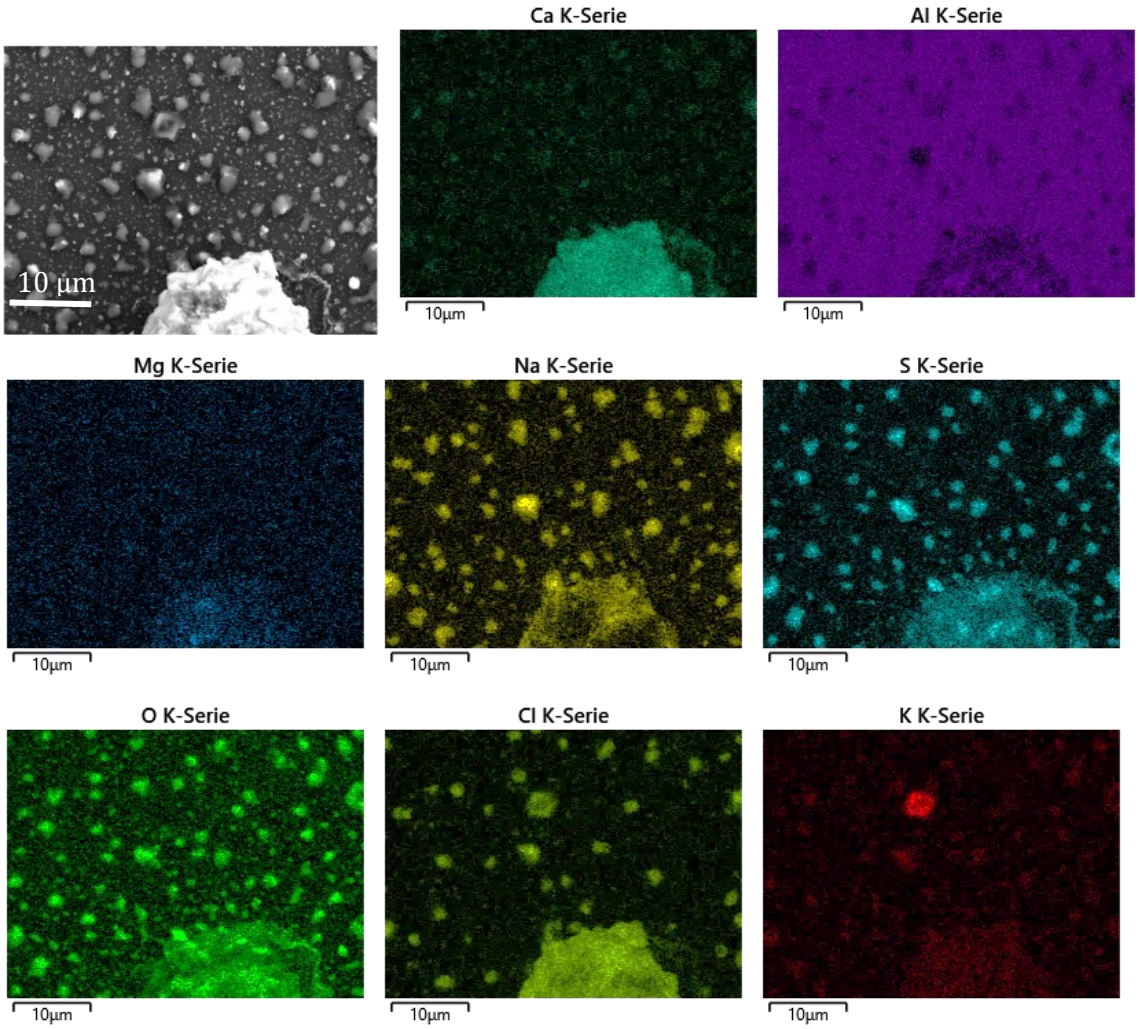


Abbildung 122: REM- (SE-Detektor) und EDX-Mappings der Probe mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s, 2.500-fache Vergrößerung

Tabelle 32: EDX-Zusammensetzung [At.-%] mit Additiv, nach EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s

At.-%	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
	57,87	12,47	0,48	1,31	0,08	4,32	11,27	1,40	8,75	0,57	1,49
herausrechnen von CaO (aus Additiv)	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 nennenswert Calcium. Stattdessen sind die Alkalien Natrium und Kalium reduziert. Dies gilt auch bei Herausrechnen des durch Additiv eingebrachten Calciumoxids, was daher 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 ist geringfügig höher, die Werte für Zink sind leicht reduziert (Tabelle 32).

Auf den Proben mit Additiv beobachtet man wesentlich größere Partikel, welche neben Calcium auch Chlor enthalten. Diese großen Partikel enthalten auch Natrium, der Schwefelanteil ist gering. In den kleinen Partikeln tritt Natrium sowohl als –chlorid als auch –sulfat auf (Abbildung 123).

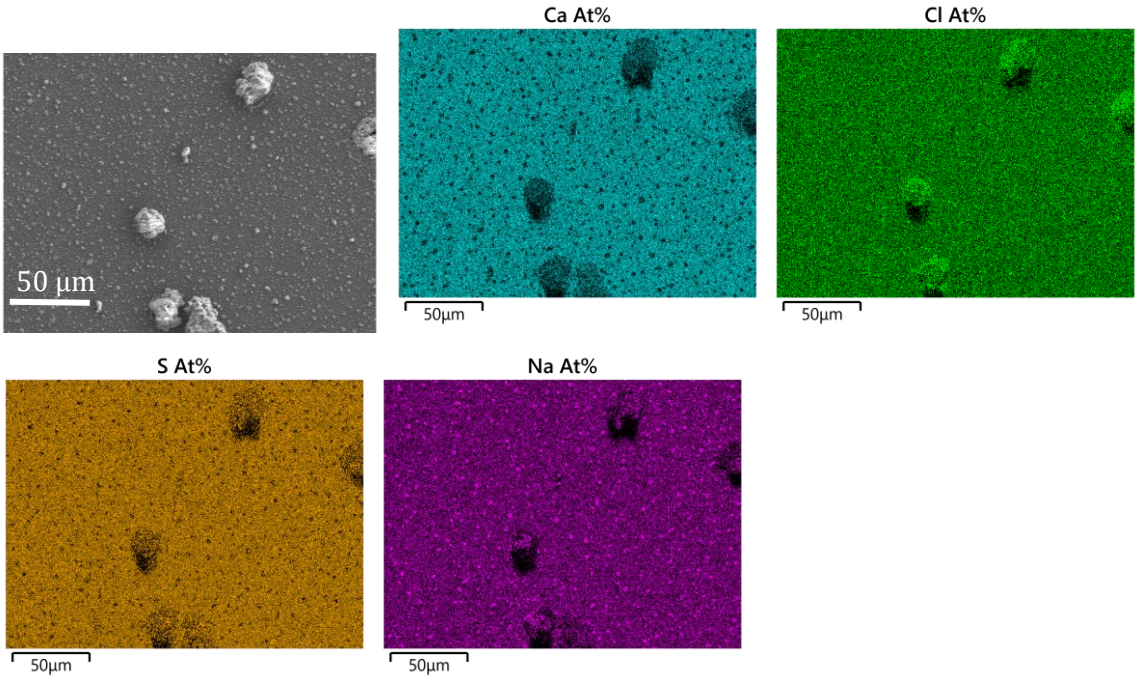


Abbildung 123: REM (SE-Detektor) und EDX-Mappings der Probe mit Additiv, vor EÜ, 330°C, Anströmseite, 10s, 500-fache Vergrößerung

Die Verschiebung des Chlors aus den Alkalien in die calciumhaltigen Partikel zeigt sich in der Betrachtung der Gesamtchemie. Gegenüber der Quantifizierung des gesamten Bildausschnitts in Abbildung 124 ergibt sich bei Betrachtung des oberen Teilausschnittes, welcher nicht das große calciumhaltige Partikel enthält, folgende Änderungen in der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 33): Die Alkaligehalte 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.

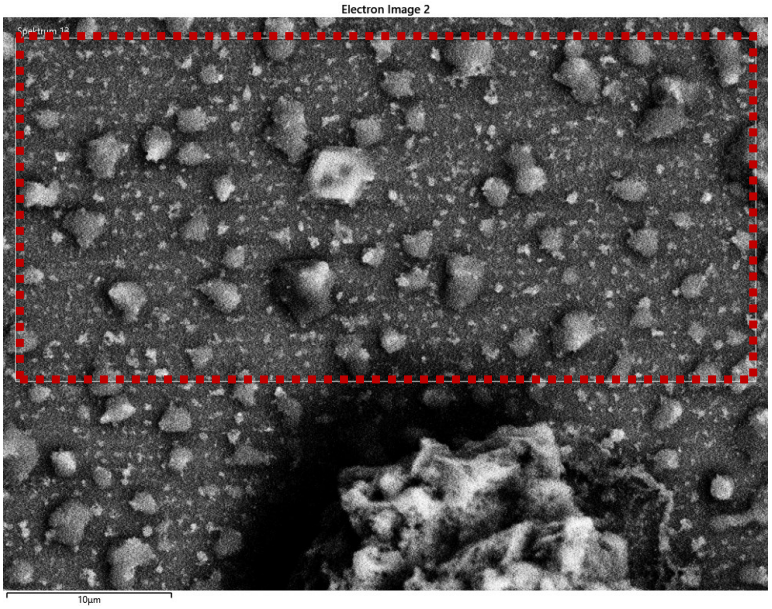


Abbildung 124: REM-Aufnahme (BSE-Detektor) der Probe mit Additiv, oberhalb EÜ, 430°C, Anströmseite, 10s, t.-%2.500-fache Vergrößerung mit eingezeichnetem Teilspektrum (Spektrum 13)

Tabelle 33: Gesamt- und Teilspektrum der obigen REM-Aufnahme

Element	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
Gesamtspektrum	57,87	12,47	0,48	1,31	0,08	4,32	11,27	1,40	8,75	0,57	1,49
Teilspektrum (rot)	59,77	16,30	0,17	0,49	0,00	4,87	8,85	2,54	4,28	0,77	1,95

Tabelle 34 zeigt die chemische Zusammensetzung der Feinfraktion der Partikel aus REM-Aufnahmen mit 5.000-facher Vergrößerung für die Probenposition und Substrattemperatur an der Anströmseite und zehn Sekunden im Rauchgasstrom. Daraus kann ein Vergleich der Proben mit und ohne Additiv erfolgen. Außerdem lassen sich Einflüsse auf die Probenposition unterhalb und oberhalb des Endüberhitzers sowie Unterschiede bedingt durch die unterschiedliche Substrattemperatur bestimmen. Die chemische Zusammensetzung für die drei Temperaturen vor EÜ (Messposition im Kraftwerk MVV auf 17,5m) ohne Additiv ändern sich nur in geringem Maße, wohingegen bei den Proben nach EÜ (Messposition im Kraftwerk MVV auf 21m) ein Temperatureffekt beobachtet werden kann. Während sich dort die Schwefelkonzentration erhöht, nimmt der Chlorgehalt ab. Für die niedrigste Temperatur ergibt sich ein Schwefel zu Chlorgehalt von etwa 1:5, welcher sich hin zu den hohen Temperaturen zum Verhältnis 1:1 verschiebt. Die temperaturbeeinflusste Zunahme des Gehalts an Schwefel bei gleichzeitiger Abnahme des Chloranteils kann möglicherweise mit einer schnelleren Sulfatierungsreaktion bei höheren Temperaturen erklärt werden. Die Chloride werden zunehmend zu Sulfaten. Dieser Trend zeigt sich jedoch nicht bei der Messposition unterhalb des EÜ, wo die Substrattemperaturen zwar vergleichbar sind, die Rauchgastemperatur jedoch noch etwas höher liegt. Auch handelt es sich bei den ausgewählten Proben um die Zeitserie von zehn Sekunden im Rauchgasstrom (mit anschließender Verweilzeit < 2 Minuten im Kessel und abschließendem Abkühlen an Luft bis zu weiteren 11 Minuten). Ob bei

diesen sehr kurzen Zeiten ausschließlich die Sulfatierungsreaktion zur Verschiebung des Verhältnisses führen kann, ist ungewiss. Außerdem denkbar wäre, dass die Erhöhung der Substrattemperatur zu einer bevorzugten Abscheidung der schwefelhaltigen Partikel führt. Auch dies könnte die beobachtete Verschiebung im Verhältnis Schwefel zu Chlor erklären. Im Allgemeinen beobachtet man bei den Proben ohne Additiv mehr Natrium als Kalium, wobei diese vor EÜ höher liegen als nach EÜ. Calcium findet sich hingegen kaum in den Partikeln ohne Additiv. Es lassen sich gewisse Mengen an Zink detektieren, diese sind unterhalb etwas höher als oberhalb des EÜ.

Bei den Proben ohne Additiv zeigt sich ebenfalls der beschriebene Effekt einer Verschiebung des Schwefel-zu-Chlorverhältnisses, aber auch hier lediglich für die Proben oberhalb des EÜ. Dies scheint ein Effekt der Temperatur zu sein, nicht aber des Additivs. Der Additiveinsatz wirkt sich jedoch auf die weitere chemische Zusammensetzung aus. Das Calcium ist deutlich erhöht. Es lässt sich doppelt so viel Calcium unterhalb des EÜ als oberhalb detektieren. Dies spricht für einen erhöhten Gehalt an Additiv auf der Position vor EÜ. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den REM-Bildern der Proben mit Additiv vor und nach dem EÜ. Oberhalb des EÜ war die Veränderung der Partikelmorphologie weniger stark ausgeprägt als unterhalb. Die Erreichbarkeit durch das Additiv scheint vor EÜ offensichtlich deutlich besser zu sein. Folglich wird ein gewisser Anteil des Additivs beim Durchtritt durch den EÜ dort (vorübergehend) abgeschieden. Durch die Erhöhung des Calciumanteils und der bestehenden Normierung auf 100 Atomprozent ergibt sich gewissermaßen ein Verdünnungseffekt auf die weiteren chemischen Bestandteile. Doch selbst, wenn man das Calcium für alle Proben herausrechnet, ergibt sich noch folgender Trend: Bei Additiveinsatz ergeben sich weniger Alkalien als ohne Additiv, unterhalb des EÜ, bei erhöhter Additivmenge, noch weniger als oberhalb (auch nach Herausrechnen des Ca-Anteils). Der Schwefelgehalt in den Partikeln ist geringer als ohne Additiv, was auf eine reduzierte Sulfatierung hinweist. Der Chlorgehalt unterhalb des EÜ ist mit Additiv etwas reduziert gegenüber den Proben mit Additiv, oberhalb des EÜ ist dieser jedoch vergleichbar hoch, unabhängig vom Additiveinsatz. Das Zink ist bei Additiveinsatz etwas höher und oberhalb des EÜ geringfügig mehr als unterhalb. Dieser Trend ist gegenläufig zu den Proben mit Additiveinsatz.

Tabelle 34 zeigt die EDX-Analysen in Atomprozent. Die Elemente Silizium und Kohlenstoff wurden herausgerechnet, da Silizium maßgeblich vom Substrat und Kohlenstoff aus Verunreinigung stammt. Das Herausrechnen des Calciums schafft eine direkte Vergleichbarkeit der Proben mit und ohne Additiv.

Tabelle 34: EDX-Zusammensetzung der Feinfraktion für die drei Substrattemperaturen jeweils vor EÜ (17,5m) und nach EÜ (21m), aus REM-Aufnahmen mit 5.000-fache Vergrößerung, Anströmseite, 10s im Rauchgas

ohne Additiv																	
17,5m		C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Gesamt
330°C	ohne C, Si	-	39,29	18,47	0,00	0,28	-	0,00	4,07	25,67	9,38	0,39	0,11	2,29	99,94
380°C	ohne C, Si	-	44,93	17,07	0,00	0,26	-	0,00	4,81	22,72	5,65	3,59	0,06	0,90	100,00
430°C	ohne C, Si	-	42,43	17,34	0,05	0,32	-	0,00	4,36	23,85	8,03	1,56	0,18	1,83	99,95
Mittelwert			**42,22**	**17,63**	**0,02**	**0,29**		**0,00**	**4,42**	**24,08**	**7,68**	**1,85**	**0,12**	**1,67**	**99,97**
gerechnet ohne Ca		-	43,01	17,96	0,02	0,29	-	0,00	4,50	24,53	7,83	-	0,12	1,71	99,97
ohne Additiv															
21m															
330°C	ohne C, Si	-	49,01	18,22	0,00	0,29	-	0,00	4,24	20,85	5,71	0,59	0,00	1,10	100,00
380°C	ohne C, Si	-	55,62	16,05	0,14	0,21	-	0,00	5,30	15,91	4,88	0,49	0,07	1,33	100,00
430°C	ohne C, Si	-	70,35	12,01	0,05	0,11	-	0,00	7,14	5,09	3,79	0,43	0,05	0,92	99,95
Mittelwert			**58,33**	**15,43**	**0,06**	**0,20**		**0,00**	**5,56**	**13,95**	**4,79**	**0,50**	**0,04**	**1,11**	**99,98**
gerechnet ohne Ca		-	58,62	15,50	0,06	0,20	-	0,00	5,59	14,02	4,82	-	0,04	1,12	99,98
mit Additiv															
17,5m															
330°C	ohne C, Si	-	58,03	8,71	0,13	0,68	-	0,30	3,38	17,67	1,73	6,76	0,51	2,11	100,00
380°C (10kx)	ohne C, Si	-	55,57	5,45	0,06	0,80	-	0,14	2,26	21,66	2,08	9,36	0,49	2,02	99,90
430°C	ohne C, Si	-	58,51	6,15	0,00	0,36	-	0,00	3,04	19,91	1,59	8,40	0,36	1,59	99,93
Mittelwert			**57,37**	**6,77**	**0,06**	**0,61**		**0,15**	**2,90**	**19,75**	**1,80**	**8,18**	**0,45**	**1,91**	**99,94**
gerechnet ohne Ca		-	62,48	7,37	0,07	0,67	-	0,16	3,15	21,51	1,96	-	0,49	2,08	99,94
mit Additiv															
21m															
330°C	ohne C, Si	-	56,85	8,18	0,08	0,76	-	0,23	2,50	19,30	4,77	3,79	0,76	2,88	100,08
380°C	ohne C, Si	-	61,64	9,08	0,10	0,48	-	0,00	3,00	15,94	1,74	5,31	0,77	1,93	100,00
430°C	ohne C, Si	-	70,84	7,47	0,08	0,24	-	0,00	5,86	7,31	2,01	3,86	0,72	1,53	99,92
Mittelwert			**63,11**	**8,24**	**0,08**	**0,49**		**0,08**	**3,79**	**14,18**	**2,84**	**4,32**	**0,75**	**2,11**	**100,00**
chnet ohne Ca		-	65,96	8,61	0,09	0,52	-	0,08	3,96	14,83	2,97	-	0,78	2,21	100,00

Um einen Einfluss des in den Versuchen verwendeten Substratmaterials der Siliziumwafer auf die eingefangenen Partikel und deren Chemie ausschließen zu können, sind in einzelnen Probenahmen ebenfalls eine Abscheidung von Partikeln auf Stahlsubstrat durchgeführt worden. Hier zeigt sich eine vergleichbare Partikelmorphologie, Partikelgrößenverteilung sowie Partikelchemie. Ein Einfluss des Substratmaterials kann daher weitestgehend ausgeschlossen werden.

4.8.1.6 Partikelmorphologie und –chemie für längere Probenahmezeiten

Bei den bisherigen Analysen ist Partikelmaterial untersucht worden, welches in den ersten Sekunden (bis 20s) deponiert worden ist. Der Grund hierfür ist, dass dadurch noch Einzelpartikel vermessen werden können. Hin zu längeren Probenahmezeiten ergibt sich bedingt durch ein Zusammenwachsen der Partikel als Belag eine veränderte Morphologie und möglicherweise auch Chemie. An einer Probe, welche für 15 Minuten im Rauchgasstrom war, kann die Partikelmorphologie und –chemie zumindest für die Zeit von Minuten dargestellt werden. Es erfolgt eine mehrschichtige Bedeckung des Substrats, beim EDX Signal kann kein Siliziumsubstrat-Untergrundsignal mehr detektiert werden. Es ist daher von einer Belagsdicke mehrerer Mikrometer auszugehen. Man beobachtet noch vereinzelt rundes Partikelmaterial, jedoch ergibt sich ein vermehrtes Zusammenlagern von Partikelmaterial, wie es im Ansatz auch schon an den Einzelpartikeln für die Probenahmen im Sekundenbereich beobachtet werden konnte (Abbildung 125).

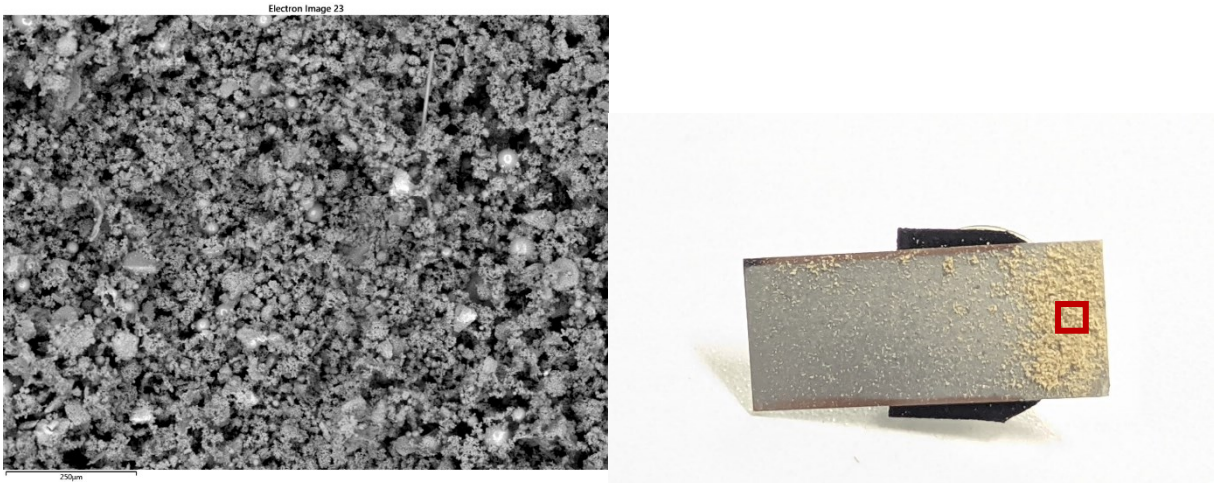


Abbildung 125: (a) REM-Aufnahmen Partikelproben, MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 15min im Rauchgas, (b) Messposition auf Wafer mit Partikeldeposition 15 min im Rauchgas (nur der rechte Bereich)

Die Partikelprobenahme erfolgte an einem Messtag mit Additiveinsatz. Daher findet man vor allem Calcium als –oxid oder –carbonat oder in Verbindung mit Chlor oder Schwefel (Abbildung 126). Außerdem geringe Gehalte der Alkalien, welche nicht allein die Reaktionspartner für Chlor und Schwefel sein können. Im Gegensatz zu den Partikelproben der Kurzzeitexperimente findet man weitere Bestandteile wie Magnesium, Aluminium oder Silizium welche wohl als Oxid vorliegen, sowie geringe Mengen an Titan, Eisen und Zink (Tabelle 35).

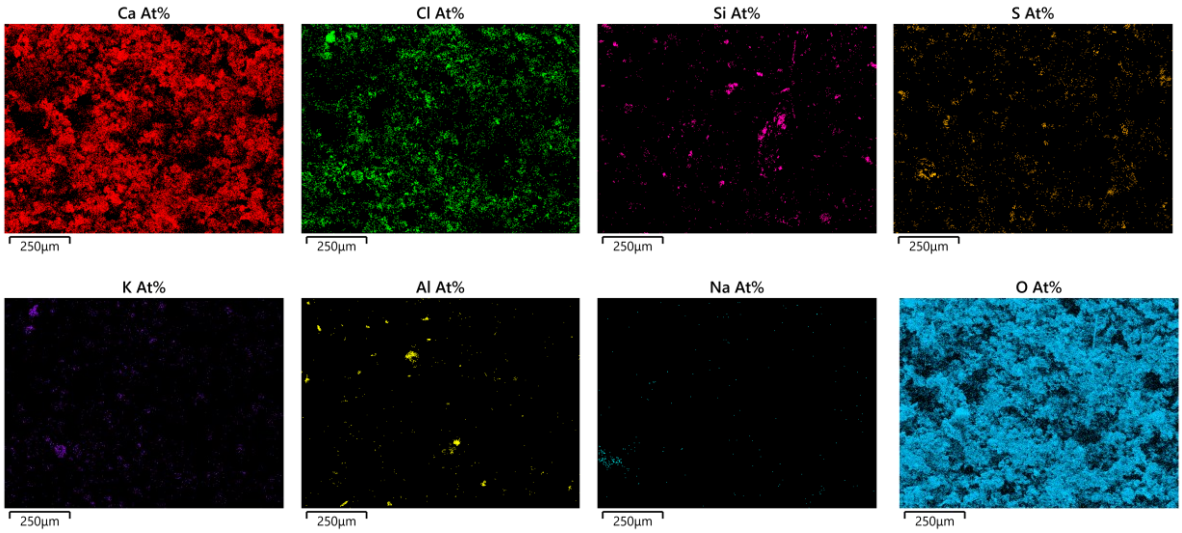


Abbildung 126: EDX-Mapping MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 15min im Rauchgas

Tabelle 35: Gesamtzusammensetzung EDX in Atomprozent (ohne Kohlenstoff), MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Substrattemperatur 380°C, Anströmseite, 15min im Rauchgas

	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zn
At.-%	55,68	2,67	1,14	2,29	3,46	0,67	3,88	7,89	2,65	18,21	0,35	0,66	0,45

Nach längeren Depositionszeiten ergibt sich eine gewisse Veränderung der Belagsmorphologie und der chemischen Zusammensetzung. Man beobachtet eine Agglomeration der Partikel. Außerdem werden weitere chemische Elemente bei den längeren Depositionszeiten gefunden, wobei jedoch lediglich weitere Elemente wie Al, Si, Mg, Ti und Fe wohl vornehmlich als Oxide hinzukommen. Die Chemie entspricht dabei im Wesentlichen der späteren Belagschemie des betrachteten Kraftwerks (vgl. Abbildung 90). Das Verhältnis von Chlor zu Schwefel ändert sich bei längeren Zeiten bedingt durch die Sulfatierungsreaktion. Zusammenfassend bilden die Partikelanalysen die zu erwartende Belagschemie daher in vergleichbarer Weise ab. Bezüglich der Morphologie muss hin zu längeren Zeiten eine Agglomeration des Partikelmaterials angenommen werden.

4.8.1.7 Auswertung der EDX-Signalintensität einzelner Elemente

4.8.1.7.1 Volumenbestimmung mittels Substrat EDX-Signal

Um die Gesamtmenge an abgeschiedenem Material zu ermitteln, erfolgte in Kapitel 4.8.1.4 die Bestimmung des Gesamtpartikelvolumen graphisch aus der Bestimmung aller detektierten Partikel. Dieses Verfahren ist relativ zeitaufwendig. Aus den Analysen der EDX-Messungen ergab sich, wie beispielsweise in Abbildung 121 zu sehen ist, dass das detektierte Siliziumsignal maßgeblich aus den unbedeckten Stellen der Proben und damit aus dem Substratmaterial der Si-Wafers stammt. Aus diesem Grund ergibt sich im Folgenden die Frage, ob eine Bedeckung der Proben auch aus der Intensität dieses EDX-Substratsignals zu ermitteln ist. Je höher der Bedeckungsgrad der Proben ist, das heißt je mehr Partikelmaterial darauf abgeschieden wird, desto niedriger müsste das resultierende Siliziumsignal sein. Umgekehrt, je weniger Partikel enthalten sind, desto höher ist das Substratsignal des Siliziums.

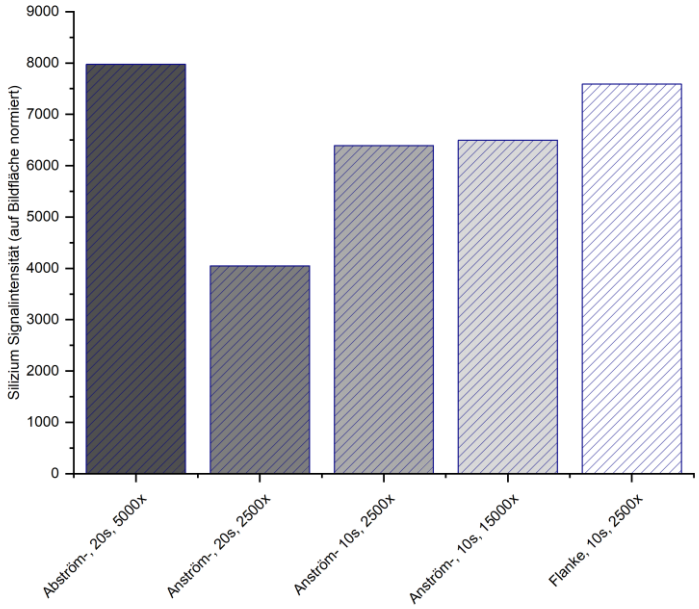


Abbildung 127: EDX-Signalintensität des Siliziumsubstrats der Probe ohne Additiv, nach EÜ, 430°C für Abströmseite (0°), Anströmseite (180°) und Flanke (90°), bei unterschiedlich langen Zeiten und für verschiedene Vergrößerungen der REM-Aufnahmen

Die aufgetragene Signalintensität in Abbildung 127 ist für die Proben der Abströmseite (0°) am höchsten, dort befindet sich am wenigsten Partikelmaterial. Die Anströmseite zeigt bei 20s im Rauchgas die größte Bedeckung, was sich auch im niedrigsten Substratsignal zeigt. Für die 10s an der Anströmseite ergibt sich entsprechend ein höheres Signal aufgrund geringerer Bedeckung. Außerdem liefert der Bildausschnitt von 15.000-facher zu 2.500-facher Vergrößerung bei Normierung auf die Bildfläche ein vergleichbar hohes Si-Signal. Für die Flanke von 90° ergibt sich für die vorliegende Probe ein offensichtlich etwas geringerer Bedeckungsgrad als auf der Anströmseite. Dies ist anhand der Bilder mit bloßem Auge nicht unmittelbar festzustellen. Eine Quantifizierung des Bedeckungsanteils und damit dem abgeschiedenen Partikelvolumen aus dem Silizium-Intensitätssignal gelingt somit in gewisser Weise innerhalb einer Probe in Bezug auf die Probenposition.

Im Folgenden wird betrachtet, inwieweit diese Methode auch die in Abbildung 112 mittels graphischer Gesamtvolumenbestimmung ermittelten Trends und Bedeckungsgrade aus unterschiedlichen Proben wiedergeben kann. Anstatt des graphisch bestimmten Partikelvolumens (Abbildung 112) sind in Abbildung 128 die EDX-Signalintensitäten des Siliziumwafers aufgetragen.

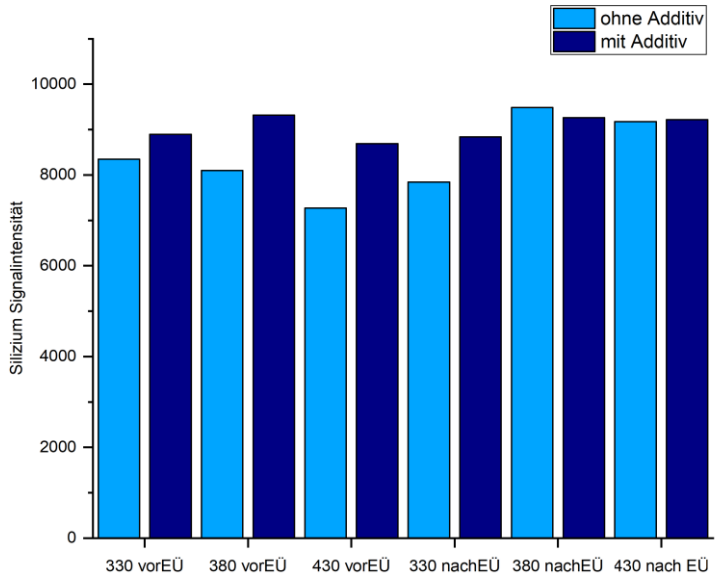


Abbildung 128: EDX-Signalintensität des Siliziumsubstrats der Probe Anströmseite, 10s im Rauchgas in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, mit und ohne Additiv, vor und nach EÜ

Dargestellt ist der Vergleich der Signalintensität mit und ohne Additiv jeweils vor und nach Endüberhitzer der Proben-Anströmseite für die drei Temperaturen bei zehn Sekunden im Rauchgas. Die lokalen Verläufe zeigen eine gewisse Vergleichbarkeit. Für die Proben ohne Additiv vor EÜ, wo das Gesamtvolumen größer ist, ist das EDX-Signal des Siliziums niedriger. Jedoch können die deutlichen Unterschiede zwischen den Proben mit und ohne Additiv bei der Betrachtung der Silizium-Signalintensität nicht abgebildet werden. Aus diesem Grund können die geringeren Unterschiede für die Proben nach dem Endüberhitzer mittels EDX-Siliziumsignal praktisch nicht mehr abgebildet werden.

Was sich offensichtlich schwer darstellen lässt, ist der allgemeine Trend, dass die Proben ohne Additiv ein höheres Partikelvolumen tragen als mit Additiv. Ein Grund hierfür könnte die Clusterbildung bei diesen Proben sein. Diese führt zur Ausbildung größerer Partikelagglomerate aus der Bildebene heraus, welche bei der graphischen Bestimmung Partikel mit großen Volumina ergeben. Dies kann durch die EDX-Signalintensität jedoch weniger gut abgebildet werden. Wachsen die Partikel aus der Bildebene heraus, so ergibt sich zwar ein Anstieg im deponierten Partikelvolumen. Das Signal des Substratmaterials bleibt jedoch unverändert und lässt das Wachstum in dieser dritten Dimension nicht erkennen. Die Methode des einfachen Vergleichs des Substratsignals scheint somit für eine grobe Unterscheidung des abgeschiedenen Gesamtvolumens zwischen den Proben nur bedingt geeignet zu sein. Diese Methode brächte zwar eine deutliche Zeitersparnis in der Bestimmung der Bedeckung, jedoch kann sie aufgrund des Anwachsens der Partikel aus der Bildebene heraus für eine fortgeschrittene Deposition nicht verlässlich angewendet werden. Möglicherweise eignet sich diese Methode aber, wenn bei längeren Depositionszeiten mehr als eine Partikellage abgeschieden werden. Über die Wahl der Beschleunigungsspannung und der damit verbundenen Anregungstiefe des EDX könnte eine Dickenbestimmung der Partikelschichten erfolgen. Für die hier gewählten Parameter, welche auf die Detektion einzelner Partikel abzielten,

ist die graphische Auswertung der Partikel und die daraus folgende Volumenbestimmung besser geeignet.

4.8.1.7.2 EDX-Signalintensitäten der weiteren Elemente

Das reine Intensitätssignal in Counts pro Fläche und Messzeit kann jedoch (bei ansonsten gleicher Beschleunigungsspannung usw.) für den Vergleich einer chemischen Spezies bei den unterschiedlichen Messparametern herangezogen werden. Hierbei umgeht man den Effekt einer „Verdünnung“ der chemischen Elemente bei verstärktem Auftreten einer weiteren Spezies (vor allem des Calciums) und der Normierung auf 100 At.-%, wie es bei der Ausgabe der quantifizierten Spektren der Fall ist. Mit dieser Methode kann ein Vergleich der Signalintensität der deponierten Elemente auf den unterschiedlichen Proben erfolgen. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Elementen ist jedoch aufgrund der Abhängigkeit der Signalintensität von der unterschiedlichen Elektronendichte nicht möglich.

Dargestellt sind im Folgenden die Signalintensitäten der unterschiedlichen Elemente für die Proben ohne und mit Additiv sowie vor und nach Endüberhitzer für die drei Temperaturen. Für die Alkalien bestätigt sich das Bild, welches sich bereits aus dem Vergleich der Gehalte in Atomprozent (Tabelle 34) ablesen lässt. Natrium und Kalium sind ohne Additiv höher als mit Additiv und für die Proben ohne Additiv vor Endüberhitzer mehr als nach EÜ.

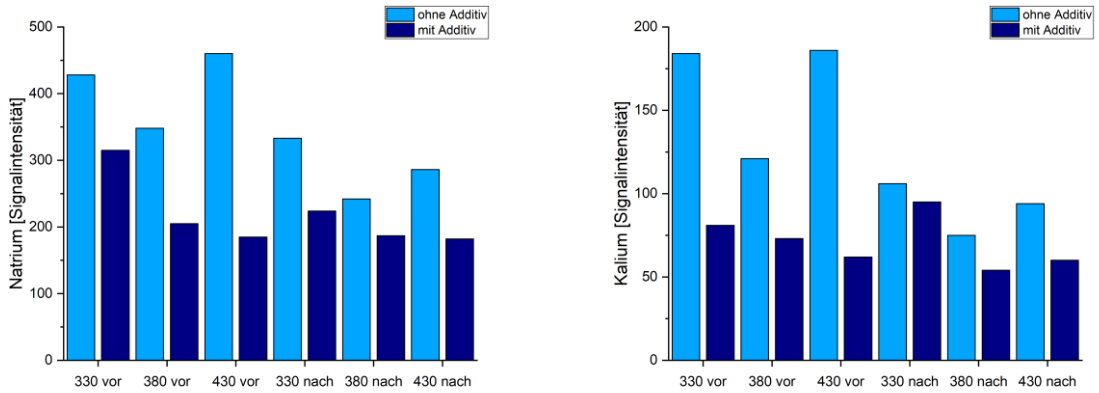


Abbildung 129: EDX-Signalintensitäten für Natrium und Kalium, vor und nach EÜ, ohne und mit Additiv für die unterschiedlichen Substrattemperaturen 330°C, 380°C, 430°C

Gegenläufig zu diesem Trend ist die Entwicklung des Calciums. Durch den Einsatz des calciumhaltigen Additivs ist der Calciumgehalt auf den Proben mit Additiv stark erhöht gegenüber denen ohne Additiv. Das Calcium scheint die Alkalien zu substituieren. Hierfür könnten auch die Tonmineralbestandteile des Additivs verantwortlich sein. Diese können mit Kationen wie Na^+ oder K^+ reagieren, wodurch weniger davon als Alkalichloride oder –sulfate auf den Proben auftreten, wenn diese entsprechend weniger gut anhaften. Der Calciumgehalt vor Endüberhitzer ist höher als nach EÜ, was auf höhere Mengen des Additivs vor Endüberhitzer schließen lässt. Daraus folgt ebenfalls, dass der Unterschied bei den Alkalien nach Endüberhitzer zwischen ohne und mit Additiv, aufgrund einer geringeren Menge Calcium, kleiner ist.

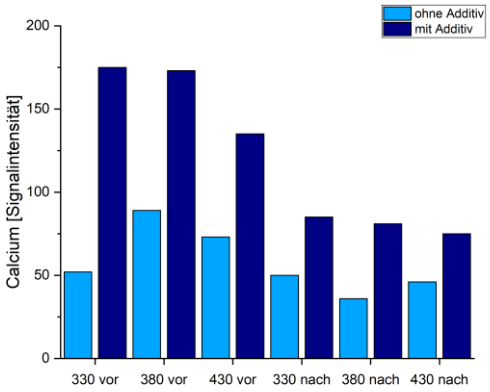


Abbildung 130: EDX-Signalintensitäten für Calcium, vor und nach EÜ, ohne und mit Additiv für die unterschiedlichen Substrattemperaturen 330°C, 380°C, 430°C

Der Einsatz des Additivmaterials wirkt sich damit auf die abgeschiedene Menge der Alkalien Natrium und Kalium aus. Beim Einsatz des Additivs werden diese reduziert, während sich das Calcium erhöht. Aus den EDX-Mappings lässt sich erkennen, dass das zusätzliche Calcium gemeinsam mit Chlor als auch gewissen Mengen an Schwefel auftritt (Abbildung 123). Beide chemische Bestandteile findet man auch an das durch Additiv eingebrachte Calcium gebunden.

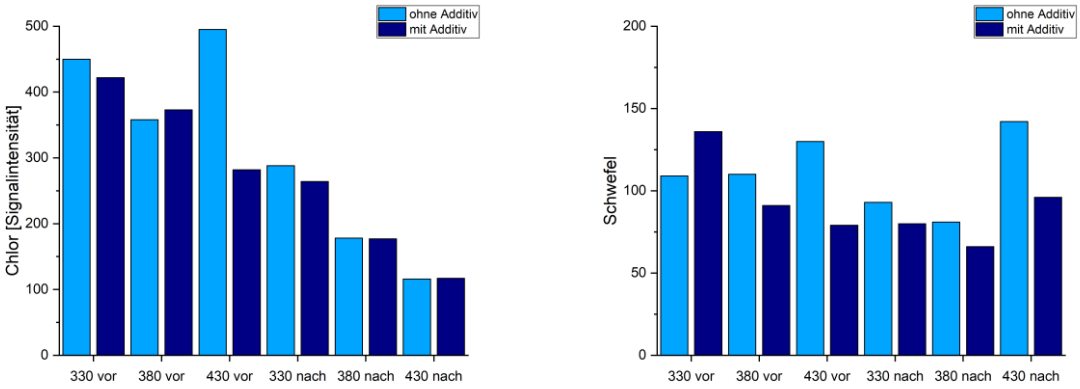


Abbildung 131: EDX Signalintensitäten für Chlor und Schwefel, vor und nach EÜ, ohne und mit Additiv für die unterschiedlichen Substrattemperaturen 330°C, 380°C, 430°C

Die Analyse der EDX-Signalintensität des Chlors (Abbildung 131 (a)) ergibt vor EÜ deutlich mehr als danach. Das deckt sich mit den höheren Alkali- und Erdalkalimengen an dieser Messposition. Für die Partikelproben mit und ohne Additiv ergeben sich, bis auf die Probe vor EÜ, 430°C, vergleichbar hohe Mengen an Chlor. Die Alkaligehalte sind bei Additiveinsatz jedoch reduziert bei gleichzeitig höheren Calciumwerten. Dies stellt damit einen erneuten Hinweis dar, dass das Chlor, welches für beide Fälle vergleichbar hoch ist, im Falle des Additiveinsatzes bevorzugt an das Calcium gebunden sein muss. Die Ergebnisse decken sich mit der EDX-Quantifizierung aus Tabelle 34, welche vergleichbare Chlormengen mit und ohne Additiv nach EÜ liefert. Außerdem ist für diese Position ebenfalls die Abnahme des Chlorgehalts mit steigender Temperatur zu beobachten. Hierfür kann eine reduzierte Anhaftung oder aber verstärkte Sulfatierung der chlorhaltigen Partikel verantwortlich sein. Betrachtet man hierfür die Intensität des Schwefelsignals, so ist dieses

zumindest für die Proben bei 430°C nach EÜ erhöht, was für eine fortgeschrittenere Sulfatierung bei den hohen Temperaturen spricht.

Die Werte der EDX-Signalintensität des Schwefels (Abbildung 131 (b)) sind in fünf von sechs Fällen mit Additiv geringer als ohne Additiv. Dies lässt folglich auf einen geringeren Sulfatierungsgrad der Partikel für die Proben mit Additiv schließen. Dies kann zum einen bedingt sein durch die größeren Partikel, welche langsamer sulfatieren. Zum anderen könnte die durch vorherige Entschwefelung reduzierte Schwefeldioxid-Konzentration im Rauchgas die verringerte Sulfatierung erklären. Für die beiden niedrigeren Temperaturen ist die Schwefelmenge vor EÜ höher als nach EÜ. Hier steht mehr Chlor zur Verfügung, welches sulfatiert werden kann. Bei 430°C, nach EÜ scheint dieses weitgehend sulfatiert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Betrachtung der jeweiligen EDX-Signalintensitäten eine gute Vergleichbarkeit innerhalb eines Elements ohne einen Verdünnungseffekt durch weitere Elemente ermöglicht. Die Auftragungen bestätigen die Trends, welche sich bereits in der Quantifizierung des EDX-Signals in Tabelle 34 ergeben hatten. Eine Unterscheidung der Absolutmengen von einem Element zum anderen ist bei dieser Form der Analyse jedoch aufgrund der unterschiedlichen Emission der verschiedenen Elemente nicht direkt möglich. Die reinen EDX-Signalintensitäten berücksichtigen keine Korrekturen und eine anschließende Normierung.

Trotz der durch das Additiv bedingten Abnahme der Alkalien findet man vergleichbar hohe Gehalte an Chlor und Schwefel in den Partikeln. Dies zeigt, dass das durch Additiv eingebrachte Calcium ein Reaktionspartner für diese beiden Spezies sein muss. Die deponierte Chlorgesamtmenge wird durch den Additiveinsatz lediglich in geringem Maße beeinflusst. Eine Verringerung der abgeschiedenen Chlormenge kann nicht beobachtet werden, stattdessen erfolgt die vermehrte Einbindung des Chlors in die Additivpartikel. Diese großen Partikel weisen im weiteren Verlauf eine reduzierte Freisetzungskinetik in der Sulfatierungsreaktion auf, wie in Kapitel 4.8.1.9 gezeigt wird.

4.8.1.8 Partikelchemie in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Mittels AZtec-Feature kann für bis zu knapp 7.000 Partikel pro Probe die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Partikelgröße bestimmt werden. Auf diese Weise kann eine Zuordnung der Elemente zu den jeweiligen Partikelgrößen erfolgen. Da lediglich die Partikel bis zu einer Größe von etwa 0,5µm Radius bedingt durch die Anregungsbirne des Elektronenstrahls sinnvoll mittels EDX quantifiziert werden können, kann nur eine begrenzte Auswahl der Partikel auch in ihrer Chemie erfasst werden. Deshalb erfolgt nun eine normiert kumulative Auftragung des detektierten Partikelvolumens. Die Graphenverläufe geben jedoch die Beobachtungen aus den Partikelanalysen wieder: Abbildung 132 (a) zeigt einen Anteil der Partikel der Probe ohne Additiv, vor EÜ. Die Gesamtpartikelverteilung aller Partikelgrößen ist in Abbildung 113 gezeigt. In den Proben ohne Additiv befindet sich das Hauptvolumen in den sehr kleinen Partikeln, mehr als 60 % in den Partikeln kleiner drei Mikrometer Radius. Man findet nur einige wenige große Partikel, im vorliegenden Bildausschnitt sind es vier gröbere Partikel (Abbildung 132 (b)). Hierbei ist anzumerken, dass damit auch die Statistik der groben Partikel als relativ ungenau zu betrachten ist. Für die sehr vielen kleinen Partikel ist diese wesentlich besser. Aus den Analysen erhält man Nat-

rium fast ausschließlich in den kleinen Partikeln. Ohne Additiveinsatz findet man Calcium gleichmäßig verteilt über alle Partikelgrößen. Das Element Chlor befindet sich ebenfalls bevorzugt in den kleinen Partikeln, über 80 % des Chlors in den Partikeln kleiner drei Mikrometer Radius. Hingegen enthalten die großen Partikel anteilig mehr Schwefel als die kleinen, wobei hier die weniger aussagekräftige Statistik der Zusammensetzung großer Partikel beachtet werden muss. Anhand der Partikelchemie in Abbildung 133 lässt sich erkennen, dass die Alkalichloride bevorzugt in der Feinfraktion auftreten. Diese sind lediglich in geringem Maße sulfatiert.

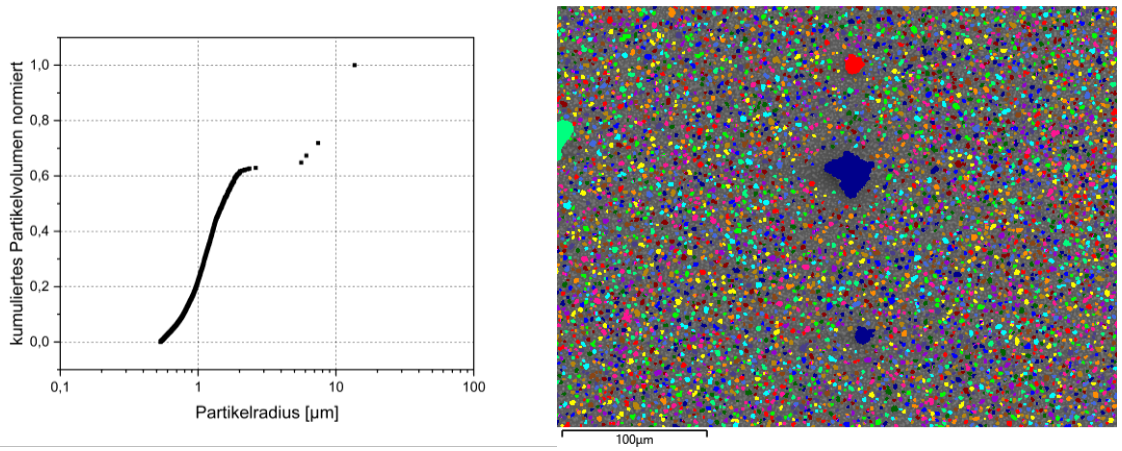


Abbildung 132: (a) kumuliertes Partikelvolumen (normiert) für einen Anteil der Partikel, MVV Gersthofen, ohne Additiv, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas, (b) Bildausschnitt für Partikelchemieauswertung, detektierte Partikelanzahl 6658

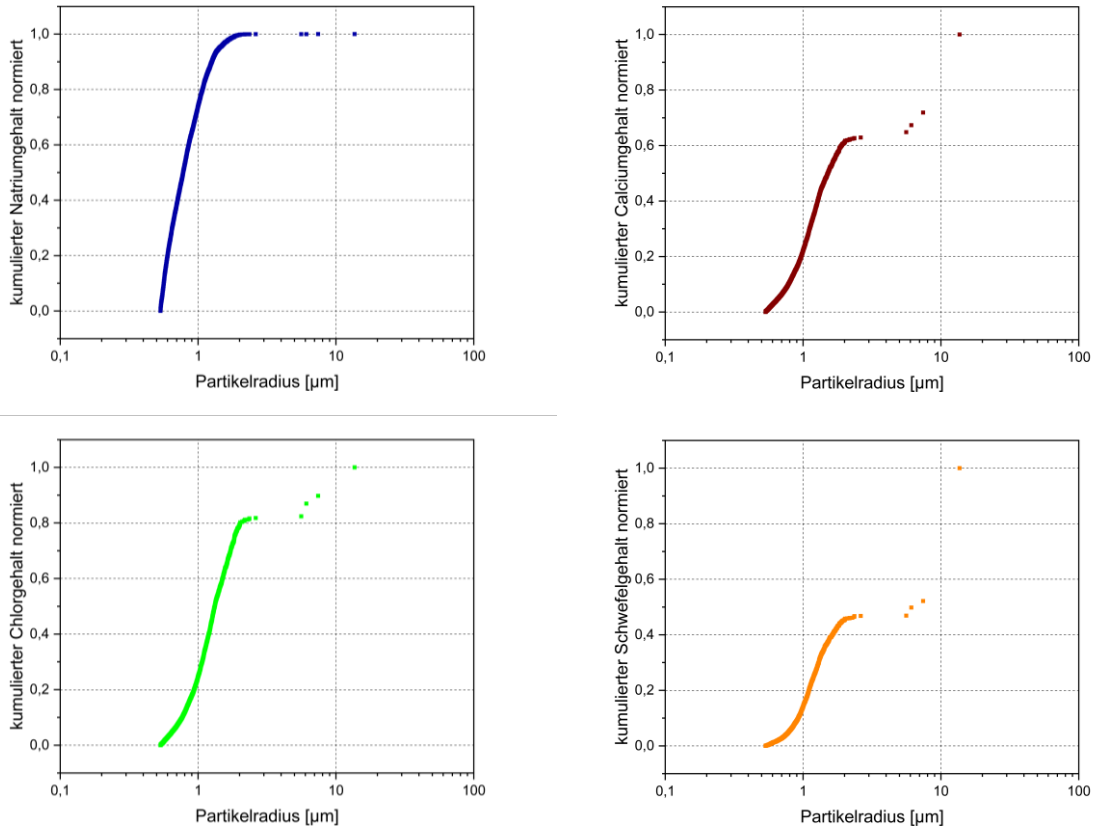


Abbildung 133: Partikelchemie der Elemente Natrium, Calcium, Chlor und Schwefel in Abhängigkeit von der Partikelgröße, MVV Gersthofen, ohne Additiv, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas

Für das kumulierte Partikelvolumen der Proben mit Additiveinsatz ergibt sich die in Abbildung 134 (a) dargestellte Größenverteilung. Es lassen sich, wie auch schon in Abbildung 115 zu erkennen ist, vermehrt wesentlich größere Partikel detektieren (Abbildung 134 (b)). Im vorliegenden Bildausschnitt enthalten die Partikel größer zehn Mikrometer Radius 80 % des Volumens. Die großen Partikel stammen aus dem Additiv, was sich u. a. an dem bevorzugten Calciumgehalt, fast 90 % in den großen Partikeln, erkennen lässt (Abbildung 135). Hingegen ist Natrium wiederum vermehrt in den kleinen Partikeln zu finden, 40 % des Natriums stecken in den kleinen Partikeln, welche jedoch nur 20 % des Volumens ausmachen. Chlor tritt in allen Partikelfraktionen auf, in den feinen als Natriumchlorid, gleichzeitig enthalten die großen Additivpartikel durch Chloreinbindung ebenfalls einen wesentlichen Anteil. Das Element Schwefel ist ebenfalls ein allen Partikeln vorhanden. Die kleinen Partikel sind offenbar anteilig sulfatiert, die groben Aschepartikel binden ebenfalls Schwefel ein.

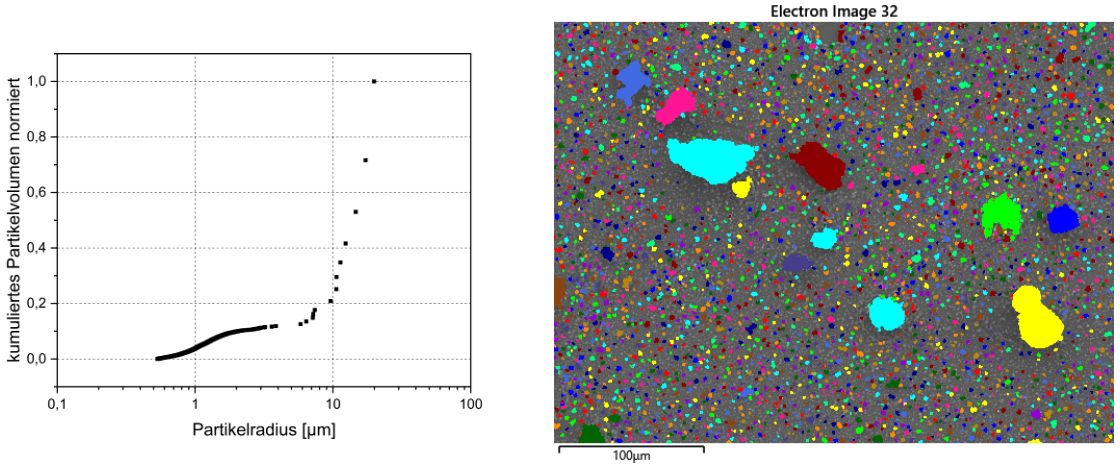


Abbildung 134: (a) kumuliertes Partikelvolumen (normiert) für einen Anteil der Partikel, MVV Gersthofen, mit Additiv, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas, (b) Bildausschnitt für Partikelchemieauswertung, detektierte Partikelanzahl 3476

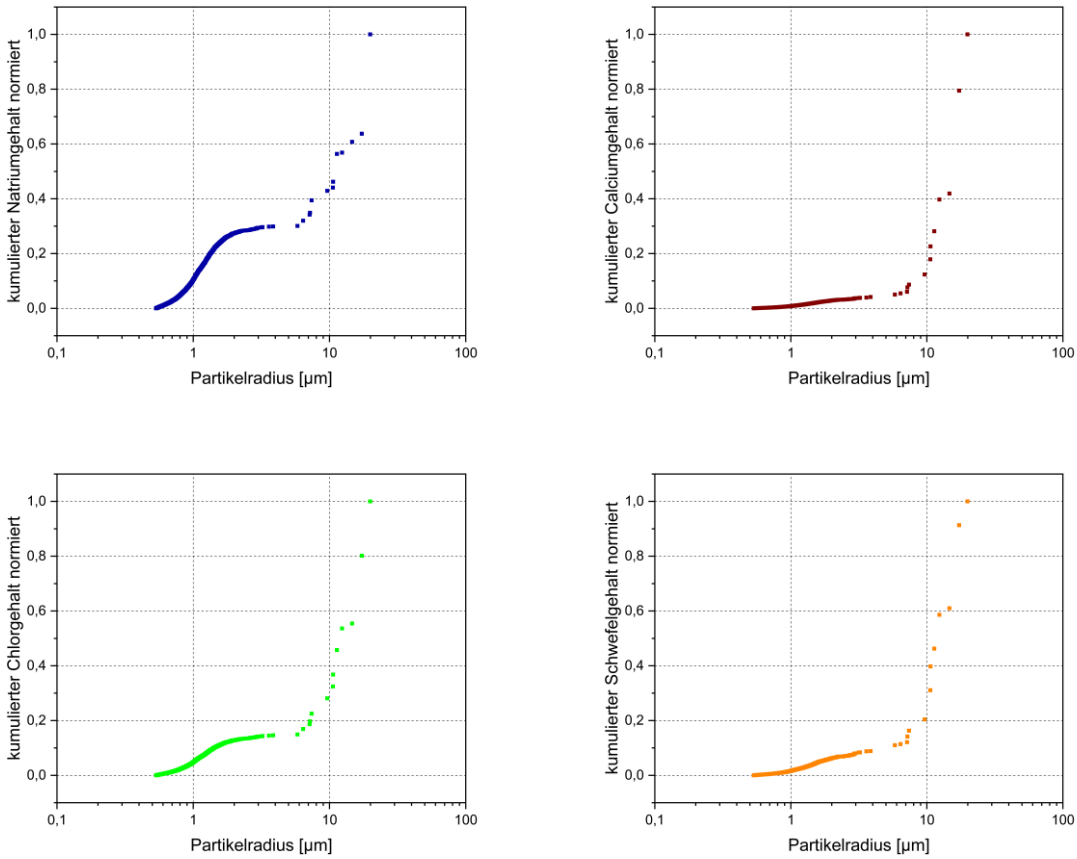


Abbildung 135: Partikelchemie der Elemente Natrium, Calcium, Chlor und Schwefel in Abhängigkeit von der Partikelgröße, MVV Gersthofen, mit Additiv, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas

Die Auswertung der Partikelchemie in Abhängigkeit von der Partikelgröße bestätigt mit einer Statistik mehrerer tausend Partikel nochmals die aufgezeigten Effekte. Ohne Additiveinsatz findet man das Chlor bevorzugt in den feinen Partikeln als Alkalichlorid. Durch den Einsatz des calciumhaltigen Additivs erfolgt eine anteilige Einbindung von Chlor und auch Schwefel in gröbere Additivpartikel. Daraus resultiert eine Reduktion der feinen Alkalichloride. Die Reaktion des Additivs mit SO_2 sorgt für eine Entschwefelung des Rauchgases, was eine Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion bedingen kann. Die Einbindung des Chlors in die gröberen Aschepartikel ergibt aufgrund einer verlangsamten Reaktionskinetik eine reduzierte Freisetzung des Chlors.

Um die Korrelation für die Elemente Chlor und Schwefel mit Natrium und/ oder mit Calcium darzustellen erfolgt in Abbildung 136 eine ternäre Auftragung. Diese zeigt für die Proben ohne Additiv (a), dass vor allem die größeren Partikel von 10-20 Mikrometer Durchmesser bevorzugt aus Na und Cl bestehend, also als Alkalichlorid vorliegen. Hin zu kleineren Partikeln verschiebt sich die Zusammensetzung zu höheren Schwefelgehalten. Das gelbe Kreuz zeigt die stöchiometrische Zusammensetzung von Na zu Cl, d. h. NaCl, im Verhältnis von 1:1. (Aus dem Massenverhältnis Na: 23 zu Cl: 36 ergibt sich bei Normierung auf 100 das Verhältnis von Na: 39 zu Cl: 61). Das rote Kreuz gibt die Stöchiometrie von Natrium zu Schwefel von 2:1 und damit Na_2SO_4 (aus dem Massenverhältnis 2Na: 46 zu S: 32, bei Normierung auf 100 ein Verhältnis von 2Na: 59 zu S: 41). Man erkennt, dass die Partikel in Abbildung 136 (a) fast alle auf der Verbindung von NaCl zu Na_2SO_4,

d. h. als Chlorid bzw. (anteilig) sulfatiert vorliegen. Einige der kleinen Partikel enthalten nennenswert Schwefel und sind somit (anteilig) sulfatiert. Es ergibt sich eine Verschiebung von der Chlorid auf die Sulfatseite. Dies beobachtet man in zunehmendem Maße für die feineren Partikelfraktionen 3-4 µm (cyan), 2-3 µm (blau) und 1-2 µm (pink) im Durchmesser.

Bei den Proben mit Additiv in Abbildung 136 (b) erkennt man eine Verschiebung nach unten, das heißt zu geringeren Natriumgehalten. Für die kleinen Partikel zwischen 1-2 µm Durchmesser erhält man höhere Chlorgehalte. Dies spricht für einen geringeren Sulfatierungsgrad dieser feinen Partikel im Falle des Additiveinsatzes. Lediglich für einige Partikel ergeben sich höhere Schwefelanteile. Die aus den vorherigen Messungen bereits erkennbare Reduktion der Partikel in der Feinfraktion scheint ebenfalls erkennbar (vgl. Abbildung 114 (b) mit Abbildung 116 (b)). Man beobachtet weniger Partikel der Größe 2-3 µm und stattdessen mehr noch feinere Partikel der Größen 1-2 µm Durchmesser. Zu beachten ist hierbei, dass ohne Additiv 6658 Partikel und mit Additiv lediglich 3476 Partikel in ihrer Chemie analysiert werden konnten.

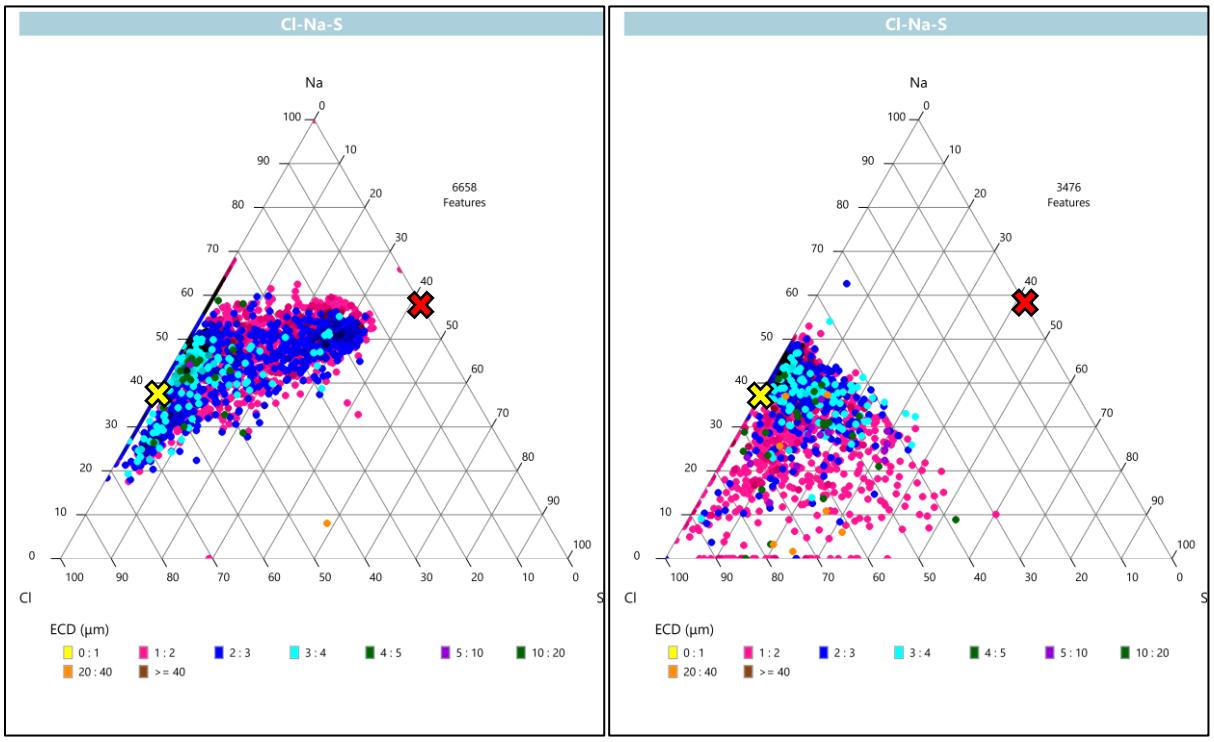


Abbildung 136: ternäre Korrelation der Elemente Natrium mit Chlor und Schwefel, (a) ohne Additiv (6658 analysierte Partikel), (b) mit Additiv (3476 analysierte Partikel); MVV Gersthofen, **v**or EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas, Farbkodierung entspricht dem Partikeldurchmesser (equivalent circular diameter ECD), normierte EDX-Daten in Gew.-%, gelbes Kreuz: Stöchiometrie NaCl, rotes Kreuz: Na_2SO_4

Eine Korrelation mit Calcium zusammen mit Chlor und/oder Schwefel ergibt für die Proben ohne Additiveinsatz hauptsächlich sehr niedrige Calciumkonzentrationen in den detektierten Partikeln. Einige wenige, vor allem größere Partikel enthalten Calcium gemeinsam mit Chlor als auch mit Schwefel. Der Schwerpunkt der Partikelverteilung liegt auf der Seite des Chlors (Abbildung 137 (a)). Für die Proben mit Additiv lassen sich die bereits in der Gesamtchemie beobachteten höheren Calciumgehalte ebenfalls erkennen. Es ergibt sich eine wesentliche Erhöhung in den Partikeln der verschiedenen Größenklassen. Besonders große Partikel tragen sowohl Chlor als auch Schwefel (Abbildung 137 (b)). Das gelbe Kreuz zeigt die stöchiometrische Zusammensetzung von

Ca zu Cl, d. h. $CaCl_2$, im Verhältnis von 1:2. (Aus dem Massenverhältnis Ca: 40 zu Cl2: 72 ergibt sich bei Normierung auf 100 das Verhältnis von Ca: 36 zu Cl2: 64). Das rote Kreuz gibt die Stöchiometrie von Calcium zu Schwefel von 1:1 und damit $CaSO_4$ (aus dem Massenverhältnis Ca: 40 zu S: 32, bei Normierung auf 100 ein Verhältnis von Ca: 55 zu S: 45).

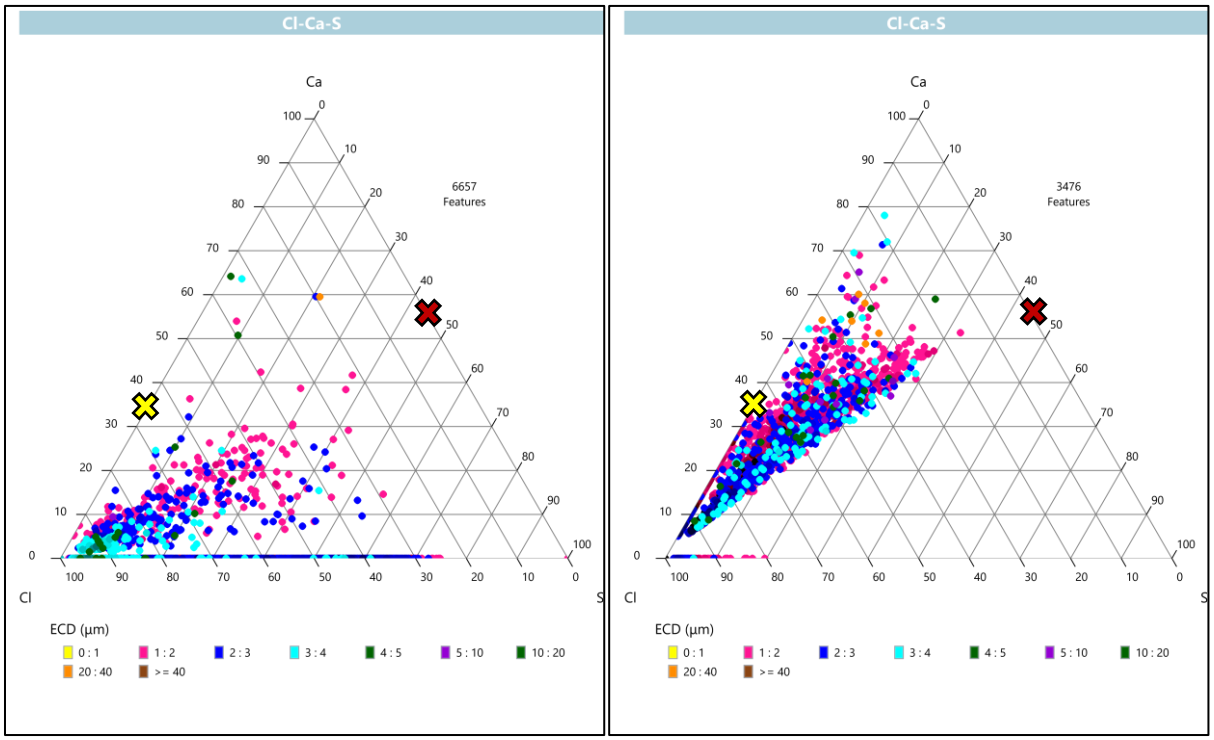


Abbildung 137: ternäre Korrelation der Elemente Calcium mit Chlor und Schwefel, (a) ohne Additiv, (b) mit Additiv, MVV Gersthofen, vor EÜ, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas, Farbkodierung entspricht dem Partikeldurchmesser (equivalent circular diameter ECD), normierte EDX-Daten in Gew.-%, gelbes Kreuz: Stöchiometrie $CaCl_2$, rotes Kreuz: $CaSO_4$

An einer Auftragung der ternären Korrelation von Calcium und Natrium mit Chlor beziehungsweise Schwefel, beobachtet man für die umfangreiche Chemieanalyse an einer Vielzahl von Partikeln eine Zunahme des Calciumgehalts bei einer Reduktion von Natrium in den Partikeln bei Additiveinsatz. Das Calcium scheint das Natrium zu substituieren und dient als Reaktionspartner für Chlor und Schwefel, wobei dies mit einer Veränderung der Partikelmorphologie und Partikelgrößenverteilung verbunden ist. Im Falle des Additiveinsatzes beobachtet man einen geringeren Sulfatierungsgrad der kleinen NaCl-Partikel im Vergleich zu der Probenahme ohne Additiv. Die gleichen Analysen wurden auch für die Partikelprobenahme im zweiten Kraftwerk MHKW Rosenheim durchgeführt und zeigen vergleichbare Ergebnisse, weswegen von deren Darstellung abgesehen wird.

4.8.1.9 Berechnung des freigesetzten Chlorgehalts aus der deponierten Chlormenge und unter Verwendung der Sulfatierungskinetik

Aus den Daten zur deponierten Partikelmasse und den EDX-Analysen zur chemischen Zusammensetzung kann unter Verwendung des Chlorgehalts der Partikel die deponierte Chlormasse in einem definierten Zeitintervall berechnet werden. Unter Verwendung der Laborergebnisse zur Sulfatierungskinetik kann anschließend die aus der angelieferten Chlormasse im gleichen Zeitintervall freigesetzte Chlormenge bestimmt werden. Das gewählten Zeitintervall wird im Folgenden

für einen Zeitraum von acht Stunden gewählt, was einer typischen Zeit für durchgeführte Reinigungszyklen und damit der Verweildauer des deponierten Partikelmaterials entspricht.

Tabelle 36: Chlorgehalt in Gewichtsprozent und deponierte Masse an Chlor in 8h ohne und mit Additiv

	ohne Additiv	mit Additive
Chlorgehalt [Gew.-%]	32,9	33,5
mittlere Chloranlieferung in 8h [kg/m²]	1,75	4,75

Die abgeschiedene Chlormenge in einem definierten Zeitfenster ergibt sich aus der mittleren deponierten Gesamtpartikelmasse multipliziert mit dem Chlorgehalt in Gewichtsprozent, siehe Tabelle 36. Aufgrund der höheren deponierten Partikelmasse auf den Proben mit Additiv und einem geringfügig höherem Chlorgehalt ergibt sich mit Additiv eine höhere Chloranlieferung als ohne Additiv. In Abbildung 138 ist die deponierte Partikelmasse mit dem entsprechenden Chlorgehalt als mittlere deponierte Chlormasse im gewählten Zeitraum von acht Stunden aufgetragen. Es ergeben sich daher die aus Abbildung 113 und Abbildung 115 bekannte Kurvenverläufe für die deponierte Partikelmasse somit auch für die mittlere kumulierte Chloranlieferung.

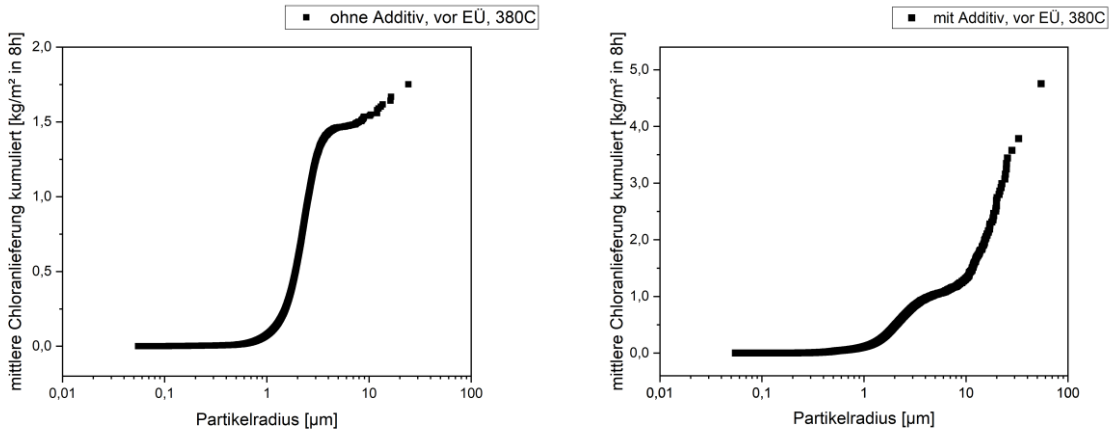


Abbildung 138: mittlere Chloranlieferung kumuliert, nach 8h, ohne und mit Additivdosierung, MVV Gersthofen, vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas

Im Folgenden soll aus der mittleren Chloranlieferung die mittlere freigesetzte Chlormasse berechnet werden. Hierfür wird die aus der Massenbilanz von Anlieferung und Sulfatierung hergeleitete Formel für $m_{Cl}^{frei}(t)$ angewendet. Die detaillierte Herleitung erfolgt in Kapitel 5.2.1 (Formel (8)). Hierbei wird aus der Differenz einer angelieferten Chlormasse und der nach Sulfatierungsreaktion verbleibenden Chlormenge die im Belag zu erwartende Masse an freigesetztem Chlor ermittelt.

Damit kann die zu erwartende freigesetzte Menge Chlor in Abhängigkeit von der jeweiligen Größe der einzelnen Partikel, einer temperaturspezifischen Sulfatierungsrate k und einem anlagenspezifischen SO_2-Gehalt bestimmt werden. Für eine Sulfatierungsrate k, die in Laborexperimenten bei einer Temperatur von 600°C zu einem Durchschnittswert von $k = 3{,}2 * 10^{-3}$ mol/bar*s*m² bestimmt wurde und unter der Annahme einer SO_2-Konzentration ohne Additiv von 624 mg/m³ i.N. (=218 ppmv) lässt sich die Sulfatierungszeit der Chloridpartikel unterschiedlicher Größe berechnen. Im Falle des Additiveinsatzes wird eine um 40 % reduzierte SO_2-Konzentration verwendet,

was einem Wert von 374 mg/m^3 i.N. (131 ppmv) ergibt. Diese Werte stammen aus Mittelwerten von Anlagendaten der MVV Gersthofen ohne und mit Additiveinsatz (Tabelle 27).

Abbildung 139 zeigt die kumulierten Ergebnisse für $m_{Cl}^{frei}(t)$ aus Kapitel 5.2 angewendet auf die Chloridpartikelverteilung aus Abbildung 138, welche die Daten für die Anlieferung der Partikel (Parameter C) ergeben. Die Inputparameter für die inverse Sulfatierungszeit (Parameter a) sind die oben genannten. Für V_{mol} wird das molare Volumen von Natriumchlorid verwendet, die Radien R entsprechen den Einzelradien aus der Partikelgrößenverteilung.

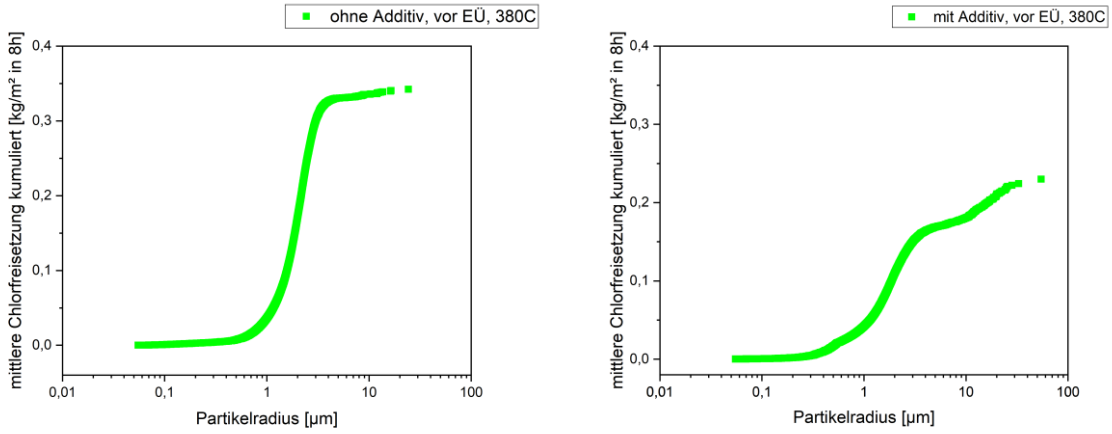


Abbildung 139: mittlere Chlorfreisetzung kumuliert aus $m_{Cl}^{frei}(t)$, nach 8h, ohne und mit Additivdosierung, MVV Gersthofen, vor Endüberhitzer, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas

Vergleicht man die Kurvenverläufe aus Abbildung 138 mit denen aus Abbildung 139, so zeigt sich, dass das in großen Partikeln eingebundene Chlor nur in sehr geringem Maße zur freigesetzten Chlormasse beiträgt. Diese ist innerhalb der acht Stunden für die großen Partikel sehr gering, was sich damit besonders auf die Chlorfreisetzung aus den Partikeln unter Additiveinsatz auswirkt. Die Partikel oberhalb von 10 µm Partikelradius sorgen zwar für einen nennenswerten Anteil in der deponierten Chlormasse, jedoch ergibt sich innerhalb der Zeit von acht Stunden nur eine geringe Freisetzung. Beide Kurvenverläufe der mittleren Chlorfreisetzung zeigen gegenüber den Verläufen aus Abbildung 138 eine Verschiebung nach links, was durch eine bevorzugte Freisetzung der feinen Partikel bewirkt wird. Den größten Anteil an der Chlorfreisetzung haben die Partikel im einstelligen Mikrometerbereich und darunter. Bedingt durch die reduzierte Anzahl an chlorhaltigen Partikeln in der Feinfraktion im Falle des Additiveinsatzes, verbunden mit der verlangsamten Sulfatierung durch Reduktion des SO_2 Partialdrucks, ergeben sich für die Partikel unter Additiveinsatz trotz einer erhöhten Chloranlieferung eine geringere Chlorfreisetzung als für die Partikel ohne Additiv.

Somit ergibt sich für den Fall der Additiveindüsung schlussendlich eine geringere freigesetzte Chlormenge und ein reduzierter Freisetzungsgrad/ Umwandlungsgrad.

Tabelle 37: mittlere Chlorfreisetzung und resultierender Freisetzungsgrad in 8 Stunden, ohne und mit Additiv

	ohne Additiv	mit Additive
Mittlere Chlorfreisetzung in 8 Stunden [kg/m^2]	0,34	0,23
Freisetzungsgrad [%]	19,55%	4,84%

4.8.1.10 Zusammenfassung und Fazit aus den Partikelmessungen

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 auftreffen. 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 einer Größe bis einige Mikrometer 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 10µm 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 insbesonders den Umwandlungsgrad durch die Sulfatierungsreaktion. Mit Additiv beobachtet man vermehrt auftretende 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 SO_2 aus dem Rauchgas, weshalb sich Calciumsulfatpartikel detektieren lassen. Anlagenmessungen der Rohgaskonzentration zeigen ebenfalls eine Reduktion des 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 abgereinigt werden.

4.8.1.11 Beprobung der Asche ohne und mit Additiv

Zeitgleich zur Messkampagne des Partikeleinfangs werden jeweils an einem Tag ohne Additiv, sowie an einem weiteren Tag mit Additiv Ascheproben aus der Anlage entnommen. Hieraus sollen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung analysiert werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf den Anteilen an Chlor zu Schwefel. Es soll untersucht werden, inwieweit eine Umwandlung vom Chlorid zum Sulfat durch den Einsatz des Additivs beeinflusst wird. Ein erhöhter Austrag des Chlors in die Asche kann auf eine reduzierte Umwandlung durch Sulfatierung innerhalb der Züge hinweisen.

Betrachtet man in Abbildung 140 das Calcium als den Hauptbestandteil des Additivs, so zeigt sich, dass in den Proben mit Additiv aus den Mittelwerten von Januar 2022 und der Revision vom Oktober 2021 das Calciums im Trichter 4. Zug und Absorber erhöht ist. Für den vorderen Trichter 2./3. Zug und im Silo ergeben sich ähnliche hohe Werte in den Ascheproben ohne Additiv wie mit Additiv. Bei einer Beprobung der Asche muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese keinen hundertprozentigen Austausch erfährt und damit bei der Probenahme „ohne Additiv“ dennoch gewisse Anteile additivhaltiger Asche aus dem vorherigen Betrieb enthalten sein können.

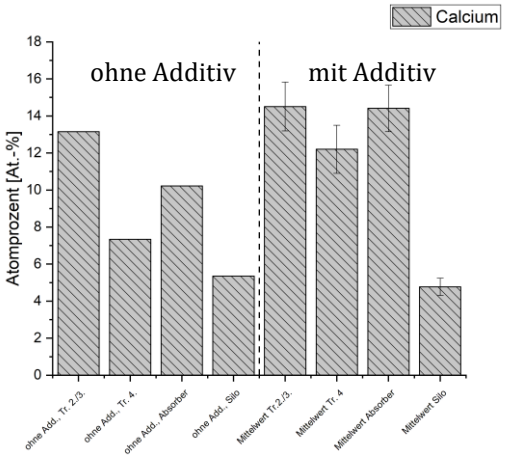


Abbildung 140: Calciumgehalte in den Aschen: Trichter 2./3. Zug, 4. Zug, Absorber und Silo, ohne Additiv Jan22 und mit Additiv Mittelwert aus Jan22, Okt21

Dennoch zeichnet sich bei der Beprobung der Asche mit Additiv ab, dass der Chloranteil an einigen Probenahmepunkten erhöht ist (Abbildung 141). Die stärkste Erhöhung zeigt sich in der Asche unterhalb des 4. Zuges. Auch der Chlorgehalt in der Siloasche ist erhöht. Dies kann entweder für einen allgemein höheren Chlorgehalt im Rauchgas dieser Probenahme sprechen oder aber für eine verbesserte Chlorabscheidung in diesem Bereich der Rauchgasreinigung im Fall des Additiveinsatzes.

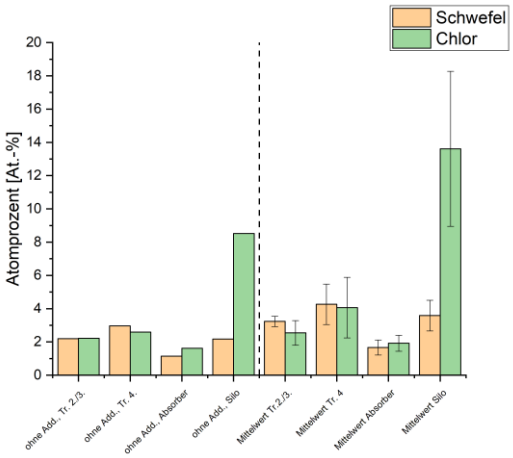


Abbildung 141: Chlor- und Schwefelgehalte in den Aschen: Trichter 2./3. Zug, 4. Zug, Absorber und Silo, ohne Additiv Januar 22 und mit Additiv Mittelwert aus Januar 22, Oktober 21

Für den Schwefel lässt sich für die Ascheproben mit Additiveinsatz ebenfalls eine gewisse Erhöhung erkennen. Dies resultiert wohl aus der Entschwefelung des Rauchgases durch das Additiv, wonach diese als Calciumsulfat in die Asche ausgetragen wird.

Zwar lassen sich gewisse Unterschiede in den Ascheproben ohne und mit Additiv erkennen, jedoch sind diese nicht sehr stark ausgeprägt. Die Aussagekraft der Ascheproben bezüglich unterschiedlich hoher Sulfatierungsgrade ohne und mit Additiv unterliegt großen betrieblichen Schwankungen. Zum einen ist die Zusammensetzung des Brennstoffs variabel, zum anderen konnte bei der Probenahme „ohne Additiv“ möglicherweise keine ausschließlich additivfreie Probe entnommen werden.

Von Ascheproben des Trichters 2./3. Zug von Juli 2020 (nach einjährigem Additiveinsatz) werden Proben in Epoxidharz eingebettet und mittels REM/EDX untersucht (Abbildung 142). Es zeigt sich, dass Chlor vornehmlich in den sehr großen Partikeln zusammen mit Calcium zu finden ist. Dies stützt wiederum die Annahme, dass das durch den Einsatz des Additivs in große Calciumpartikel eingelagerte Chlor innerhalb der Züge nicht vollständig freigesetzt werden kann. Es gelingt ein Abreinigen dieser Partikel und damit ein Austrag von Chlor in die Asche.

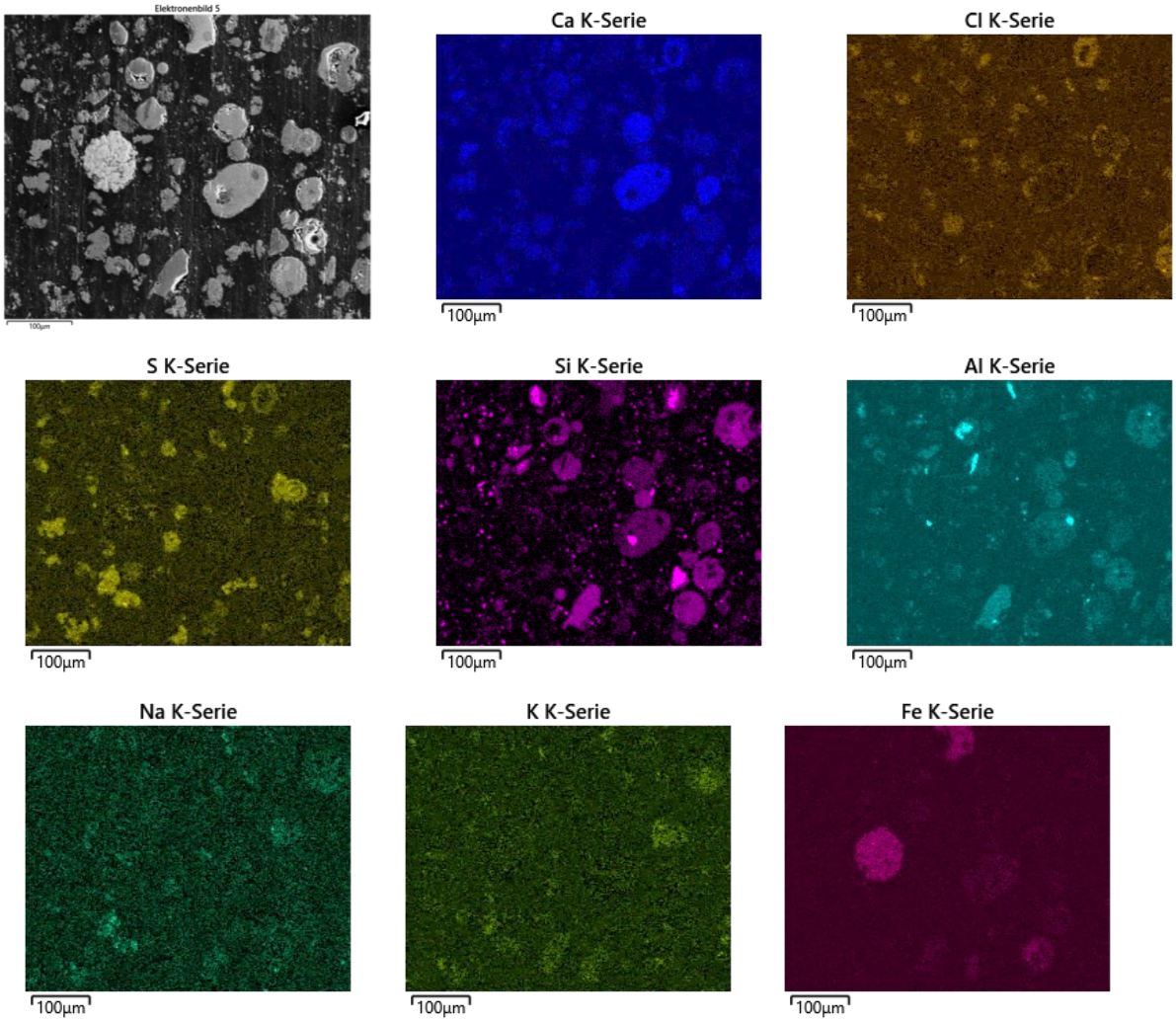


Abbildung 142: REM/EDX-Analysen Ascheprobe MVV Gersthofen, Trichter 2./3. Zug, Juli 2020

4.8.2 Partikelmessungen im Müllheizkraftwerk Rosenheim

Anhand einer weiteren Messung an einer zweiten Anlage soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse überprüft werden. Mit dem Müllheizkraftwerk (MHKW) Rosenheim konnte eine Anlage beprobt werden, welche ebenfalls das Additiv von MinPlus einsetzt. Die Unterschiede zur ersten Messreihe liegen in der Bauart der Anlage - Horizontalzug anstatt Vertikalzug des konvektiven Teils - und in der Wahl des Brennstoffs - Hausmüll anstatt Ersatzbrennstoff. Die Ergebnisse der Partikelanalysen zeigen für beide Anlagen jedoch 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 bereits in den Belags- und Ascheanalyse gezeigt 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 143). Bei Additiveinsatz lassen sich an der Messstelle vor Endüberhitzer vermehrt gröbere Partikel detektieren (Abbildung 144). 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.

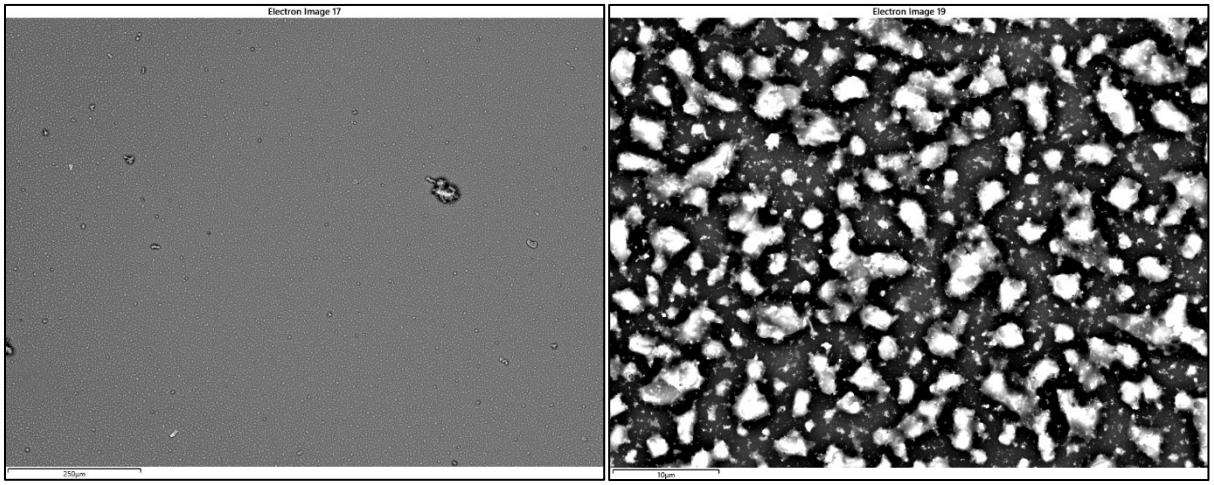


Abbildung 143: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, ohne Additiv, vor EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas

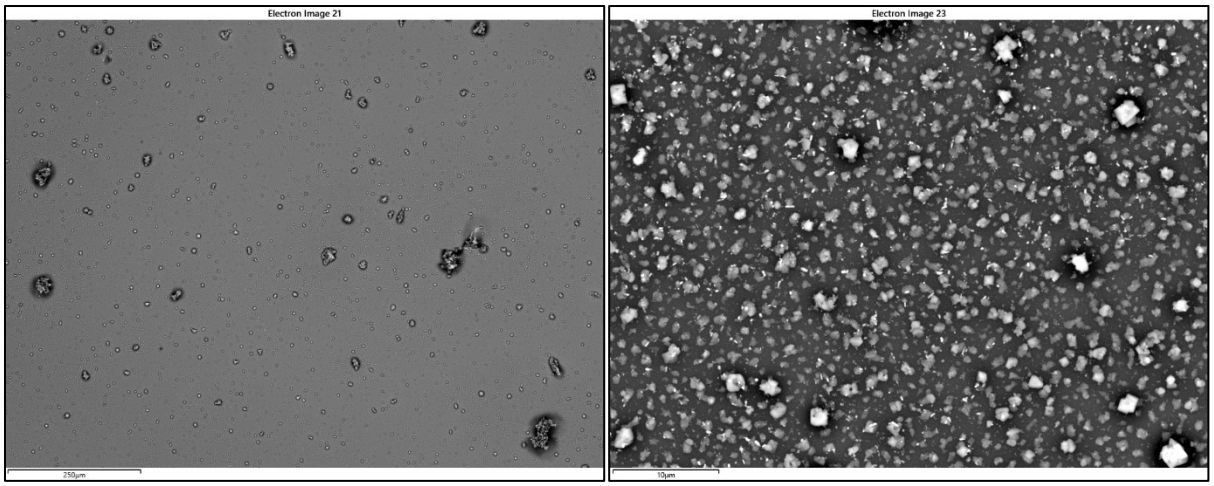


Abbildung 144: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, mit Additiv, vor EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas

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 38).

Tabelle 38: 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, 10s im Rauchgas

At.-%	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Pb
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
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 Position nach EÜ ergibt sich ein vergleichbares Bild wie vor EÜ. Aufgrund des fehlenden Additivs erhält man kaum gröbere Partikel. Die Feinfraktion neigt zur Agglomeration und zeigt ein verstärktes Zusammenlagern von feinen Partikeln verglichen mit den Proben mit Additiv (Abbildung 145). 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 146).

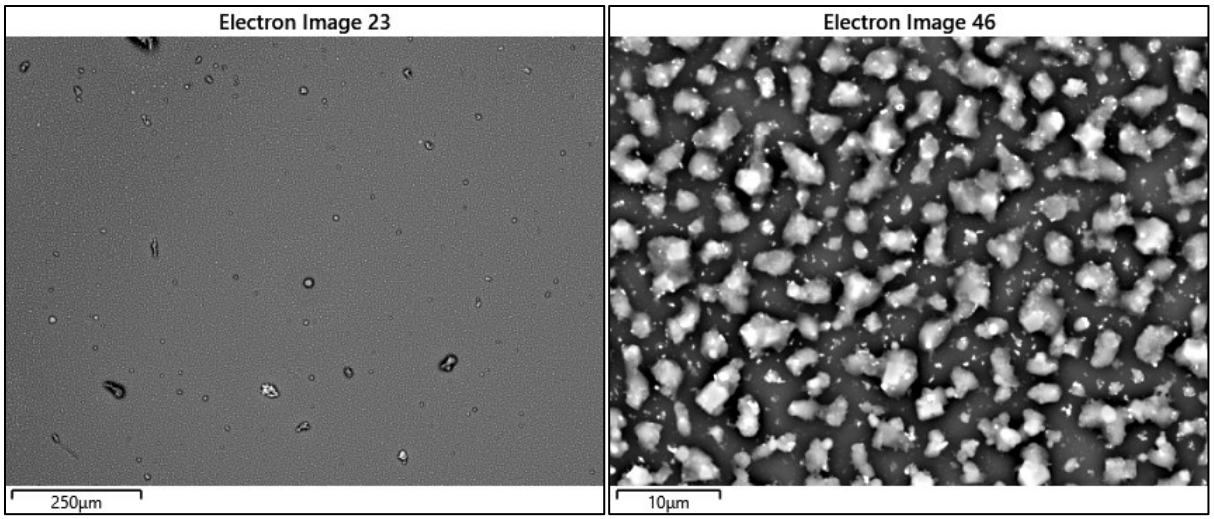


Abbildung 145: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, ohne Additiv, nach EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas

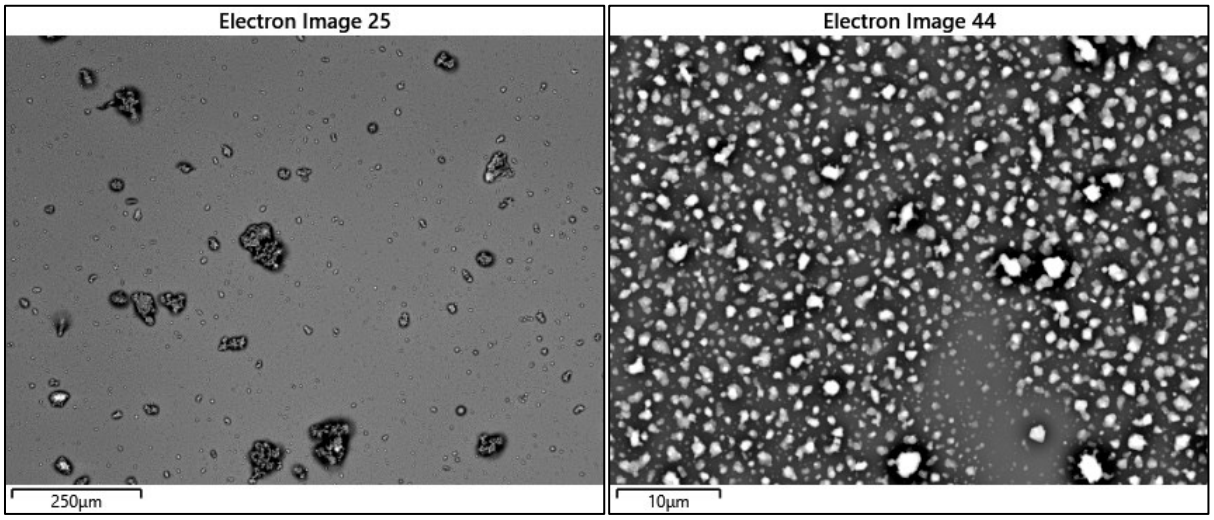


Abbildung 146: REM-Aufnahmen: Partikelproben MHKW Rosenheim, mit Additiv, nach EÜ, Anströmseite, Substrattemperatur 380°C, 10s im Rauchgas

Die Vergleichsmessung an einer 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.

5 Modellbildung zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Kraftwerksanlagen

Die vier wesentlichen Schritte, welche zum Mechanismus der chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion führen, sind die folgenden:

1. Deposition von chlorhaltigen Partikeln
2. Chlorfreisetzung durch Sulfatierung
3. Chlortransport zum Stahl
4. Reaktion mit dem Stahl im Korrosionsangriff

Eine Zusammenfassung der ablaufenden Mechanismen liefert ein Modell für die Prozesse der Hochtemperatur-Chlorkorrosion.

5.1 Deposition von chorhaltigen Partikeln

Ausgangspunkt einer starken Schädigung durch die Hochtemperaturchlorkorrosion ist der Antransport von chlorhaltigen Partikeln als Beläge am Stahlwerkstoff. Aus früheren Studien ist die Partikelzusammensetzung im Rauchgas gut bekannt (Kapitel 2.1.4.1). Für die tatsächliche Deposition des korrosiven Materials spielen angelieferte Partikelfracht und deren Haftwahrscheinlichkeit, die Partikelgrößenverteilung sowie –chemie eine große Rolle. Anhand von Modellberechnungen und den Ergebnissen der Partikelprobenahme in der realen Anlage können diese Parameter zahlenmäßig abgeschätzt werden.

5.1.1 Belagsaufbau aus Modellrechnungen und Partikelprobenahme

Der erste wichtige Parameter zur Beschreibung des Korrosionsmodells ist die Kenntnis über die Anlieferung von chlorhaltigem Partikelmaterial. Dies kann durch Messungen in der Anlage bestimmt werden, jedoch kann ebenfalls eine rechnerische Abschätzung der zu erwartenden Partikelmenge erfolgen. Hierzu werden folgende Größen, dargestellt in Tabelle 39, benötigt.

Tabelle 39: Für die Berechnung der Chloranlieferung verwendete Größen

Parameter	Formelzeichen	Einheit
Rohroberfläche	a	m^2
Gasgeschwindigkeit	v_{gas}	m/s
Gasvolumen	V_{gas}	m^3
Depositionszeit	t	s
Anzahl der Partikel im Gasvolumen	n_p	
Anzahl deponierter Partikel auf Fläche a	N_p	
Massendichte der Partikel	ρ_p	kg/m^3
Partikelradius	R	m
Volumen eines Partikels	V_p	m^3
Massenanteil an Partikeln im Gasvolumen	μ_p	kg/m^3
Haftwahrscheinlichkeit	λ	
Massenanteil Chlor in Partikeln	x_{Cl}	
Molare Masse Chlor	M_{Cl}	kg/mol
Porosität des Belags	ε	

Mit Hilfe des Partikelvolumens, dem auf die Fläche a auftreffenden Gasvolumen und der Haftwahrscheinlichkeit kann die deponierte Masse abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich schließlich der Dickenaufbau der Belagsschicht durch Partikelanlieferung.

Gleichungen:

Volumen eines Partikels

$$V_p = \frac{4}{3}\pi {R_0}^3$$

Gasvolumen auf Einheitsfläche *a*

$$V_{gas} = a * v_{gas} * t$$

Anzahl deponierter Partikel auf Fläche *a*

$$N_p = \frac{m_p}{\rho_p * V_p}$$

deponierte Masse auf Fläche *a*

$$m_p = \mu_p * V_{gas} * \lambda = \mu_p * a * v_{gas} * t * \lambda$$

Anzahl deponierter Partikel auf Fläche *a*

$$N_p = \frac{\mu_p * a * v_{gas} * t * \lambda}{\rho_p * \frac{4}{3}\pi {R_0}^3} \quad (1)$$

pro Zeit *t*

$$\dot{N_p} = \frac{N_p}{t} = \frac{\mu_p * a * v_{gas} * \lambda}{\rho_p * \frac{4}{3}\pi {R_0}^3}$$

Eine Lage deponierter Partikel entspricht einer Dicke *2 R_0* und benötigt Fläche *a*

$$N_p = \frac{a}{(2R_0)^2}$$

Durch Gleichsetzen mit (1) ergibt sich somit die **Dickenzunahme** der Belagsschicht in der Zeit t

$$\boldsymbol{d = 2R_0 = \frac{\mu_p * v_{gas} * t * \lambda}{\frac{\pi}{6} * \rho_p * (1 - \varepsilon)}} \quad (2)$$

bzw. aus der angelieferten Chlormasse

$$m_{Cl} = x_{Cl} * N_p * V_p * \rho_p$$

die deponierte Stoffmenge/ Mole *Cl*

$$n_{depo}^{Cl} = x_{Cl} * \frac{\mu_p * a * v_{gas} * t * \lambda}{\rho_p * \frac{4}{3}\pi R_0^3} * \frac{4}{3}\pi R_0^3 * \rho_p * \frac{1}{M_{Cl}}$$

$$\boldsymbol{n_{depo}^{Cl} = x_{Cl} * \frac{\mu_p * a * v_{gas} * t * \lambda}{M_{Cl}}} \quad (3)$$

Daraus lässt sich schließlich die zu erwartende Menge an deponiertem Chlor abschätzen.

Validierung des Dickenaufbaus und der Chloranlieferung aus Anlagenparametern:

Tabelle 40: Zahlwerte zur Chloranlieferung mittels Anlagenparametern

Parameter	Abschätzung	Einheit
Rohroberfläche	1	m^2
Gasgeschwindigkeit im 3. Zug	1,33	m/s i.N. (f)
Depositionszeit	1	s
Massendichte der Partikel	$2{,}8 * 10^3$	kg/m^3
Partikeldichte im Gas	$3 * 10^{-3}$	kg/Nm^3
Haftwahrscheinlichkeit	0,01	
Massenanteil Chlor in Partikeln	0,3	
Molare Masse Chlor	$3,5 * 10^{-3}$	kg/mol
Porosität des Belags	0,4	

Mittels der in Tabelle 40 aus Anlagendaten entnommenen Abschätzungen können die oben genannten formelmäßigen Abhängigkeiten überprüft werden. Mit diesen Werten ergibt sich beispielsweise für die Dickenzunahme der Belagsschicht pro Sekunde (Formel (2)) ein Wert von $4{,}54 * 10^{-8}$ m, was einen durchschnittlichen Dickenaufbau von rund 163 µm pro Stunde ergibt. Dieser erscheint mit 1,4 m/a für einen „Brutto-Belagsaufbau“ als sinnvoll, allerdings berücksichtigt dieser nicht, dass durch das Abreinigen ein Großteil (>90%) des Belags entfernt werden kann. Der verbleibende Netto-Belagsaufbau ist entsprechend deutlich niedriger. In der Anlage werden üblicherweise Belagsaufbauten von einigen Zentimetern bis einige Dezimeter pro Jahr beobachtet. Aus älteren Anlagendaten aus dem Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt kann aus ermittelten Belagsmengen zwischen Offline-Reinigung (Stillstand), einem Schätzwert aus Rußblasmengen und einer Ermittlung der Staubmengen am Kesselaustritt nach Rußblasen ein auf die Überhitzerflächen gemittelter Brutto-Belagsaufbau von rund 139 µm/h abgeleitet werden. Aus dem bei einer Offline-Reinigung entfernten Belagsaufbau lässt sich außerdem ein verbleibender Netto-Belagsaufbau von etwa 8 µm/h abschätzen (Warnecke 2007). Aus diesem Verhältnis ergibt sich wiederum, dass durch die Reinigungszyklen etwa 94% des deponierten Belagsmaterials abgereinigt werden können.

Weiterhin folgt für die deponierte Stoffmenge an Chlor aus Formel (3) mit den oben genannten Abschätzungen zu $3{,}42 * 10^{-4}$ mol/m²*s. Dies ist die pro Zeit und Fläche angelieferte Chlormenge. Jedoch ist nicht nur die Anlieferung von chlorhaltigen Partikeln relevant. Erst wenn das angelieferte Chlorid in einer Sulfatierungsreaktion auch freigesetzt werden kann, trägt dieses zum Korrosionsgeschehen bei (siehe Kapitel 2.1.6). Aus den Depositionsmessungen erhält man eine mittlere Chloranlieferung von $1{,}74 * 10^{-3}$ mol/m²*s, was bei dem ermittelten Umsatz von 19,55% eine mittlere freigesetzte Chlormenge von $3{,}40 * 10^{-4}$ mol/m²*s ergibt. Hier gilt es zu berücksichtigen, dass es sich dabei um eine maximale Chloranlieferung bedingt durch die Messposition an

der Anströmseite vor Endüberhitzer handelt. Somit liefern die Modellberechnungen vergleichbare Ergebnisse zu Anlagenmessungen für den Belagsaufbau sowie die Chloranlieferung.

5.1.2 Haftwahrscheinlichkeit aus Modellberechnungen und Partikelprobenahme

Die Haftwahrscheinlichkeit erhält man aus einer Abschätzung von beobachtetem Belagsaufbau im Vergleich zur Gesamtmasse an anströmendem Partikelmaterial auf eine definierte Fläche. Hieraus ergibt sich, dass diese im einstelligen Prozentbereich liegen muss. Um mit den anlagentypischen Parametern aus Tabelle 40 einen Belagsaufbau im Bereich von rund 160 µm/h zu erhalten, muss eine mittlere Haftwahrscheinlichkeit mit einem Wert von 1% angenommen werden. Die Partikelmessungen aus der Anlage liefern für die Anströmseite der Rohre eine Haftwahrscheinlichkeit von 12 % für Partikelmessungen ohne Additiv an der Anströmseite vor Endüberhitzer, was wiederum ein Maximalwert ist.

Sowohl in den Partikelmessungen zum tatsächlich deponierten Material als auch in den Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass lediglich ein kleiner Anteil der die Rohroberfläche anströmenden Partikel tatsächlich dort haften bleibt. In den Kurzzeitmessungen, das heißt für die erste Phase des Belagsaufbaus, beobachtet man eine bevorzugte Anhaftung der Feinfraktion der Partikel. Die chemische Zusammensetzung der Partikel in der ersten Phase des Belagsaufbau besteht fast ausschließlich aus Alkalien mit Chlor und Schwefel. Vereinzelt kann auch eine geringe Menge an Calcium oder Zink detektiert werden. Die Temperatur, als Rauchgas- oder Rohrwandtemperatur, wirkt sich auf ein vermehrtes Zusammenwachsen von Partikeln bei steigender Temperatur aus. Für eine Erhöhung der Substrattemperatur als auch der Rauchgastemperatur beobachtet man in den Laborexperimenten zur Haftwahrscheinlichkeit (Kapitel 4.5) die höchste deponierte Partikelmenge bei der höchsten untersuchten Substrattemperatur in Verbindung mit der höchsten Gastemperatur (Tabelle 12). Auch die Probenahme in der Anlage beobachtet zumindest für die Partikel ohne Additiveinsatz an der Messposition vor Endüberhitzer eine Zunahme des deponierten Partikelvolumens mit steigender Substrattemperatur (Abbildung 112, REM-Aufnahmen Abbildung 107).

5.1.3 Einflussnahme auf Partikelgrößenverteilung und –chemie durch Additiveinsatz

Durch den Einsatz eines calciumhaltigen Additivs konnte eine Verschiebung der Partikelgröße von der Feinfraktion in einen erhöhten Anteil an Grobfraktion beobachtet werden (Abbildung 113 bis Abbildung 116). Dies wirkt sich ebenfalls auf die Partikelchemie aus. Man beobachtet einen erhöhten Calciumgehalt bei einer Reduktion der Alkalien. Zum Teil lässt sich auch ein erhöhter Chlorgehalt bei reduziertem Schwefelanteil bestimmen, was auf eine Reduktion der Sulfatierungsreaktion schließen lässt. Die gröberen Partikel zeigen offensichtlich ein abweichendes Anhaftungsverhalten. Man beobachtet eine Abscheidung des Materials innerhalb der Überhitzerrohre. Jedoch gelingt wohl eine verbesserte Abreinigung dieses temporär abgeschiedenen Materials. Es wird ein reduzierter Belagsaufbau nach den Reinigungszyklen beobachtet. Mittels Variation von Anlagenparametern oder auch durch den Einsatz von Additiven kann somit auf die Belagsbildung Einfluss genommen werden. Eine Veränderung der Morphologie, der Partikelgrößenverteilung sowie der chemischen Zusammensetzung der Partikel kann die Partikelanhaftung und damit die resultierende Belagsbildung reduzieren. Eine Einlagerung von Chlor in größeren Partikeln, wie es beim Einsatz des Additivs beobachtet werden konnte, bedingt eine geringere Freisetzungskinetik

des Chlors bei der anschließenden Sulfatierung deponierter Partikel und ermöglicht eine Abreinigung von unreagiertem Material.

5.2 Chlorfreisetzung durch Sulfatierung

Deponiertes chlorhaltiges Material am Stahl kann in Reaktion mit dem im Gas befindlichen SO_2 oder SO_3 in einer Sulfatierungsreaktion das Chlor freisetzen. Die aus den Laborexperimenten zur Sulfatierungsreaktion verschiedener Chloride bestimmten Abhängigkeiten der Chlorfreisetzung von der Temperatur, Partikelgröße, Reaktionszeit, Gaszusammensetzung (im Wesentlichen der SO_2-Partialdruck) sowie ein Einfluss unterschiedlicher Reaktionszusätze, können genutzt werden, um für eine gegebene Partikelgrößenverteilung den freigesetzten Chloranteil im Belag zu berechnen. Der Grad der Sulfatierung bestimmt die Menge des freigesetzten Chlors, was wiederum den Korrosionsangriff beeinflusst. Auf die Reaktionsparameter kann in unterschiedlicher Weise Einfluss genommen werden. Auch hier spielen Anlagenparameter oder der Einsatz von Additiven eine wichtige Rolle.

Die Sulfatierungsreaktion zeigt eine Arrhenius-Abhängigkeit von der Temperatur, eine lineare Abhängigkeit von der Zeit und der Partikeloberfläche sowie vom SO_2-Partialdruck (Kapitel 4.1). Die daraus ermittelten Werte zur Umwandlungskinetik der untersuchten Chloride können verwendet werden, um die Zeit bis zur vollständigen Sulfatierung der Partikel abzuschätzen. Die Sulfatierungsreaktion von Chloridpartikeln erfolgt innerhalb von Minuten bis Stunden, ist also eine relativ langsame Reaktion und zeigt, dass die Sulfatierung der Chloridpartikel nach deren Ablagerung am Stahlwerkstoff erfolgt. Die Sulfatierungsreaktion ist also zu langsam, um eine signifikante Freisetzung des Chlors bereits in der Flugphase zu ermöglichen, aber gleichzeitig schnell genug, um das Chlor aus den kleinen Partikeln innerhalb der Reinigungszyklen der Anlagen, die in der Regel in einem Intervall von mehreren Stunden stattfinden, nahezu vollständig freizusetzen. Das Zeitfenster der Sulfatierungsreaktion ist also besonders ungünstig, die maßgebliche Chlorfreisetzung findet hauptsächlich in den Ablagerungen und damit in unmittelbarer Nähe des Stahlmaterials statt, es sei denn, verbleibende Chloridpartikel werden nicht bereits im Vorfeld durch Reinigungszyklen entfernt. Welcher Anteil des angelieferten Chlors innerhalb der Abreinigungszyklen freigesetzt werden kann, sollen die folgenden Auswertungen zeigen.

5.2.1 Zusammenspiel zwischen Anlieferung und Freisetzung – Die Massenbilanz zur Chlorfreisetzung

Durch die stetige Deposition von chloridhaltigen Partikeln und einem gleichzeitigem Abreagieren der Partikel ergibt sich in den Belägen des Kraftwerks ein Zusammenhang aus Chloranlieferung und Chlorfreisetzung. Die Depositionsmessungen sowie rechnerische Abschätzungen zum Belagsaufbau liefern Informationen zur deponierten Chlorfracht. Aus den Labordaten zur Sulfatierungskinetik kann das Wegreagieren des Chlors aus den unterschiedlichen Partikeln bestimmt werden. Im Folgenden sollen diese beiden Effekte verknüpft werden. Das Ziel ist die Bestimmung einer freigesetzten Chlormenge nach einer bestimmten Zeit der Partikelanlieferung und –reaktion.

Formelmäßige Abhängigkeiten der Sulfatierungsreaktion:

Tabelle 41: Für die Berechnung der Sulfatierung verwendete Größen

Parameter	Formelzeichen	Einheit
Sulfatierungsrate	k	$mol/(bar_{SO2}*m^2*s)$
Schrumpfungsrate	κ	m/s
Partikelausgangsradius	R_0	m
Sulfatierungszeit	t_s	s
umgesetzte Mole	n	mol
Partialdruck SO_2	p_{SO_2}	bar
Partikeloberfläche	A_p	m^2
molares Volumen	V_{mol}	m^3/mol
Zeit	t	s
Molanteil	M(t)	mol
Anzahl Chlorpartikel	N_{Cl}	
Partikelgesamtzahl	N_P	
Sulfatierungstemperatur	T_{sulf}	K

Sulfatierungsrate k

$$k = \frac{n}{p_{SO_2} * A_p * t}$$

$$k = \frac{d}{dt}\left(\frac{M(t)}{A(t) * p_{SO_2}}\right)$$

mit

$$M(t) = \frac{V_{Ges(t)}}{V_{mol}}$$

und

$$V_{Ges(t)} = \frac{4}{3} * \pi * N_{Cl} * R(t)^3$$

$$A(t) = 4 * \pi * N_{Cl} * R(t)^2$$

unter Verwendung der lineare Radienreduktion

$$R(t) = R_0 - \kappa * t$$

Ergibt die Schrumpfungsrate κ

$$\kappa = -3 * V_{mol} * p_{SO_2} * k$$

Sulfatierungszeit

$$t_s = \frac{R_0}{\kappa}$$

Werte für die Sulfatierungsrate k ergeben sich aus den Laborexperimenten. Über die Arrhenius-Abhängigkeit kann k unter Verwendung der ermittelten Aktivierungsenergien und für Werte für k_0 aus Tabelle 10 für unterschiedliche Temperaturen bestimmt werden.

$$k = k_0 * e^{-\frac{E_A}{R*T}}$$

Aus der Schrumpfungsrate ergibt sich die Reaktionszeit bis zur vollständigen Sulfatierung unter Annahme einer linearen Radienreduktion von runden Partikeln.

Die wichtigste Beziehung für die Bestimmung des freigesetzten Chlors ist jedoch das Zusammenspiel aus angelieferter Chlorfracht zu freigesetzter Menge.

Bestimmt werden soll dies im Folgenden anhand einer Chloridmassenbilanz im Belag:

Die Chlormasse steigt durch Deposition an:

deponierte Masse auf Fläche *a*

$$m_p = \mu_p * V_{gas} * \lambda = \mu_p * a * v_{gas} * t * \lambda$$

deponierte Masse an Chlor (pro Fläche und Zeit) [kg/m^2*s]

$$\dot{\boldsymbol{m}}_{\boldsymbol{Cl}}^{+} = \boldsymbol{x_{Cl}} * \boldsymbol{v_{gas}} * \boldsymbol{\lambda} * \mu_{\boldsymbol{p}} \qquad (4)$$

Gleichzeitig nimmt die Chlormasse im Belag durch Sulfatierung ab:

Masse an Chlor im Belag:

$$m_{Cl} = x_{Cl} * N_p * V_p * \rho_p$$

durch Sulfatierung freigesetzte Chlormenge n

$$n_{frei}^{Cl} = A_{ges}^{Cl} * k * p_{SO_2} * t_s$$

mit

$$A_{ges}^{Cl} = N_p^{Cl} * 4\pi\bar{R}^2$$

$$n_{frei}^{Cl} = x_{Cl} * N_p * 4\pi\bar{R}^2 * k * p_{SO_2} * t_s$$

Dies ergibt die Masse an Chlor, welche durch Sulfatierung (pro Zeitintervall) freigesetzt wird [kg/s]

$$\dot{m}_{Cl}^{-} = x_{Cl} * N_p * 4\pi\bar{R}^2 * k * p_{SO_2} * M_Cl$$

mit

$$N_p = \frac{m_{Cl}}{x_{Cl} * \frac{4}{3}\pi\bar{R}^3 * \rho_{Cl}}$$

verbleibt:

$$\boldsymbol{\dot{m}_{Cl}^{-} = -k * p_{SO2} * \frac{3}{\bar{R}} * \frac{M_{Cl}}{\rho_{Cl}} * m_{Cl}} \tag{5}$$

mit

$$V_{mol} = \frac{M_{Cl}}{\rho_{Cl}}$$

Somit ergibt sich aus Deposition und Sulfatierung eine Gesamtänderung der Cl-Masse pro Fläche, welche durch folgende Differentialgleichung beschrieben wird:

$$\dot{m}_{Cl}^{ges} = \dot{m}_{Cl}^{+} + \dot{m}_{Cl}^{-} = C - a * m_{Cl}$$

mit der durch Deposition angelieferten Masse C [kg/m^2*s]

$$C = x_{Cl} * v_{gas} * \lambda * \mu_p$$

und der inversen Sulfatierungszeit a [1/s]

$$a = k * p_{SO2} * \frac{3}{\bar{R}} * V_{mol}$$

die so erhaltene Differentialgleichung hat die folgende Lösung:

$$\boxed{\boldsymbol{m_{cl}(t) = \frac{C}{a}\,(1 - e^{-at})}} \tag{6}$$

$m_{Cl}(t)$ gibt damit die aus konstanter Anlieferung anwachsende und durch Sulfatierung abgebaute Masse an Chlor an. Es stellt damit die im Belag verbleibende Chlormasse dar. Die **freigesetzte Masse** an Chlor erhält man aus der **Differenz der Anlieferung C** minus $\mathbf{m_{Cl}(t)}$**.**

$$\boxed{\boldsymbol{m_{Cl}^{frei}(t) = C * t - \frac{C}{a}\,(1 - e^{-at})}} \tag{7}$$

Aus den Kurvenverläufen in Abbildung 147 erkennt man für die Chloranlieferung (blau) (Annahme in diesem Fall: Anlieferung für alle Partikelgrößen gleich), die im Belag verbleibende Chlormenge $m_{Cl}(t)$ (orange) und deren Differenz und damit der freigesetzten Chlormenge m_frei (grau), dass sich für kleine Partikelklassen um 0,1 µm Radius rasch ein steady-state für $m_{Cl}(t)$ einstellt. Dieser tritt innerhalb der betrachteten Zeit von acht Stunden nur bedingt ein für die 1 µm, jedoch nicht für die großen 10 µm Partikel. Aufgrund der raschen Gleichgewichtseinstellung von Antransport und Sulfatierung ist die Chlorfreisetzung für die kleinsten Partikel am größten. Dies hängt zusammen mit deren kurzen Sulfatierungszeiten von etwa 0,5 Stunden. Ab diesem Zeitpunkt reagiert die gleiche Menge entsprechend des Antransports. Zu größeren Partikeln wird die Reaktionszeit linear in der Zeit verlangsamt, d. h. rund 5 Stunden für die 1 µm und 50 Stunden für die 10 µm Partikel (Tabelle 43). Damit ergibt sich im betrachteten Zeitintervall keine vollständige Reaktion der Partikel. Die verbleibende Chlormenge ist erhöht, die freigesetzte Chlormenge entsprechend niedriger. Die freigesetzte Menge Chlor nähert sich im Fall der kleinen Partikel, aufgrund deren schnelleren Freisetzung, der durch Deposition angelieferten Chlormenge an, während sie bei den großen Partikeln über den gewählten Zeitraum der Reinigungszyklen von acht Stunden nur gering ansteigt.

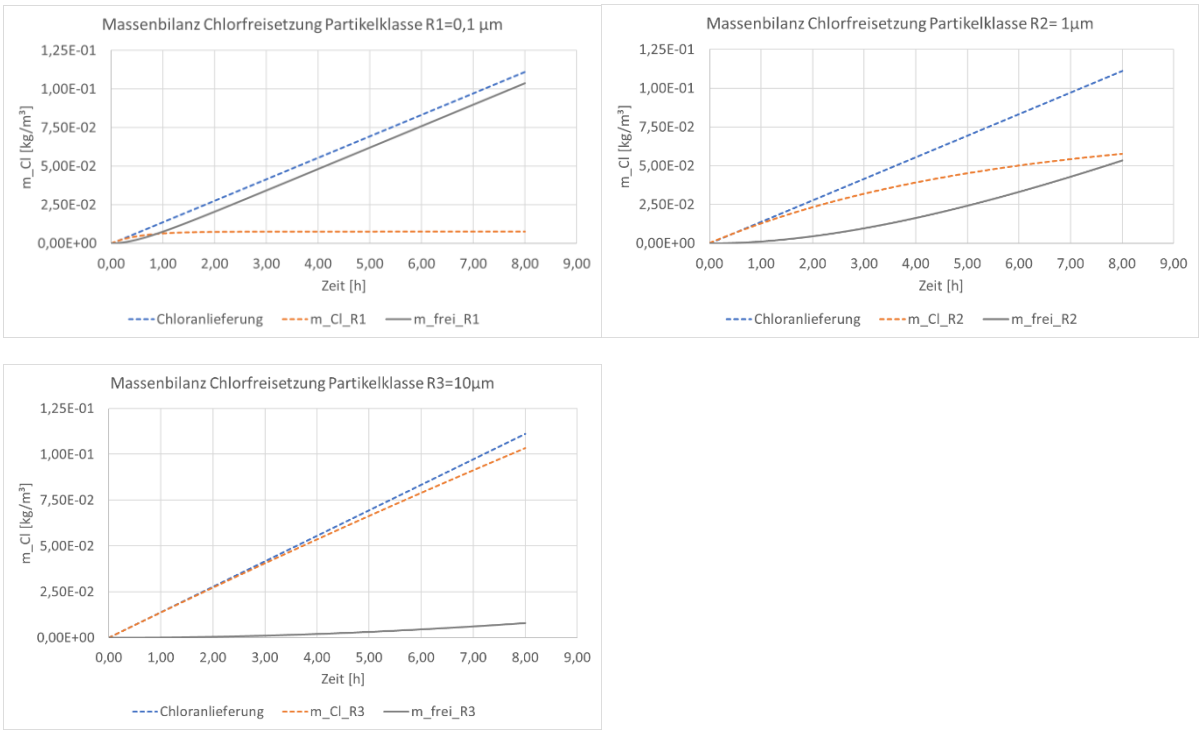


Abbildung 147: Chloranlieferung (blau), verbleibende Chlormasse $m_{Cl}(t)$ (orange) sowie freigesetzte Chlormasse m_frei (grau) für Partikel der Größenklasse 0,1µm, 1 µm und 10

Als vereinfachte Annahme wird in Abbildung 147 eine Gesamtpartikelfracht von 3 g/m³ in gleichen Teilen auf die drei Partikelklassen verteilt. Weitere Annahmeparameter waren die Folgenden.

Tabelle 42: Annahmeparameter für Massenbilanz Chlor

Anlieferung	Abschätzung	Einheit
μ_p	$3{,}0 * 10^{-3}$	kg/m^3 i.N.
v_{gas}	1,33	m/s i.N. (f)
λ	0,01	
x_{Cl}	0,3	
Sulfatierung		
k	$3{,}2 * 10^{-3}$	mol/bar*s*m^2
T_{sulf}	873,15	K
p_{SO2}	$2 * 10^{-4}$	
V_{mol}	$2{,}7 * 10^{-5}$	m^3/mol
t	28000	s

Für Natriumchloridpartikel lassen sich für $k = 3{,}2 * 10^{-3}$ mol/bar*s*m^2 und einer SO_2-Konzentration von 200 ppmv, unter der Annahme einer linearen Radienreduktion, folgende Sulfatierungszeiten der unterschiedlich großen Partikel bestimmen:

Tabelle 43: Sulfatierungszeit für NaCl-Partikel unterschiedlicher Größe, k=3,2*10-3 mol/bar_SO_2*s*m^2, p_SO_2=200 ppmv

Partikelradius	0,10	µm	1,00	µm	10	µm
Sulfatierungszeit	0,54	h	5,4	h	54	h

Diese Abschätzung zeigt, dass das Chlor aus den kleinen Partikeln bis 1 µm innerhalb eines Zeitintervalls von acht Stunden vollständig freigesetzt werden kann, während größere Partikel nicht oder höchstens teilweise freigesetzt werden können.

Die Differenz aus angelieferter Chlormasse und der sich durch $m_{Cl}(t)$ einstellenden Masse ergibt die Masse des freigesetzten Chlors $m_{Cl}^{frei}(t)$ (Gleichung 7). Bislang unberücksichtigt ist, dass die in Abbildung 147 dargestellten Verläufe nicht nur zum Zeitpunkt t=0, sondern kontinuierlich bis zur betrachteten Zeit t auftreten. Aus diesem Grund muss eine Mittelung der Freisetzung über die betrachtete Zeit erfolgen. Dies wird über eine Integration aller bis zur Zeit t beginnenden Freisetzungskurven gelöst.

Freigesetzte Chlormenge gemittelt über die Auftreffzeit:

$$\bar{m}_{Cl}^{frei}(t) = \frac{1}{n_0} \sum_{n=0}^{n_0} m_{Cl}^{frei}(t - n\Delta t)$$

mit:

$$n_0 = \frac{t}{\Delta t}$$

$$m_{Cl}^{frei}(t) = C * t - \frac{C}{a}\,(1 - e^{-at})$$

$$\tau = n\Delta t$$

als Integral:

$$\bar{m}_{Cl}^{frei}(t) = \frac{1}{t}\int_0^t C * (t - \tau) - \frac{C}{a}\,(1 - e^{-a(t-\tau)})\; d\tau$$

$$\boldsymbol{\bar{m}_{Cl}^{frei}(t) = \frac{C * t}{2} - \frac{C}{a}\,(1 - \frac{1}{a * t}(1 - e^{-at}))} \qquad (8)$$

Im Folgenden wird nun ein $\bar{m}_{Cl}^{frei}(t)$ für die drei Partikelgrößen berechnet. Aus dem Verhältnis von mittlerer Chlorfreisetzung zur mittleren Anlieferung kann schließlich der relative Anteil an freigesetztem Chlor bestimmt werden. Hierfür zeigt sich, dass der freigesetzte Chloranteil aus den kleinen Partikeln in acht Stunden bei 87,5 % liegt. Die Partikel um 1 µm können zu 35,6 % und die großen 10 µm Partikel zu lediglich 4,8 % in acht Stunden freigesetzt werden (Abbildung 148, Tabelle 44). Wie auch schon in Abbildung 147 verwendet, wird die vereinfachte Annahme gemacht, dass sich die Gesamtpartikeldichte zu gleichen Teilen auf die drei Größenklassen aufteilt. Außerdem werden für alle drei Partikelgrößen der gleiche Chlorgehalt sowie Haftwahrscheinlichkeit angenommen (siehe Tabelle 42). Damit ergeben sich in Tabelle 44 einheitliche Werte für die mittlere Chloranlieferung. Man erkennt, dass die kleinen Partikel weitgehend umgesetzt werden können, während die größeren Partikel nur zu einem geringem Anteil sulfatieren. Beachtet man entgegen der zuvor getätigten Annahme, dass die großen Partikel wohl zu einem geringeren Anteil anhaften und außerdem meist einen geringeren Chloranteil aufweisen, ergibt ich eine zusätzliche Vernachlässigbarkeit der großen Partikel für den Beitrag zum freigesetzten Chlor.

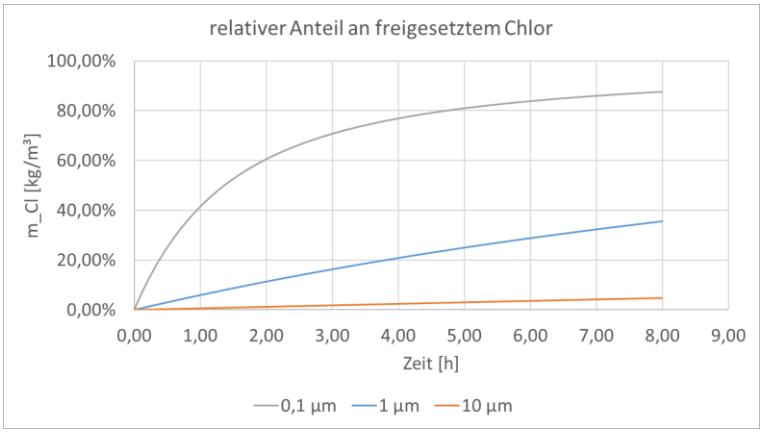


Abbildung 148: relativer Anteil an freigesetztem Chlor aus den unterschiedlichen Partikelgrößen, berechnet aus dem Verhältnis der mittleren freigesetzten Masse Chlor zur mittleren Chloranlieferung zur Zeit t

Tabelle 44: Abschätzung des Sulfatierungsgrads anhand der drei Partikelklassen R_1= 0, 1 µm, R_2= 1 µm und R_2=10 µm, nach 8 Stunden

Partikelgröße [µm]	0,1	1	10
Mittlere freigesetzte Menge an Chlor [kg/m^2] in 8h	$4{,}87 * 10^{-2}$	$1{,}98 * 10^{-2}$	$2{,}67 * 10^{-3}$
Mittlere Chloranlieferung [kg/m^2] in 8h	$5{,}56 * 10^{-2}$	$5{,}56 * 10^{-2}$	$5{,}56 * 10^{-2}$
Anteil an freigesetztem Chlor [%]	87,5	35,6	4,8
gesamte Chlorfreisetzung aus allen Partikelklassen			
Summe des freigesetzten Chlors [kg/m^2] in 8h	$7{,}11 * 10^{-2}$		
Summe Chloranlieferung [kg/m^2] in 8h	$1{,}67 * 10^{-1}$		
Anteil an freigesetztem Chlor [%]	42,6		

Das Ergebnis ist nun zum einen ein Freisetzungsanteil für die jeweiligen Partikelgrößenklassen. Bei bekannter Chloranlieferung kann daraus ein freigesetzter Stoffstrom Chlor berechnet werden. Variiert man in den Modellrechnungen die Parameter der Abscheidung C, d. h. die Partikeldichte, die Rauchgasgeschwindigkeit, die Haftwahrscheinlichkeit oder den Chloranteil, dann ergibt eine Erhöhung der Werte eine höhere freigesetzte Chlormenge. Die freigesetzten Anteile bleiben jedoch erhalten. Durch Variation der Sulfatierungstemperatur (welche die Sulfatierungsrate k bestimmt), an der Wahl des SO_2-Partialdrucks oder dem Partikelradius R, können die Parameter der Sulfatierung verändert werden. Bei beschleunigter Sulfatierung/höherer T/ höherem p_{SO2} ergibt sich ein erhöhter Anteil des freigesetzten Chlors.

5.2.2 Ergebnisse der Anwendung der Sulfatierungskinetik auf die tatsächliche Größenverteilung aus der Partikelprobenahme

Die gezeigten Modellrechnungen (Tabelle 44) erfolgen anhand dreier in MVAs charakteristischer Partikelgrößen. Anhand der Größenverteilung aus Partikeldaten der Anlagenprobenahme können diese Berechnungen auch auf die tatsächliche Partikelgrößenverteilung angewendet werden, wie in Kapitel 4.8.1.9 dargestellt ist. Diese Berechnungen berücksichtigen die tatsächlich deponierten Größenverteilung und verbessern somit die in den Modellrechnungen vereinfachte Annahme, wonach sich die drei Partikelgrößen zu einem gleich hohen Massenanteil abscheiden.

Die Auswertung von $\overline{m}_{Cl}^{frei}(t)$ auf die in Kapitel 4.8.1.9 analysierte Partikelverteilung liefert für die Proben ohne Additiv mit Werten für die mittlere Chloranlieferung von 1,75 kg/m^2 (Tabelle 36) in acht Stunden und einer mittleren Chlorfreisetzung von 0,34 kg/m^2 (Tabelle 37) Werte, welche für die Chloranlieferung um einen Faktor zehn höher liegen als die Summe der Chloranlieferung von $1{,}67 * 10^{-1}$kg/m^2 aus Tabelle 44. Der Grund dafür liegt darin, dass im konkreten Fall die Partikeldeposition an der Anströmseite eines ersten Rohres vor Endüberhitzer ausgewertet wurde. Eine weitere Abweichung ergibt sich aus der Annahme einer Gleichverteilung über die drei

Partikelklassen, welche in der realen Anlage nicht beobachtet wurden. Aus den Anlagenexperimenten ließ sich für die Proben ohne Additiv ein Sulfatierungsgrad des deponierten Belags von knapp 20 % bestimmen (Tabelle 37). Daraus ergibt sich eine anteilige Sulfatierung des chlorhaltigen Materials im Belag bis zur Abreinigung nach acht Stunden. Für den Fall des Additiveinsatzes ergeben sich geringere Umwandlungsgrade der Chloride. Dies deckt sich für das Kraftwerk MVV Gersthofen mit den Belags- und Ascheanalysen. Diese enthalten noch verbleibende Chloride im Belag und in der Asche detektiert man ebenfalls Chlor, resultierend aus deren Abreinigung (Abbildung 83 (a)).

Weiterführende Berechnungen im folgenden Kapitel sollen nun den Diffusionsweg des Chlors durch den Belag nach außen und hin zum Stahl beschreiben, um die zu erwartende Chlorkonzentration abschätzen zu können. Was die Modellberechnungen für die Sulfatierung der deponierten Chloride sowie die Partikelanalysen zeigen, ist, dass in den gewählten Zeiträumen typischer Reinigungsintervalle die kleineren Partikel ihr Chlor weitgehend freisetzen können, während dies aus größeren Partikeln nur zu einem geringeren Anteil erfolgt.

5.2.3 Einflussnahme auf die Chlorfreisetzung durch Additiveinsatz

Die größte Einflussnahme auf Chlorfreisetzung und Korrosion ergäbe sich aus einer Verringerung der Temperatur. Dies ist jedoch ebenfalls mit einer Reduktion der Anlageneffizienz verbunden. Aus diesem Grund wurde untersucht in welcher Form auf weitere Parameter wie beispielsweise Partikelzusammensetzung (-größe und -chemie) oder aber Konzentration von SO_2 in der Rauchgasatmosphäre Einfluss genommen werden kann.

Calciumhaltige Additive könne dabei den SO_2-Gehalt im Rauchgas reduzieren und so den Grad der Sulfatierung verringern. Die Chlor-Freisetzung kann dabei linear verringert werden, indem der Gehalt an Schwefeldioxid reduziert wird. Für die Sulfatierungszeit eines chlorhaltigen Partikels bedeutet dies, dass sich bei einer Halbierung des SO_2-Partialdrucks die für eine vollständige Umsetzung benötigte Zeit verdoppelt. Während bei Anlagenbedingungen die Sulfatierungszeit eines Partikels mit 1 µm Radius etwa 5,4 Stunden beträgt (Tabelle 43), würde die Sulfatierungszeit dann knapp 11 Stunden betragen. Dies bedeutet, dass das Partikel innerhalb der häufiger stattfindenden Reinigungszyklen nicht mehr vollständig umgewandelt werden kann.

Ein weiterer beobachteter Effekt ist die Einlagerung von Chlor in die großen calciumhaltigen Partikel. Hieraus resultiert bei gleichbleibender Chlormenge eine reduzierte Bildung der feinen Alkalichloridpartikel. Die Chlorfreisetzung aus den groben Calciumpartikeln erfolgt außerdem weniger schnell. Die bei Additiveinsatz detektierten Partikel der Größe von 10 µm Radius und mehr zeigen folglich eine um Faktor zehn langsamere Freisetzung als die Partikel um 1 µm Radius. Hierdurch ergibt sich wiederum lediglich eine geringfügige Freisetzung innerhalb der Abreinigungszyklen. Eine Verringerung der Menge an freigesetztem Chlor bei der Sulfatierungsreaktion ist positiv in Bezug auf ein geringeres Korrosionspotential zu bewerten.

5.2.4 Abschätzung: Limitierung der Chlorfreisetzung durch anlagentypischen Schwefeldioxidgehalt

Abschließend soll abgeschätzt werden, ob der typischerweise im Rauchgas enthaltene Schwefeldioxidanteil bereits ein limitierender Faktor für die Sulfatierungsreaktion sein kann. Tabelle 45

ergibt eine Abschätzung der im Rauchgas vorhandenen Chlormenge aus durchschnittlicher Partikeldichte und enthaltenem Chloranteil.

Tabelle 45: Abschätzung der Chlor-Molmenge im Rauchgas

Gesamt Cl-Menge im Rauchgas		
Partikeldichte im Rauchgas	3	g/m^3 i.N.
Chloranteil	30	Gew.-%
Cl- Fracht	0,9	g/m^3 i.N.
Molmenge Cl	0,026	mol/m^3 i.N.

Demgegenüber soll die vorhanden SO_2 Menge abgeschätzt werden:

Tabelle 46: Abschätzung der SO_2-Molmenge im Rauchgas

Gesamt SO_2 Menge im Rauchgas	ohne Additiv	mit Additiv	
p_{SO2} (Mittelwert MVV Gersthofen (Tabelle 27))	0,623	0,374	g/m^3 i.N.
Molmenge SO_2	0,0097	0,0058	mol/m^3 i.N.
1 Mol Cl benötigt 0,5 mol SO_2 zur Sulfatierung	Faktor 2		
zu sulfatierende Molmenge Chlorid	0,019	0,012	mol/m^3 i.N.

Die Abschätzung ergibt für einen mittleren SO_2-Gehalt ohne Additiv von 623 mg/m^3 eine Menge an Chlorid zu vorhandenem SO_2 im Rauchgas in vergleichbarer Größenordnung. Es ist etwas weniger SO_2 vorhanden, um die gesamte Chlorfracht sulfatieren zu können, jedoch muss berücksichtigt werden, dass von der abgeschätzten Molmenge an Chlorid nur ein geringer Anteil (Haftwahrscheinlichkeit einstellige Prozent) als Ablagerungen verbleiben. Damit ergibt sich, dass für die deponierten Chloride die Menge an vorbeiströmendem Schwefeldioxid nicht wesentlich limitierend sein sollte. Es gilt auch zu berücksichtigen, dass der verwendete Messwert für SO_2 einer Messung des Rohgasgehalts am Ende des Kessels entspricht, das bedeutet, im früheren Verlauf der Anlage kann von noch höheren Schwefelgehalten ausgegangen werden. Wie bereits beschrieben, erhält man durch die Sulfatierungsreaktion innerhalb der Anlage eine Reduktion des Schwefelgehalts um bis zu einem Drittel. Somit ist wohl ausreichend SO_2 für die Sulfatierungsreaktion vorhanden. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse der Laborexperimente eine lineare Abhängigkeit der Sulfatierungskinetik vom SO_2-Gehalt. Damit kann durch eine Reduktion der SO_2-Menge, beispielsweise durch Additive, eine Verlangsamung der Sulfatierungsreaktion erreicht werden. Im Falle der Additiveindüsung ergibt sich eine Reduktion des SO_2 um 40 %. Damit reduziert sich das für Sulfatierung zur Verfügung stehende SO_2 entsprechend Tabelle 46. Durch die Reduktion des SO_2-Gehalts bei Additiveindüsung ist mit einer Verringerung der Sulfatierung zu rechnen, was sich sowohl in den Partikelmessungen als auch in den Belags- und Ascheanalysen zeigt.

5.3 Chlortransport zum Stahl

5.3.1 Transportmechanismus im Belag - Gasphasendiffusion

Der Transport gasförmiger Spezies im Belag erfolgt aufgrund der gegebenen hohen Porosität (ca. 40 %) als Gasphasentransport und ist hinreichend schnell. Durch die Belagsschicht einiger weniger Zentimeter erfolgt ein Gasphasentransport innerhalb weniger Sekunden. Dieser Mechanismus beschränkt die ablaufenden Reaktionen daher wohl unwesentlich. Die vorhandene Chlorkonzentration wird bestimmt durch die Freisetzung in der Sulfatierungsreaktion und der Diffusion des Chlors durch den Belag nach außen bzw. zum Stahl.

Wichtig ist im Folgenden der sich einstellende Chlorpartialdruck am Stahl. Dieser wird bestimmt durch zwei Faktoren, zum einen die Geschwindigkeit und Menge der Chlor-Freisetzung durch Sulfatierung und zum anderen das nach innen Diffundieren des freigesetzten Chlors. Vernachlässigt man ein Entweichen des Chlors nach außen und berechnet ausschließlich die im Belag freigesetzte Menge an Chlor in Bezug auf das kontinuierlich durch Partikel aufbauende Belagsvolumen, so ergibt sich, dass die Chlorkonzentration rasch hohe Werte erreichen würde. Bereits Minuten nach der Anlieferung ergäbe sich hierdurch ein Chlorpartialdruck nahe $p_{Cl} = 1$.

Jedoch tritt selbstverständlich ein Entweichen von Chlor nach außen ins Rauchgas auf. Hierfür kann in einer ersten Annahme eine lineare Diffusion des freigesetzten Chlors im Belag angenommen werden. Durch Diffusion gelangt ein Anteil von Chlor an den Stahlwerkstoff, wobei dieser eine Sperrschicht für den Chlortransport darstellen sollte. Es ist mit einem Auffüllen des innenliegenden Gasvolumens mit freigesetztem Chlor zu rechnen. Für die Berechnung des sich aufbauenden Drucks muss ein Stoffstrom von Chlor in einer gewissen Belagstiefe ermittelt werden. Daraus soll der am Stahl zu erwartende Chlorpartialdruck bzw. die Überhöhung dessen durch die Sulfatierung der Chloride gegenüber einem von außen anliegenden Chlorpartialdrucks im Rauchgas bestimmt werden (siehe Skizze Abbildung 149).

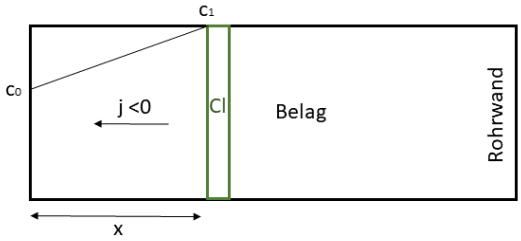


Abbildung 149: Skizze: Diffusion von freigesetztem Chlor in Belagstiefe x durch den Belag mit Konzentrationsüberhöhung c_1 im Vergleich zu äußerem Chlorgehalt c_0

Hierzu wird das 1. Ficksche Gesetz verwendet. Aus den Modellberechnungen zum Chlorantransport bzw. aus den Partikeldepositionsmessungen und den Berechnungen zur Sulfatierungskinetik erhält man einen Stoffstrom an freigesetztem Chlor. Somit kann unter Verwendung dieses Stoffstroms j, eines Diffusionskoeffizienten D und einer Reaktionstiefe im Belag x folglich der Konzentrationsgradient zwischen innerem und äußerem Chlorpartialdruck abgeschätzt werden. Der Stoffstrom aus freigesetztem Chlor ergibt sich aus den Partikeldepositionsmessungen unter Ver-

wendung der Freisetzungskinetik zu $3{,}40 * 10^{-4} \frac{mol}{m^2 * s}$ (Kapitel 4.8.1.9, Tabelle 37). Für den Diffusionskoeffizient von HCl in N_2 erhält man bei 800K einen Wert von $8{,}40 * 10^{-5} \frac{m^2}{s}$ (Tabelle 47)(berechnet nach (Fuller, Schettler, and Giddings 1966)). Hierbei handelt es sich um die freie Diffusion im Gas. Aufgrund der begrenzten Porosität im Belag wird für die tatsächliche Diffusion ein Labyrinth-Faktor f= 1/3 angenommen, um lediglich die Diffusion durch das freie Belagsvolumen zu berücksichtigen. Damit ergibt sich D= $2{,}80 * 10^{-5} \frac{m^2}{s}$. Die Reaktionstiefe x von verbleibenden Chloriden im Belag wird durch die Sulfatierungszeit bestimmt. Solange die Chloride noch reagieren, werden sie von weiterhin ankommendem Material zugedeckt und gelangen somit in eine Tiefe x_{max}. Aus einer Sulfatierungsrate von $3{,}2 * 10^{-3} \frac{mol}{bar(SO2) * m^2 * s}$ ergibt sich für ein Partikel der Größe 1 µm eine Sulfatierungszeit von etwa fünf Stunden. Bei Annahme eines Belagsaufbaus von rund 200 µm/h gelangt dieses Partikel somit durch weiter antransportiertes Material in eine Tiefe von rund 1 mm. Hierfür kann nun unter der Verwendung des 1. Fickschen Gesetzes die Diffusion nach innen bestimmten werden. Mit dieser Abschätzung erhält man für die gewählten Parameter eine Überhöhung des Partialdrucks an HCl im Belag gegenüber eines äußeren HCl-Gehalts von 1000 mg/m³ i.N. (= 0,03 mol/m³ i.N.) von rund 40 % (Tabelle 48).

$$j = -D * \frac{c_1 - c_0}{x}$$

$$c_1 = c_0 - \frac{j * x}{D}$$

Tabelle 47: Diffusionskoeffizienten Gas A in Gas B (berechnet nach *(Fuller, Schettler, and Giddings 1966)*)

Temperatur	SO_2 in N_2	HCl in N_2	Cl_2 in N_2
[K]	[m^2/s]	[m^2/s]	[m^2/s]
400	$2{,}20 * 10^{-5}$	$2{,}50 * 10^{-5}$	$2{,}24 * 10^{-5}$
500	$3{,}25 * 10^{-5}$	$3{,}69 * 10^{-5}$	$3{,}31 * 10^{-5}$
600	$4{,}48 * 10^{-5}$	$5{,}07 * 10^{-5}$	$4{,}56 * 10^{-5}$
700	$5{,}86 * 10^{-5}$	$6{,}65 * 10^{-5}$	$5{,}97 * 10^{-5}$
800	$7{,}41 * 10^{-5}$	$\mathbf{8{,}40 * 10^{-5}}$	$7{,}54 * 10^{-5}$
900	$9{,}10 * 10^{-5}$	$1{,}03 * 10^{-4}$	$9{,}26 * 10^{-5}$
1000	$1{,}09 * 10^{-4}$	$1{,}24 * 10^{-4}$	$1{,}11 * 10^{-4}$

Tabelle 48: Abschätzung von c1, HCl-Konzentrationsüberhöhung durch Sulfatierung im Belag

Stoffstrom Chlorfreisetzung	j_{Cl}	$-3{,}40 * 10^{-4}$	mol/m^2*s
Temperatur	T	800	K
Diffusionskoeffizient	D_0	$8{,}40 * 10^{-5}$	m^2/s
Labyrinthfaktor	f	0,33	
Diffusionskoeffizient korr.	D	$2{,}80 * 10^{-5}$	m^2/s
Belagstiefe	x	$1 * 10^{-3}$	m
Konzentration HCl außerhalb	c_0	0,03	mol/m^3 i.N.
	$\frac{j * x}{D}$	$-1{,}21 * 10^{-2}$	mol/m^3
Gesamtkonzentration	c_1	0,042	mol/m^3
Konzentrationsüberhöhung		40,44	%

Es ergibt sich somit eine Erhöhung des Partialdrucks an Chlor durch Sulfatierung im Belag. Diese Überhöhung wird wesentlich von der Freisetzungstiefe bestimmt. Je tiefer im Belag das Chlor freigesetzt wird, desto höher ist die resultierende Chlorkonzentration. Dies deckt sich auch mit Beobachtungen aus der Anlage, wonach die höchste Korrosion an den Positionen mit dem dicksten Belagsaufbau beobachtet wird. In der Abschätzung aus Tabelle 48 wird lediglich eine Konzentrationsüberhöhung durch HCl angenommen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass nicht HCl, sondern Cl_2 in der Sulfatierungsreaktion freigesetzt wird. Auch kann aufgrund der Anwesenheit katalytischer Bestandteile im Belag, vor allem der Metalloxide, eine Umwandlung von HCl zu Cl_2 erfolgen. Damit ergibt sich neben einem gesteigerten Chlorpartialdruck im Belag die Bildung der viel aggressiveren Chlorspezies Cl_2. Dies kann die unter Belägen beobachteten hohen Abzehrraten erklären, welche durch eine reine Gasreaktion mit den anlagentypischen HCl-Konzentrationen nicht erreicht werden.

Für den Transport durch die Korrosionsschichten muss ein anderer Transportmechanismus gelten. Hierbei handelt es sich um relativ dichte, anhaftende Festkörperschichten. Aufgrund der Ergebnisse aus Korrosionsleitwertmessungen mittels Korrosionssonde geht hervor, dass ein Ionenaustausch innerhalb eines Elektrolyten gegeben sein muss. Offensichtlich findet ein Ionenaustausch durch die Festkörperelektrolytschichten statt. Die am Stahl oft gefundene Chloridschicht ist nur stabil, wenn ein hinreichend niedriger Sauerstoffpartialdruck besteht. Nach außen wanderndes $FeCl_x$ kann vorhandenen Sauerstoff binden.

Aus dem Einsatz von Additivmaterialien resultiert zum einen eine langsamere Sulfatierung der Chloride und damit ein geringeren Stoffstrom an freigesetztem Chlor. Vor allem aber beobachtet man bei Additiveinsatz eine deutlich reduzierte Belagsbildung bei veränderter Belagsmorphologie. Beide genannten Effekte führen in den obigen Modellrechnungen für den Stoffstrom aus Chlorfreisetzung und die resultierende Partialdrucküberhöhung zu geringeren Werten, was eine geringere Korrosivität zur Folge haben sollte.

5.4 Reaktion mit dem Stahl im Korrosionsangriff

Die aus Laborexperimenten gewonnenen Abzehrraten als Funktion der freigesetzten Chlormenge können den zu erwartenden Korrosionsangriff am Stahl liefern . Aus den Laborexperimenten ist ersichtlich, dass sich keine einheitliche Korrelation zwischen freigesetzter Chlormenge und resultierender Eisenabzehrung ergibt. Offensichtlich spielt insbesondere auch die Freisetzungszeit sowie die resultierende Chlorspezies eine bedeutende Rolle. Eine rasche Freisetzung als HCl bewirkt eine weitaus geringere Korrosion als durch eine moderate Freisetzung von Cl_2 in wasserfreier Atmosphäre erfolgt. Der Zusammenhang zwischen Chlorfreisetzung zu resultierender Eisenabzehrung ist damit nicht trivial.

5.4.1 Modellverständnis der Reaktionen in den Korrosionsschichten anhand thermodynamischer Betrachtungen

Untersuchungen von Belägen aus der Anlage in Schweinfurt unter den dortigen Bedingungen sowie Laborexperimente mit simuliertem Belag ergeben den für einen starken Korrosionsangriff charakteristischen Schichtaufbau von Eisen-Eisenchlorid-(teilweise) Eisensulfid-Eisenoxid. Inwieweit sich diese Schichten stabil bilden können, sollen thermodynamische Betrachtungen belegen. Es zeigt sich an Rohrproben aus der Anlage, dass sich nach einer Reaktionszeit von rund 200 Stunden eine Sättigung des Schichtwachstums, d. h. eine stabile Schichtdicke des Eisenchlorids von rund 200 µm einstellt. Daran anschließend findet sich eine Schicht aus Eisenoxid einer höheren Dicke. Während diese beiden Schichten nach langen Zeiten eine konstante Dicke ausbilden, schreitet der Korrosionsangriff weiter fort (Horn et al. 2007) (Waldmann 2007). Offensichtlich ist dieser Schichtaufbau für das Auftreten der chlorkatalysierten aktiven Oxidation von Bedeutung.

Für die Bildung einer stabile Eisenchloridschicht ist thermodynamisch ein hoher Chlorpartialdruck bei gleichzeitig niedrigem Sauerstoffpartialdruck notwendig. Das Rauchgas und der Gastransport durch den Belag sorgen für den Antransport beider Komponenten. Um die Chloridschicht ausbilden zu können, muss eine Reaktion mit dem Sauerstoff stattfinden, welche als Sauerstoffsenke wirkt und den niedrigen Partialdruck unmittelbar am Stahl erklären kann. Während sich in einer sauerstoffdominierten Gasatmosphäre eine dichte Oxidschicht auf dem Metall bildet, welche für die meisten anderen Gase eine Barriere für eine weitere Diffusion darstellt, so beobachtet man, dass Chlor diese schützenden Schichten entlang von Poren und Rissen durchdringen kann. Damit kann das zum Metall gelangte Chlor mit diesem reagieren und formt flüchtige Metallchloride. Diese können thermodynamisch stabil existieren, da lediglich das Chlor bis an den Stahl gelangt, während der Sauerstoff in der Reaktion zur Bildung von Metalloxiden in der außenliegenden Schicht verbraucht wird. Diese Reaktion verhindert das nach innen Diffundieren des Sauerstoffs und sorgt für dessen niedrigen Partialdruck. Auf diese Weise kann eine stabile Eisenchloridschicht entstehen (Niu, Tan, and Hui 2016) (Waldmann 2007).

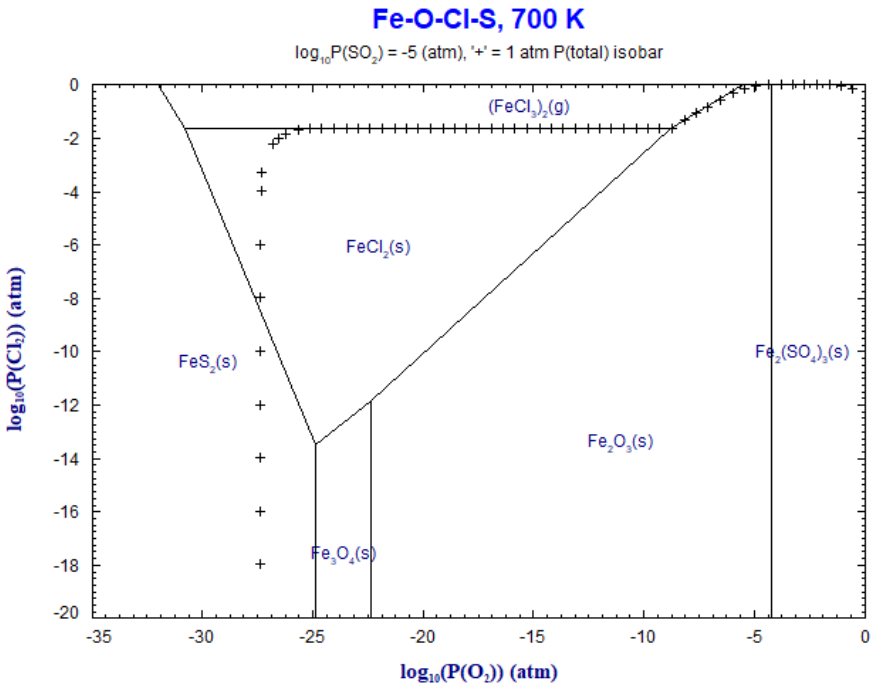


Abbildung 150: Stabilitätsdiagramm für Fe-O-Cl-S mit konstantem SO_2=10^{-5}atm bei rund 430°C *(Bale et al. 2016)*

Bei erniedrigtem Sauerstoffpartialdruck und gleichzeitig erhöhter Chlorkonzentration kann das Ausbilden von Eisenchlorid erfolgen, wie Abbildung 150 zeigt. Bei hohen Chlorkonzentrationen erfolgt die Bildung von $FeCl_3$, was bei diesen Temperaturen gasförmig ist. Für sehr geringe O_2-Gehalte kann beim gewählten SO_2 Druck von 10^{-5}atm und der Temperatur um 430°C (im Bereich der maximale Rohrwandtemperatur) ebenfalls Eisensulfid entstehen. Die Sulfidphase ist thermodynamisch nur für niedrige Sauerstoff- und niedrige Chlorgehalte stabil. Dies erklärt möglicherweise, warum diese lediglich in manchen Schichtanalysen zu finden ist. Dieser Eisensulfidschicht könnte jedoch eine größere Bedeutung zukommen, was den Korrosionsangriff betrifft. Möglicherweise ergibt sich durch das Eisensulfid eine gewisse Sperrschicht für das Chlor. Beobachtungen aus MVV-Rohranalysen, bei denen keine durchgehenden Eisenchloridschichten gefunden wurden, lassen zumindest folgenden Schluss zu: Bei niedrigem Chlorpartialdruck entsteht bei gegebener SO_2 Anlieferung bevorzugt Eisensulfid, was sich in deutlich reduzierter Weise auf die Korrosion auswirkt. Bildet sich hingegen bei erniedrigtem Sauerstoffgehalt und einem erhöhten Chlorgehalt eine Schicht aus $FeCl_2$, oder mit weiterem Chlor sogar $FeCl_3$, was unter den genannten Bedingungen gasförmig abdampft, so werden die zum Teil beobachteten hohen Korrosionsraten erklärbar. Die Anwesenheit durchgängiger Eisenchloridschichten am Stahl gehen einher mit hohen Abzehrraten. Das Ausbilden dieser Schichten wird durch erhöhte Sauerstoffgehalte verhindert. Niedrige Sauerstoffgehalte bedingen möglicherweise relativ dichte und festanhaftende Korrosions- und Belagsschichten. Somit könnte ein Auflockern des Belags die Bildung der Eisenchloridschichten reduzieren, was in einer geringeren Korrosion resultiert. Für die Analysen an Rohrproben aus der MVV Gersthofen wurden bei lockeren Belagsschichten nur in einigen wenigen Fällen Teile einer Eisenchloridschicht am Stahl identifiziert (siehe Abbildung 93).

Der gebildeten Eisenchloridschicht kommt im Korrosionsprozess eine besondere Bedeutung zu. Diese besteht als Grenzschicht zwischen Ausgangsstahl und äußeren Oxidschichten und entsteht durch Reaktion von Chlor mit Stahl. Es bildet sich $FeCl_2$ bzw. $FeCl_3$ je nach vorhandener Chlormenge (Abbildung 151).

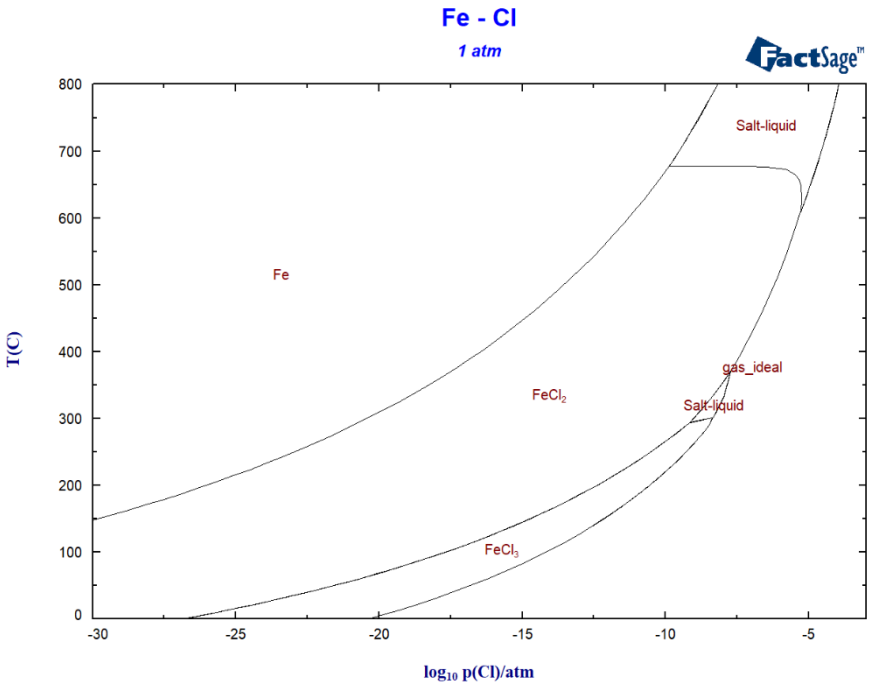


Abbildung 151: Fe-Cl Phasendiagramm mit $FeCl_2$ und $FeCl_3$ sowie Schmelzphase aus beidem in Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck *(Bale et al. 2016)*

Für hohe Chlorgehalte entsteht bevorzugt $FeCl_3$, bei niedrigerem Chlorgehalt $FeCl_2$. Im Temperaturbereich ab 290°C kann sich dabei eine schmelzflüssige Phase aus beiden Komponenten ausbilden. Oberhalb von 370°C geht $FeCl_3$ in die Gasphase über. Damit ist in den um die Überhitzerrohren herrschenden Bedingungen mit flüssigen und gasförmigen Eisen-Chlor-Verbindungen zu rechnen. Gleichzeitig kann die Bildung von schmelzflüssigen Phasen die in Anlagen durchgeführten Korrosionsmessungen mittels Korrosionsleitwertmessung erklären. Diese Messmethode bedingt einen Ionenaustausch in einem Elektrolyten. Die schmelzflüssige Schicht kann als ein solcher dienen. Das folgende Phasendiagramm bestätigt das sehr niedrige Eutektikum zwischen $FeCl_2$ und $FeCl_3$ bis zu Temperaturen unter 300°C (Abbildung 152).

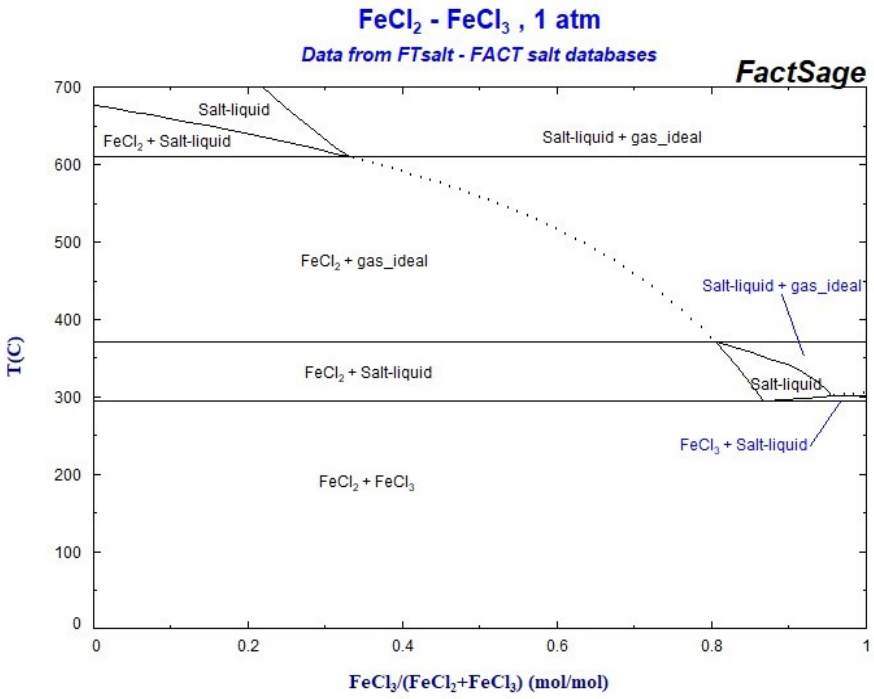


Abbildung 152: Phasendiagramm $FeCl_2$ und $FeCl_3$ *(Bale et al. 2016)*

Das durch Sulfatierung freigesetzte Chlor gelangt zur bestehenden $FeCl_2$-Schicht. Durch den Überschuss an Chlor kann dort $FeCl_3$ gebildet werden. Dieses dampft bei den dort üblichen Temperaturen (>319°C) gasförmig ab und führt somit zu einem Abtrag der Eisenchloridschicht.

$$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow (FeCl_3)_2 \uparrow$$

Gleichzeitig kann sich Chlor in der $FeCl_2$-Schicht lösen, wobei $FeCl_{2+x}$ entsteht. Dieser Chlorüberschuss kann durch das Lösen von Fe-Ionen an der Grenzschicht $FeCl_{2+x}$/Fe wieder reduziert werden. Bei Einlagerung des Chlors in das Chloridgitter führt dies zur Bildung von überstöchiometrischem $FeCl_{2+x}$. Dies geht mit der Bildung von Eisen-Leerstellen einher, wodurch sich eine hohe Beweglichkeit von Eisen in der Schicht ergibt. Besetzt das Chlor hingegen Zwischengitterplätze, so ergibt sich eine hohe Beweglichkeit des Chlors. Elektrochemisch betrachtet vermag sich hierdurch das Eisen im Elektrolyten aus Eisenchlorid zu lösen. In flüssiger bzw. gasförmiger Form erfolgt auf diese Weise ein Abtransport des Grundrohstoffs (Waldmann 2007).

In einer Abschätzung aus den bei 700K (rund 430°C und damit der maximalen Wandtemperatur der Überhitzerrohre) vorliegenden Partialdrücken der verschiedenen Eisenchloride (Null für die hier bereits gasförmigen Spezies $FeCl_3$ und Fe_2Cl_6), kann mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten der zu erwartende Eisentransport abgeschätzt werden. Hierzu wird die molare Konzentration bestimmt und daraus der resultierende Diffusionsstrom. Abschließend kann unter der Verwendung der molaren Masse und der Dichte von Eisen ein zu erwartender Eisentransport in Millimetern pro Jahr ermittelt werden. Die Abschätzung zeigt, dass die beobachteten hohen Korrosionsraten einiger Millimeter pro Jahr aus den Anlagen nur durch das gasförmig abtransportierte $FeCl_3$ erklärbar sind. Über die Dampfdrücke von $FeCl_2$ ergeben sich lediglich Abzehrungen, welche Größenordnungen zu gering sind, wie Tabelle 49 zeigt (Haider et al. 2017).

Tabelle 49: Abschätzung des Eisenabtransports durch die unterschiedlichen Spezies an Eisenchlorid mit Hilfe von Partialdruck und Diffusionskoeffizient bei einer Belagsdicke von 1mm und 700K (Haider et al. 2017)

Belagsdicke [mm]		RW-Temperatur [K]	log(p) [bar]	Diffusionskoeff. [m^2/s]	Molare Konzentration [mol/m^3]	Diffusionsstrom [mol/m^2s]	Eisentransport [mm/a]
$FeCl_2$	1	700	-5,81	$6{,}04 * 10^{-7}$	$8{,}86 * 10^{-8}$	$5{,}35 * 10^{-11}$	$1{,}21 * 10^{-5}$
Fe_2Cl_4	1	700	-7,33	$1{,}03 * 10^{-6}$	$2{,}68 * 10^{-9}$	$2{,}76 * 10^{-12}$	$6{,}24 * 10^{-7}$
$FeCl_3$	1	700	0	$2{,}64 * 10^{-7}$	0,06	$1{,}52 * 10^{-5}$	3,43
Fe_2Cl_6	1	700	0	$4{,}67 * 10^{-8}$	0,06	$2{,}68 * 10^{-6}$	0,61

Weiter außen kommt es durch den Kontakt des Eisenchlorids mit Sauerstoff zur Oxidation und damit zur Bildung von Eisenoxid. Dabei wird Chlor wiederum freigesetzt (Ott 2017).

$$6FeCl_2 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3(\mathrm{s}) + 4\mathrm{Fe}Cl_3(g)$$

$$\Delta G_f(700K) = -83{,}6\ kJ/mol$$

Im weiteren Verlauf:

$$4\mathrm{Fe}Cl_3(g) + 3O_2 \rightarrow Fe_2O_3(\mathrm{s}) + 6Cl_2(g)$$

$$\Delta G_f(700K) = -309{,}0\ kJ/mol$$

Auf diese Weise wird Chlor für einen möglichen weiteren Korrosionsangriff erneut zur Verfügung gestellt. Gleichzeitig ergibt sich ein Wachstum der Eisenoxidschicht. Da jedoch in den Korrosionsbelägen der Anlage nach ca. 400 Stunden eine stabile Eisenoxidschicht beobachtet wird, muss hier eine weitere Reaktion auftreten.

$$4FeCl_2 + O_2 + 4HCl \rightarrow 4FeCl_3 \uparrow + 2H_2O(g)$$

So wäre eine Reaktion des $FeCl_2$ unter O_2 und HCl zu $FeCl_3$ möglich, welches wiederum gasförmig entweicht. Aus thermodynamischer Sicht kann ebenfalls eine Reaktion des Eisenoxids mit Chlor (und SO_2) stattfinden, welches eine Reduktion der Eisenoxidschicht erklären könnte. Bender und Schütze finden für Fe_2O_3 gegenüber einem Angriff durch Chlor hingegen eine hohe Stabilität. Sie schließen außerdem die Bildung von Oxychloriden oberhalb von Temperaturen von 300°C aus (Bender and Schütze 2003).

Eine andere Möglichkeit wäre, dass an der inneren Grenzschicht am Stahl kein weiteres Eisenoxid gebildet wird, sondern stattdessen das Eisen in Form von $FeCl_3$ direkt entweicht. Um die Sättigungen der Eisenchlorid- und -oxid-Schichten bei gleichzeitigem Voranschreiten des Korrosionsprozesses erklären zu können, muss für jede Phase ein Wachstums- und Auflösungsprozess bestehen.

Hierfür müssen für beide Prozesse Transportpfade für mindestens eine Spezies existieren (Horn et al. 2007). Ein direktes Entweichen als $FeCl_3$ von der innersten Schicht am Stahl scheint für ein sehr großes Molekül wie $FeCl_3$ zwar nur bedingt möglich. Jedoch könnten die hier formulierten Zwischenreaktionen diesen Prozess dennoch ermöglichen. Für ein entweichen des Eisenchlorids vom Stahl in die Gasphase sprechen die in Laborexperimenten beobachteten Eisenoxid Niederschläge an Tiegeln und Glasrohr weit außerhalb der Korrosionsfront. Dies gelangt offensichtlich als Eisenchlorid in die Gasphase und wird darin zum Eisenoxid und dem roten Niederschlag als Hämatit.

Die hier beschriebenen Reaktionen stellen das bisherige Verständnis zum Reaktionsablauf in der chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion dar und sollen unter Berücksichtigung von thermodynamischen Berechnungen und Beobachtungen aus den Anlagen die ablaufenden Mechanismen beschreiben.

5.4.2 Abschätzung von Korrosionsraten aus Anlagenmessungen und Laborergebnissen

Abschließend soll ein rechnerischer Vergleich von Korrosionsraten aus der Anlage mit Ergebnissen der Laborexperimente erfolgen. Aus einer im Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt ermittelten maximalen Abzehrung am Endüberhitzer mit Rohrwandtemperatur von 440°C mit 0,214 mm pro eintausend Betriebsstunden ergibt sich eine Abzehrung von 1,87 mm pro Jahr. Hieraus kann eine Abschätzung der pro Fläche und Zeit abgezehrten Mole Eisen erfolgen. Im Vergleich dazu wird die aus Partikelmessungen verknüpft mit Sulfatierungskinetik erhaltene freigesetzte Chlormenge in Mole pro Zeit und Fläche angegeben. Daraus ergibt sich, dass ein Überschuss an Molen Chlor gegenüber Eisen vorliegen müsste, wobei zu berücksichtigen ist, dass mit Sicherheit nur ein gewisser Anteil des Chlors an den Stahl gelangt. Hieraus kann folglich noch nicht festgestellt werden, ob ein Mol Chlor mehrfach in einer Art Kreisprozess mit Eisen reagiert.

Tabelle 50: Abschätzung des Verhältnis von Molen abgezehrtes Eisen zu freigesetzter Chlormenge für Korrosionswerte aus Anlagenmessungen

maximale Korrosionsrate (440°C T_RW)	1,87	mm/a		
Volumen pro m^2	$1{,}87 * 10^{-3}$	m^3		
Molare Masse Fe	0,056	kg/mol		
Dichte Eisen	7874	kg/m^3		
V_{mol} Eisen	$7{,}11 * 10^{-6}$	m^3/mol		
Mole Eisen in abgezehrtem Volumen	$\mathbf{2{,}64 * 10^{2}}$	mol/m^2*a	$\mathbf{8{,}36 * 10^{-6}}$	mol/m^2*s
freigesetzte Chlormenge (aus Partikelmessungen und Sulfatierungskinetik, Tabelle 37)	$\mathbf{1{,}07 * 10^{4}}$	mol/m^2*a	$\mathbf{3{,}40 * 10^{-4}}$	mol/m^2*s
Chlorüberschuss-Faktor	41			

Vergleichend dazu sollen die im Labor ermittelten Freisetzungsraten an Chlor und die resultierende Korrosion für die untersuchten Temperaturen von 440°C, 500°C und 600°C gegenüberstehend betrachtet werden. Für Freisetzungsraten in vergleichbarer Größenordnung wurden bei 440°C in den Ofenexperimenten vergleichbar hohe Korrosionsraten erreicht.

Tabelle 51: Ergebnisse der Laborexperimente zu freigesetzter Chlormenge durch Sulfatierung und resultierender Korrosion, Stahl+ 1g NaCl, [N_2, O_2, SO_2, H_2O], 4h

		440°C	500°C	600°C
freigesetzte Chlormenge	[mol/m^2*s]	$6{,}78 * 10^{-5}$	$1{,}20 * 10^{-4}$	$4{,}25 * 10^{-4}$
	[$mol_{Cl}/bar_{(SO2)}$*m^2*s]	$9{,}98 * 10^{-5}$	$1{,}76 * 10^{-4}$	$6{,}25 * 10^{-4}$
resultierende Korrosion	[mm/1000h]	0,19	0,89	4,97
	[mm/a]	1,67	7,76	43,56

Die Laborergebnisse aus Tabelle 51 liefern Korrosionsraten für die drei gewählten Versuchstemperaturen. Diese bestimmen ebenfalls die Sulfatierungsreaktion und damit die Chlorfreisetzung. Im Labor kann die Chlorfreisetzung und Korrosion nur für eine einheitliche Temperatur experimentell untersucht werden. In der realen Anlage gilt für die Sulfatierungsreaktion im Belag wohl bevorzugt die Rohgastemperatur (Im Bereich der Überhitzer bis zu 600°C) und die Korrosion am Stahl wird durch die Rohrwandtemperatur (bis zu max. 440°C) dominiert. Die Laborexperimente liefern für die freigesetzte Chlormenge und die Korrosion bei den genannten Temperaturen vergleichbare Werte zu den Abschätzungen aus Anlagendaten und Partikelmessungen aus Tabelle 50.

Auch für die Korrosionsrate kann in den Laborexperimenten eine Arrhenius-Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden (Kapitel 4.1.1, Abbildung 25). Unter Verwendung der in Tabelle 10 ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie sowie für k_0 kann eine Abschätzung der Korrosionsrate bei beliebiger Temperatur erfolgen. Für die ermittelten Parameter der Laborexperimente mit NaCl lassen sich die Ergebnisse aus Tabelle 51 bestätigen. Durch eine Veränderung der eingesetzten Rohrwandtemperatur lässt sich ein zu erwartender Korrosionsangriff bei der gewählten Temperatur abschätzen (Tabelle 52). Es ist zu beachten, dass die in Tabelle 51 gezeigten Korrosionsraten in einer vorwiegend HCl-haltigen Versuchsatmosphäre ermittelt worden sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese unter vermehrt Cl_2-haltiger Atmosphäre deutlich höher liegen können (Fruehan 1972). Dass jedoch für die Abschätzungen einer Korrosionsrate für eine Müllverbrennungsanlage die experimentellen Daten zur Korrosion in HCl-Atmosphäre verwendet werden können, zeigt sich an der guten Übereinstimmung von Korrosionsraten aus Laborversuchen im Vergleich zur Anlage bei 440°C (Tabelle 50, Tabelle 51). In den Reaktivprobenahmen zur Cl_2-Bestimmung an einer realen Anlage konnte außerdem kein Cl_2 nachgewiesen werden, was die Annahme einer eher HCl-haltigen Atmosphäre rechtfertigt.

Tabelle 52: Abschätzung der Korrosionsrate für eine beliebige Rohrwandtemperatur unter Anwendung der Arrheniusabhängigkeit, Parameter k_0, E_A/R und für NaCl aus Tabelle 10

Korrosionsrate	0,20	mm/1000h	1,77	mm/a
k_0	$9{,}88 * 10^6$	mm/1000h		
E_A/R	$1{,}26 * 10^4$			
T_{RW}	713,15	K	440	°C

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Forschungsbereich der Hochtemperatur-Chlorkorrosion beschäftigt Industrieunternehmen und Forschungseinrichtungen bereits seit vielen Jahren, was anhand der umfangreichen Literatur auch aus zurückliegenden Jahrzehnten deutlich wird. Im Rahmen dieser Arbeit konnten für diesen Bereich folgende weitere Ergebnisse erzielt und diese Aussagen gemacht 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 HCl im Rauchgas
- Die Chlorfreisetzung erfolgt maßgeblich durch die Sulfatierungsreaktion. Diese findet im Bereich von Minuten bis Stunden statt und erfolgt daher im wesentlich 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_2-Partialdruck.
- Die Temperatur hat damit den stärksten Einfluss auf die Kinetik der Prozesse wie Chlorfreisetzung durch Sulfatierung und resultierenden Korrosionsangriff. Gleichzeitig bestimmt die Temperatur die Anlageneffizienz, weswegen hier ein Eingreifen nur bedingt möglich ist.
- Weitere wesentliche Parameter sind die herrschende Gasatmosphäre. Der Gehalt an SO_2 unter Anlagenbedingungen ist ausreichend, um eine weitgehende Sulfatierung der deponierten Chlorfracht zu erreichen. Gleichzeitig kann durch Variation des SO_2-Gehalts auf die Sulfatierungskinetik Einfluss genommen werden. Eine langsamere Sulfatierung bedingt die Möglichkeit zur vorzeitigen Abreinigung von unreagierten Chloridpartikeln.
- Laborexperimente zeigen, dass ein hoher Umsatz des Chlorids nicht unmittelbar mit einem verstärkten Angriff am Stahl korreliert. Es kommt hier offensichtlich auf die Geschwindigkeit der Freisetzung, auf den unmittelbaren Kontakt zum Stahl, auf die Beschaffenheit des Belags und wohl vor allem auf die freigesetzte Chlorspezies als HCl oder Cl_2 an.
- In Laborexperimenten in wasserfreier, im Vergleich zu wasserhaltiger Atmosphäre, kann gezeigt werden, dass die Korrosion durch die Freisetzung des Chlors als Cl_2 in wasserfreier Atmosphäre viel höher ist als bei einer überwiegenden HCl-Freisetzung in wasserhaltiger Atmosphäre.
- Bei Zugabe von katalytischen Bestandteilen wie Eisenoxid werden vielfach höhere Umsatzraten der Chloride erreicht. Hierbei erfolgt eine Steigerung der Sulfatierungsreaktion aufgrund der Umwandlung von SO_2 zu SO_3. Der Massenverlust des Stahls folgt dieser Umsatzsteigerung nur bedingt.
- Laborexperimente mit Anlagenbelägen und Chloriden zeigen ebenfalls eine Umsatzsteigerung gegenüber reinem Salz. In den Experimenten kann ein anteiliges Aufschmelzen des Gemisches beobachtet werden. Sulfatische Bestandteile des Belags können mit Chloriden, bei den im Bereich der Überhitzerrohre herrschenden Temperaturen, niedrig schmel-

zende Eutektika bilden. Oxydische Bestandteile verursachen eine katalytische Umsatzsteigerung. Beide Effekte führen zur beobachteten erhöhten Chlorfreisetzung und einer verstärkten Korrosion.

- 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 Alkalikationen mit dem Tonmineral zu Gerüstsilikaten. Hierdurch kann das spätere Ausbilden von Alkalichloriden reduziert werden. Die dabei resultierende Freisetzung des Chlors als 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 SO_2 in nur sehr geringem Maße möglich ist.
- Für das untersuchte kommerzielle Additiv MinPlus kann vor allem die Entschwefelung des Rauchgases durch die Calciumbestanteile beobachtet werden. Außerdem kann eine Chloreinbindung in die gröbere Additivpartikel detektiert werden. Dies resultiert somit in einer geringeren Sulfatierung der Partikel, was sich auch durch die veränderte Partikelgrößenverteilung bei Additiveinsatz erklären lässt. Man beobachtet eine Reduktion der Feinfraktion der Partikel mit einer Verschiebung hin zu größeren Partikeln. Diese setzen aufgrund eine geringeren Sulfatierungskinetik ihr Chlor weniger schnell frei. Die groben Partikel zeigen eine temporäre Abscheidung an den Überhitzerrohren, wobei Beobachtungen aus der Anlage eine verbesserte Abreinigung des deponierten Belagsmaterials durch Reinigungszyklen bestätigen.
- Die Partikelmessungen ergeben außerdem, dass nur ein geringer Anteil des im Rauchgas vorhandenen Partikelmaterials tatsächlich deponiert wird. Die Haftwahrscheinlichkeit liegt im einstelligen Prozentbereich. Für die ersten Sekunden der Deposition findet man fast ausschließlich Alkalichloride und -sulfate. Dabei dominieren im Massenanteil die kleinen Partikel um wenige Mikrometer Größe. Bei Additiveinsatz wird zusätzliches Calcium detektiert, was auch in gröberen Partikeln auftritt.
- In Belags- und Ascheanalysen realer Kraftwerke kann der Sulfatierungsgrad in den beiden Fraktionen untersucht werden. Das Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (ohne Additiveinsatz) zeigt eine weitestgehende Sulfatierung der Beläge. In den Anlagen mit Additiveinsatz können in den Belägen im konvektiven Teil des Kessels noch unreagierte Chloridpartikel analysiert werden.

- Die Rohrproben mit Belägen aus der MVV Gersthofen (mit Additiv) zeigen keine durchgängigen Eisenchloridschichten am Stahl. Das Auftreten durchgängiger Eisenchloridschichten resultiert in einem verstärkten Korrosionsangriff. Können keine durchgängigen Schichten gefunden/gebildet werden, ist dieser vielfach geringer.
- Hierbei spielt möglicherweise die Beschaffenheit der Belagsschicht eine größere Rolle. In einem lockeren Belag gelangt der Sauerstoff aus dem Rauchgas leichter an die Korrosionsfront. Ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck verhindert das Ausbilden dicker $FeCl_2$-Schichten. Möglicherweise wird auch das Verhältnis von Cl_2 zu HCl als Reaktionsprodukt aus der Sulfatierungsreaktion von dichten Korrosionsschichten bzw. Belägen beeinflusst. In Anlagen mit besonders dichten, festanhaftenden Belägen erscheinen die Abzehrungen besonders hoch.

All diese Punkte sollen 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_2-Antransport bei erhöhter Gasgeschwindigkeit gesteigert werden. Die vorrangige Chlor-Quelle 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 kann bei Einsatz eines calciumhaltigen Additivs beobachtet werden.

7 Diskussion und Fazit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung der Abhängigkeiten der Chlorfreisetzung durch die Sulfatierungsreaktion und die mögliche Einflussnahme darauf durch Additivmaterialien. Hierzu werden unter anderem im Detail Untersuchungen zur Chloranlieferung, der Chlorfreisetzung durch Sulfatierung und dem abschließenden Korrosionsprozess im Labormaßstab sowie an realen Anlagen durchgeführt. Insbesondere wird die Auswirkung von Reaktionszusätzen auf die oben beschriebenen Parameter untersucht. Hierbei hat die Versuchsdurchführung im Labormaßstab den Vorteil, dass Prozessparameter wie beispielsweise die Temperatur, die Gaszusammensetzung, sowie die Präparation festgelegter Probenkonfigurationen mittels Hinzunahme definierter Reaktionszusätze konkret gewählt und eingestellt werden können. Während in der Praxis der Müllverbrennung die Parameter Gaszusammensetzung und Partikelzusammensetzung erheblichen Schwankungen unterliegen, können diese im Labormaßstab annähernd konstant gewählt werden. Dabei muss folglich berücksichtigt werden, dass sich Versuchsergebnisse - wie beispielsweise gemessene Korrosionsraten - nicht eins zu eins auf die in realen Anlagen sehr komplexen Prozesse übertragen lassen. Grund hierfür sind vor allem die sehr langen Zeiten in der realen Anlage. Vergleiche mit Proben aus der Anlage lassen jedoch eine Skalierung der Laborergebnisse zu. In den Laborversuchen werden Experimente mit einer Dauer von mehreren Stunden durchgeführt. Im Vergleich zu Einsatzzeiten des Materials in der Praxis handelt es sich damit um Kurzzeit-Experimente. Aus diesen Zeiträumen erhaltene Korrosionsraten können somit nicht unmittelbar auf lange Reaktionszeiten extrapoliert werden. Die Korrosionsraten verhalten sich höchstwahrscheinlich nicht konstant über derart lange Zeiträume. Ein direkter Rückschluss auf die Einsatzzeiten des Materials in der Praxis kann daher nicht erfolgen. In der Realität haben die Überhitzerrohre abhängig von den unterschiedlichen Anlagenparametern einen weiten Bereich von Einsatzzeiten von zum Teil nur einem bis hin zu zehn Jahren.

Bei der Hochtemperaturkorrosion handelt es sich um einen höchst komplexen Prozess, welcher von einer Vielzahl von Parametern abhängt. Bereits Messungen im Labormaßstab zeigen, dass eine Veränderung der Temperatur oder eine veränderte Zusammensetzung der Reaktionszusätze einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten des Stahls zeigen. Hierzu liefert die vorliegende Arbeit wichtige Ergebnisse zu Mechanismen, Abhängigkeiten und Einflussnahme auf die Sulfatierungsreaktion und den damit verbundenen Korrosionsangriff durch Chlorfreisetzung.

Die Ergebnisse von Laborexperimenten, Ablagerungsanalysen und Partikelproben aus der Anlage zeigen übereinstimmend, dass die Sulfatierung eine langsame Reaktion ist, die bei Partikeln mit einer Größe im Mikrometerbereich unter SO_2 innerhalb von Stunden abläuft. Das Zeitfenster ist dabei sehr ungünstig, da die Reaktion zu langsam ist, um innerhalb der Flugzeit abzulaufen, aber schnell genug, um abgeschlossen zu sein, bevor die Reinigungszyklen der Anlage den Großteil der abgelagerten Partikel entfernen können. So kommt es in den Ablagerungen zu einer Sulfatierungsreaktion, welche zu einer lokalen Freisetzung von Chlor in unmittelbarer Nähe des Stahls führt, was der Grund für den starken Korrosionsangriff ist.

An diesem Punkt können Additive eingesetzt werden, um die Menge des freigesetzten Chlors zu reduzieren. Durch den Einsatz von calciumhaltigen Additiven, die mit SO_2 aus dem Rauchgas reagieren, kann der Grad der Sulfatierung reduziert werden. Dies gilt für die Laborexperimente und

ist auch in den Ablagerungen der Anlage zu sehen, in welchen nach dem Einsatz des Additivs noch unreagierte Chloride zu finden sind. Auch bei den Partikeln, die während Betrieb aus der Anlage gesammelt worden sind, ist ein geringerer Sulfatierungsgrad bei Additiveinsatz zu erkennen. In diesem Fall kann ein weiterer wichtiger Effekt durch die Additivdosierung festgestellt werden. Durch den Einsatz des Additivs kann man eine Verschiebung von den Partikeln in der Feinfraktion zu gröberen Partikeln feststellen. Durch die beobachtete Einbindung von Chlor in große Partikel ergibt sich weniger Chlor für die Bildung der kleinen Partikelfraktion. Die Partikelgröße korreliert in der Sulfatierungsreaktion wesentlich mit der Freisetzungskinetik des Chlors, diese gröberen Partikel weisen eine geringere Sulfatierungsgeschwindigkeit auf. Das in groben Partikeln eingebunden Chlor wird langsamer freigesetzt. Damit besteht die Möglichkeit, dieses Chlor durch vorzeitiges Abreinigen vom Stahlwerkstoff zu entfernen. Ein weiterer positiver Effekt der Chloreinbindung in große Partikel könnte in einer reduzierten Anhaftung dieser am Stahl liegen. Zwar beobachtet man aus dem Vergleich der abgeschiedenen Partikelgrößenverteilung und Gesamtpartikelfracht, dass die vor Endüberhitzer detektierten groben Partikel nach EÜ wesentlich reduziert sind. Es folgt somit eine (temporäre) Deposition dieser an den dazwischenliegenden Rohrpaketen. Offensichtlich gelingt jedoch eine einfachere Abreinigung dieses deponierten Materials mit den Reinigungszyklen. Aus Anlagenbeobachtungen ergibt sich eine reduzierte Belagsbildung beim Einsatz des Additivs. Die reduzierte Freisetzungskinetik aus den groben Partikeln führt somit zu einer geringeren Freisetzung von Chlor durch Sulfatierung.

Dies stützt sich auch auf Ergebnisse der Laborexperimente. Die Partikelgröße und die damit verbundenen unterschiedlichen Zeiten der Chlorfreisetzung tragen also wesentlich zur freigesetzten Gesamtchlormenge bei, was durch die Anwendung der kinetischen Berechnungen auf die aus den Depositionsmessungen erhaltene Partikelgrößenverteilung gezeigt wurde. Diese Berechnungen stimmen auch gut mit Analysen von Ablagerungsproben aus der Anlage überein, die einen geringeren Sulfatierungsgrad im Falle der Anwendung des Additivs zeigen.

So kann ein Additiv auf Calciumbasis die Menge des freigesetzten Chlors verringern, was sich günstig auf das Korrosionspotenzial auswirkt. Durch anderer Inhaltsstoffe wie Tonminerale können weitere Effekte beobachtet werden. Diese können durch eine Reaktion mit den Kationen Na^+ und K^+ die Bildung von Alkalichloriden in Ablagerungen verhindern sowie die Schmelzpunkte in Ablagerungen beeinflussen. Das könnte den Effekt erklären, dass sowohl in den Ablagerungen als auch in den aus der Anlage gesammelten Partikeln bei Zugabe von Additiven eine geringere Menge an Alkalien nachgewiesen werden kann. Möglicherweise werden aufgrund dieses Einflusses auf die Partikelchemie bedingt durch Additivdosierung geringere Mengen an Ablagerungen in den Anlagen beobachtet. Auch lassen sich die Ablagerungen offensichtlich leichter entfernen, da sie eine lockerere Konsistenz und geringere Versinterung aufweisen, wie die morphologischen REM-Aufnahmen der Partikel mit Additivzugabe zeigen. Im Hinblick auf den fortschreitenden Sulfatierungsprozess im abgeschiedenen Material ist eine regelmäßige und effektive Reinigung des deponierten Materials von entscheidender Bedeutung. Eine reduzierte Freisetzung von Chlor ist positiv im Sinne einer geringeren Korrosivität zu bewerten. Durch den Einsatz von Additiven wird eine langsamere Freisetzung von Chlor aus den gebildeten groben Partikeln bewirkt, was eine vorherige Abreinigung durch die Reinigungszyklen ermöglicht.

Korrosion tritt überall dort auf, wo metallische Werkstoffe zum Einsatz kommen. Die hohen Temperaturen oder aggressive Gasatmosphären beeinflussen die Geschwindigkeit, das heißt die Korrosionsrate, stark. Für die Industrie stellt der Werkstoffverlust durch Korrosion erhebliche Kosten dar. Dabei gibt es durchaus die Möglichkeit einer Auswahl von Stahlwerkstoffen, die bei den im Kraftwerksbetrieb herrschenden Bedingungen eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Zum einen soll der eingesetzte Werkstoff eine möglichst lange Einsatzdauer haben, zum anderen muss die Auswahl des Stahls wirtschaftlich sinnvoll bleiben. Als dritter Einflussfaktor muss dieser den verfahrenstechnischen Anforderungen genügen und gut zu verarbeiten sein. In der Müllverbrennung fällt daher oftmals die Wahl auf niedrig legierte Stähle, wie z. B. den Stahl mit der Bezeichnung 15 Mo3 und der Werkstoffnummer 1.5415. Dieser lässt sich gut im Einsatz als Überhitzerrohr verarbeiten und genügt Temperaturen bis 530°C. Allerdings ist er aufgrund des geringen Legierungszusatzes einem erhöhten Korrosionsangriff ausgesetzt. Der Einsatz von höher chrom- und nickellegierten austenitischen Stählen könnte der Korrosionsproblematik Abhilfe schaffen. Beispielsweise der Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4877 mit einem Chromanteil von 26 bis 28 % und einem Nickelanteil von 31 bis 33 % zeigt in Untersuchungen von Nielsen et al. lediglich ein Zehntel der Korrosionsrate eines vergleichsweisen niedriglegierten Stahls. Im praktischen Einsatz scheinen Nickelbasislegierungen mit einem gewissen Anteil an Molybdän gegenüber einer chlorhaltigen Umgebung am resistentesten zu sein (Nielsen et al. 2000). Ein möglicher Schutz gegen einen erhöhten Korrosionsangriff stellt somit zum einen die Wahl des Ausgangsmaterials dar. Außerdem gibt es Versuche zum Aufbringen von Schutzschichten. Hierbei sollen aufgebrachte Schichten aus hochlegierten Elementen sowie Schichten aus Keramiken den Ausgangsstahl vor einem Korrosionsangriff schützen. In der Praxis zeigte sich jedoch oftmals nur ein geringes Hinauszögern des Korrosionsprozesses. Man beobachtete ein rasches Unterwandern der Schutzschichten. Gegen einen erosiven Angriff und zur Verringerung der Belagsbildung werden zum Teil auch Schutzschalen aus höher legiertem Stahl, meist an die erste Rohrreihe, angebracht. Ein weitverbreitetes Verfahren ist außerdem das *cladding,* ein Auftragschweißen von meist Inconel-Legierungen.

Stellt jedoch ein Wechsel des Stahlmaterials aus baulichen -, anlagentechnischen - oder Kostengründen keine Option dar, so kann durch verfahrenstechnische Maßnahmen Einfluss genommen werden. Wie bereits erwähnt, ist die Temperatur eine starke Stellschraube, an welcher jedoch gleichzeitig nur bedingt gedreht werden kann. Ein anderer Ansatzpunkt ist deshalb die Eindämmung der hauptursachlichen lokalen Chlorfreisetzung unmittelbar am Stahlwerkstoff. Hierfür muss entweder die antransportierte Chlorfracht reduziert werden oder zumindest die Freisetzung des Chlors aus dem antransportierten Material verringert werden. Dieser Mechanismus hängt von verschiedenen Einflussgrößen ab. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass auf diese Prozesse durch einen gezielten Einsatz von Additivmaterialen eingewirkt werden kann. Durch eine Reduktion der Chloridanlieferung und eine verringerte Freisetzungsgeschwindigkeit ist eine Reduktion des Korrosionsangriffs zu erreichen.

8 Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit konnte ein vertiefter Einblick in den Prozess der chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion - wie sie beispielsweise in Müllverbrennungsanlagen auftritt - gewonnen werden. Die Ergebnisse der Arbeit zeigen die Komplexität dieses Themengebietes auf. Mit Hilfe der am Lehrstuhl für Experimentalphysik 1 der Universität Augsburg erstellten Laboraufbauten konnten u. a. Rauchgasatmosphären und Reaktionstemperaturen simuliert werden. Auf diese Weise wurden Experimente mit einem hohen Bezug zu in der Praxis beobachteten Korrosionsmechanismen erstellt. In regelmäßigem Austausch mit den Partnern aus den Anlagen wurde der Versuchsaufbau modifiziert und angepasst, um möglichst vergleichbare Bedingungen zu schaffen. Die Laborexperimente liefern die Abhängigkeiten der Sulfatierungskinetik. Außerdem konnte der Einfluss von unterschiedlichen Reaktionszusätze auf die Sulfatierungsreaktion als wesentlicher Parameter für die Hochtemperaturkorrosion untersucht werden.

In Partikelanalysen und Belagsbeprobungen in der realen Anlage konnte der Bezug zu den Laborexperimenten hergestellt werden. Hierbei konnten vor allem Einflüsse auf die Sulfatierungsreaktion gewonnen werden. Die Korrosion in den Kraftwerken ist ein komplexer und langwieriger Prozess. Aus diesem Grund benötigt eine verlässliche Aussage zu Korrosionsraten die Betrachtung der Anlagen über mehrere Jahre. Insbesondere für die Anlagen mit Additiveinsatz muss dies auf einer längeren Zeitachse bewertet werden.

Die Laborexperimente zeigen, dass kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen freigesetzter Chlormenge zu resultierender Korrosion besteht. Offensichtlich kommt es hierbei auf die Geschwindigkeit der Freisetzung und vor allem die freigesetzte Chlorspezies als HCl oder Cl_2 an. Der Nachweis von Cl_2 bzw. die Unterscheidung zu HCl wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Diese ist nach wie vor nur schwer möglich. Eine Aussage über die Anteile an HCl und/oder Cl_2 als Produkt aus der Sulfatierungsreaktion ist daher nicht genau zu bestimmen. Aus diesem Grund erfolgen zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit weitere Laborexperimente im Rahmen einer Masterarbeit, welche die Fragestellung einer Korrosion unter definierten Gehalten von Cl_2 bzw. HCl klären sollen. Anstatt von einer bekannten Chlorkonzentration auf eine zu erwartende Abzehrung zu schließen, soll anhand von Laborexperimenten bei definierten Gasgehalten an Chlor (als HCl oder Cl_2) die resultierende Abzehrung ermittelt werden. Auf diese Weise kann im Umkehrschluss bei gegebenen Abzehrungen der dafür verantwortliche Chlorgehalt geschlussfolgert werden. Die letzten Ergebnisse vor Fertigstellung dieser Arbeit zeigen jedoch, dass in einer Gasatmosphäre aus N_2, O_2, zum Teil mit und ohne Wasserdampf und außerdem Chlorgehalten von 0,1 Vol.-% bis sogar 1 Vol.-% lediglich Abzehrungswerte ermittelt werden können, die geringer liegen, als die durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels Sulfatierung von Chloriden erzeugten Korrosionsraten. Diese Ergebnisse bestätigen wiederum die hohe Korrosivität des lokal am Stahl freigesetzten Chlors und lassen eine wesentliche Erhöhung des lokalen Chlorpartialdrucks durch Sulfatierungsreaktion vermuten.

Was bislang nicht gelang, ist der Nachweis von Cl_2 in der Gasatmosphäre einer Anlage. Viele Punkte sprechen jedoch für ein Vorhandensein dieser Spezies. An dieser Stelle können ausgehend von den entwickelten Methoden weitere Nachweisversuche unternommen werden. Im Rahmen einer laufenden Masterarbeit in der Arbeitsgruppe soll untersucht werden, inwieweit ein Cl_2-Nachweis im Gas überhaupt noch möglich ist, sobald zu einem eingeleiteten Cl_2-Gasstrom weitere Reaktionsgase, wie gasförmiges H_2O oder auch SO_2, bei unterschiedlichen Gastemperaturen hinzugegeben werden.

Im Rahmen der Arbeit wurden die erarbeiteten Modell-Parameter und deren Zusammenhänge in einer umfangreichen Exceltabelle zusammengetragen. Diese erlaubt eine Vorhersage eines zu erwartenden Korrosionsangriffs auf der Basis von verschiedenen bekannten Eingangsparameter. Dies soll Anlagenbetreibern und Anlagenbauern als Möglichkeit für eine Abschätzung der zu erwartenden Korrosion bei einer Veränderung gewisser Faktoren bieten.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Allen voran gilt der Dank Herrn Prof. Dr. Ferdinand Haider, der die Betreuung dieser Promotion übernommen hat. Die zahlreichen Diskussionen der gewonnenen Daten und Auswertungen, sowie Ideen für weitere Experimente, Anlagenmessungen und Modellierungsansätze trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Des Weiteren gilt der Dank Herrn Prof. Dr. Daniel Vollprecht, der sich freundlicherweise bereit erklärt hat, die Zweitkorrektur dieser Arbeit zu übernehmen.

Ein weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern des Lehrstuhls sowie meinen Kollegen und Kolleginnen, die mich bei Fragen oder Problemstellungen sehr unterstützt haben.

Außerdem möchte ich mich bei den Projektpartnern der Forschungsinstitute bifa und IUTA, den Partnern aus der Industrie und den Betreibern der Kraftwerke für die kollektive Zusammenarbeit bedanken. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Joep Biermann, MinPlus, und Herrn Dr. Ragnar Warnecke, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt und Hermann Nordsieck, bifa.

In besonderer Weise danke ich meiner Frau Katharina und unseren Kindern für den moralischen Beistand. Ein weiterer Dank gilt auch meinen Eltern und Geschwistern für Ihre tatkräftige Unterstützung.

Der Förderung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags im Rahmen des IGF Vorhabens 21352N gilt ein besonderer Dank.

Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Literaturverzeichnis

Alonso-Herranz, Elisa. 2011. “Short-Term Measurement of High-Temperature Chlorine-Induced Corrosion and Agglomeration during Biomass and Waste Combustion.” *Dissertation, TU München*.

Bale, C W et al. 2016. “FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016.” *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 54: 35–53.

Barin, Ihsan. 1995. *Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition*. VCH Verlagsgesellschaft mbH.

Bender, R., and M. Schütze. 2003. “The Role of Alloying Elements in Commercial Alloys for Corrosion Resistance in Oxidizing-Chloridizing Atmospheres. Part I: Literature Evaluation and Thermodynamic Calculations on Phase Stabilities.” *Materials and Corrosion* 54: 567–86. http://doi.wiley.com/10.1002/maco.200303673.

Benker, B, J Harpeng, and R Warnecke. 2005. “Deposition Und Permeation.” *VDI Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, 04-VDI-WF-05-*.

Biermann, J., and S. Mani. 2022. “Control of Acidic and Low-Melting Compounds in Waste Incineration Plants by Clay-Calcium Additives.” *Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz*.

Billen, P, J Van Caneghem, and C Vandecasteele. 2014. “Predicting Melt Formation and Agglomeration in Fluidized Bed Combustors by Equilibrium Calculations.” *Waste and Biomass Valorization* 5(5): 879–92.

Boonsongsup, L., K. Iisa, and W. J. Frederick. 1997. “Kinetics of the Sulfation of NaCl at Combustion Conditions.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36(10): 4212–16.

Brown, M. H., W. B. DeLong, and J. R. Auld. 1947. “Corrosion by Chlorine and by Hydrogen Chloride at High Temperatures.” *Industrial & Engineering Chemistry* 39(7): 839–44. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50451a008.

Chen, Juan et al. 2011. “Mechanisms for Calcination and Sulfation of Limestone during Oxy-Fuel Combustion.” In *2nd Oxyfuel Combustion Conference*.

Clery, Diarmaid S., Patrick E. Mason, Christopher M. Rayner, and Jenny M. Jones. 2017. “The Effects of an Additive on the Release of Potassium in Biomass Combustion.” *Fuel* 214(2018): 647–55. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.040.

Courtemanche, Bonnie, and Yiannis A Levendis. 1998. “Control of the HCl Emissions from the Combustion of PVC by In-Furnace Injection of Calcium-Magnesium-Based Sorbents.” *Environmental Engineering Science* 15(2).

Daoudi, M, and J. K. Walters. 1991. “A Thermogravimetric Study of the Reaction of Hydrogen Chloride Gas with Calcined Limestone: Determination of Kinetic Parameters.” *The Chemical Engineering Journal* 47(1): 1–9.

Deuerling, Christian Frank. 2009. “Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer.” *Dissertation, Universität Rostock*.

Dunn, Joseph P., Harvey G. Stenger, and Israel E. Wachs. 1999. “Oxidation of SO2 over Supported Metal Oxide Catalysts.” *Journal of Catalysis* 181(2): 233–43.

Ekvall, Thomas, Klas Andersson, Tomas Leffler, and Magnus Berg. 2017. “K-Cl-S Chemistry in Air and Oxy-Combustion Atmospheres.” *Proceedings of the Combustion Institute* 36(3): 4011–18.

Farago, Zoltan. “Brennstoffverbrennung.” *DLR – Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Raumfahrtantriebe Fachhochschule Esslingen, Fachbereich VU – Versorgungstechnik und Umwelttechnik Feuerungstechnik und Wärmewirtschaft*: http://www.farago.info/job/Verbrennungen/DritteVerbrennung.pdf.

Fielder, W.L, C.A Stearns, and F.J Kohl. 1984. “Reactions of NaCl with Gaseous SO3, SO2, and O2.” *Journal of the Electrochemical Society* 131(10): 2414–17. http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=TRD&recid=N8329358AH.

Fritsch, E., J. Gerlach, and F. Pawlek. 1966. “Zur Kinetik Der Reaktion zwischen reinem und Fe2O3-haltigem NaCl oder CaCl2 mit einer Gasphase aus SO2, O2 und SO3.” *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry* 344(5–6): 248–62.

Fruehan, R. J. 1972. “The Rate of Chlorination of Metals and Oxides: Part I. Fe, Ni, and Sn in Chlorine.” *Metallurgical Transactions* 3(10): 2585–92. http://link.springer.com/10.1007/BF02644233.

Fuller, Edward N, Paul D Schettler, and J Calvin Giddings. 1966. “A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients.” *Industrial and Engineering Chemistry* 58 No. 5.

GKS Schweinfurt. 2022. “Homepage Des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt GmbH.” https://www.gks-sw.de/index.php/de/technische-anlagen/muellteil.htmltle.

Glarborg, Peter, and Paul Marshall. 2005. “Mechanism and Modeling of the Formation of Gaseous Alkali Sulfates.” *Combustion and Flame* 141(1–2): 22–39.

Grabke, H. J., E. Reese, and M. Spiegel. 1995. “The Effects of Chlorides, Hydrogen Chloride, and Sulfur Dioxide in the Oxidation of Steels below Deposits.” *Corrosion Science* 37(7): 1023–43.

Haider, F., D. Ott, S. Pentz, and R. Warnecke. 2017. *Abschlusspräsentation Projekt VOKos - Transport Und Reaktion in Überhitzerbelägen*.

Harpeng, J., and R. Warnecke. 2006. “Analyse von Belägen Für Verfahrenstechnische Und Konstruktive Aussagen.” *VDI-Seminar 430506, Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen*.

Henriksson, Marianne, and Björn Warnqvist. 1979. “Kinetics of Formation of HCI(g) by the Reaction between NaCI(s) and SO2, O2, and H2O(G).” *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 18(2): 249–54.

Hoffmeister, J., B. Birnstengel, A. Häusler, and M. Faulstich. 2020. “Perspektiven Der Thermischen Abfallbehandlung - Roadmap 2040.” *Prognos AG, ITAD-Interessengemeinschaft der thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland e.V.*

Horn, S., F. Haider, B. Waldmann, and R. Warnecke. 2007. “Transport Der Schadstoffe Zur Korrosionsfront- Modell Für Die Korrosion Im Bereich 300 ° C Bis 500 °.” *VDI-Korrosions-Tagung, Frankfurt am Main*.

ICA ChemieAG. “ICA 5000/8000 Additiv Gegen Hochtemperatur-Chlor-Korrosion Und Flugschenanpackungen in Müllverbrennungsanlagen.” http://ica-chemie.at/ICA 5000, 8000 Prospekt.htm.

Iisa, K., Y. Lu, and K. Salmenoja. 1999. “Sulfation of Potassium Chloride at Combustion Conditions.” *Energy and Fuels* 13(6): 1184–90.

Kassman, Håkan, Linda Bäfver, and Lars Erik Åmand. 2010. “The Importance of SO2 and SO3 for Sulphation of Gaseous KCl - An Experimental Investigation in a Biomass Fired CFB Boiler.” *Combustion and Flame* 157(9): 1649–57.

Kroh, M. 2021. “Sulfatierungskinetik Und Morphologie von In-Situ Hergestellten NaCl-Partikeln.” *Bachelorarbeit im Fach Materialwissenschaften, Universität Augsburg*.

Krupkov, G. 2022. “Hochtemperatur-Chlor-Korrosion - Entwicklung Einer Methode Zur Erzeugung Und Dem Quantitativen Cl2 -Nachweis.” *Bachelorarbeit im Fach Materialwissenschaften, Universität Augsburg*.

Levendis, Yiannis A, Wenqi Zhu, Donald L Wise, and Girard A. Simons. 1993. “Effectiveness of Calcium Magnesium Acetate as an SOX Sorbent in Coal Combustion.” *AIChE Journal* 39(5): 761–73.

Li, Lianming et al. 2012. “Study on the Deposits Derived from a Biomass Circulating Fluidized-Bed Boiler.” *Energy and Fuels* 26(9): 6008–14.

Van Lith, S.C. et al. 2009. “Lab-Scale Investigation of Deposit-Induced Chlorine Corrosion of Superheater Materials under Simulated Biomass-Firing Conditions. Part 1: Exposure at 560°C.” *Energy and Fuels* 23(7): 3457–68.

Maisch, Simone. 2011. “Identifikation und Quantifizierung von Korrosionsrelevanten Parametern in Müllverbrennungsanlagen mittels Charakterisierung der deponierten Partikel und elektrochemischer Online-Messung.” *Dissertation, Universität Augsburg*: https://opus.bibliothek.uni-augsburg.de/opus4/frontdoor/index/index/docId/1617.

Matsuda, H. et al. 2005. “Kinetics of HCl Emission from Inorganic Chlorides in Simulated Municipal Wastes Incineration Conditions.” *Chemical Engineering Science* 60(2): 545–52.

Mayer, P., H. J. Westwood, and A. V. Manolescu. 1980. “Corrosion Related Problems in Fossil Fired Boilers.” *Journal of Materials for Energy Systems* 2(1): 55–64.

Müller, Michael. 2008. “Freisetzung Und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in Kohlebefeuerten Kombikraftwerken.” *Habilitationsschrift, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie&Umwelt* 34.

Nielsen, Hanne Philbert, Flemming Jappe Frandsen, and Kim Dam-Johansen. 1999. “Lab-Scale Investigations of High-Temperature Corrosion Phenomena in Straw-Fired Boilers.” *Energy and Fuels* 13(6): 1114–21.

Nielsen, Hanne Philbert, Flemming Jappe Frandsen, Kim Dam-Johansen, and L. L. Baxter. 2000. “Implications of Chlorine-Associated Corrosion on the Operation of Biomass-Fired Boilers.” *Progress in Energy and Combustion Science* 26(3): 283–98.

Niu, Yanqing et al. 2014. “Investigations on Biomass Slagging in Utility Boiler: Criterion Numbers and Slagging Growth Mechanisms.” *Fuel Processing Technology* 128: 499–508. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.038.

Niu, Yanqing, Houzhang Tan, and Shi’En Hui. 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. http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.003.

Nordsieck, Hermann., Stefan. Langer, Volker. Müller, and Ragnar. Warnecke. 2009. “ChlorOut Und Temperaturmessungen Am Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt.” *VDI-Feuerung/Kessel-Tagung* 11-VDI-WF-. https://www.gks-sw.de/images/pdf2009/11_005009_nordsieck.pdf.

Ott, Daniel. 2017. “Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen - Die Kinetik der Chlorfreisetzung als bestimmender Faktor.” *Dissertation, Universität Augsburg*.

Over, Herbert, and Reinhard Schomäcker. 2013. “What Makes a Good Catalyst for the Deacon Process?” *ACS Catalysis* 3(5): 1034–46.

PASCO. 2021. “Chloride ISE Probe-Manual PS-3519.”

Punjak, W. A., and F. Shadman. 1988. “Aluminosilicate Sorbents for Control of Alkali Vapors during Coal Combustion and Gasification.” *Energy and Fuels* 2(5): 702–8.

Punjak, W A, M Uberoi, and F Shadman. 1989. “High-temperature Adsorption of Alkali Vapors on Solid Sorbents.” *AIChE Journal* 35(7): 1186–94.

Reimer, L. 1998. *Scanning Electron Microscopy*. Springer.

Scandrett, L, and R Clift. 1984. “Thermodynamics of Alkali Removal from Coal-Derived Gases.” *Journal of the Institut of Energy* 57(433): 391–97.

Schroer, C., and J. Konys. 2002. “Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen - Ergebnisse Und Bewertung Einer Literaturrecherche.” (Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6695)

Sengeløv, Louise With et al. 2013. “Sulfation of Condensed Potassium Chloride by SO2.” *Energy and Fuels* 27(6): 3283–89.

Shemwell, Brooke, Yiannis A Levendis, and Girard A Simons. 2001. “Laboratory Study on the High-Temperature Capture of HCl Gas by Dry-Injection of Calcium-Based Sorbents.” In *Chemosphere*, , 785–96.

Spiegel, M., and H. J. Grabke. 1996. “High Temperature Corrosion of High Alloy Steels in Simulated Waste Incineration Environments.” *Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion* 47(4): 179–89.

Steciak, J, Y A Levendis, and D L Wise. 1995. “Effectiveness of Calcium Magnesium Acetate as Dual SO2 -NOx Emission Control Agent.” *AIChE Journal* 41(3): 712–22.

Steffin, C. 1998. “Freisetzung Und Einbindung von Alkalien Bei Der Verbrennung Und Vergasung von Kohle Unter Druck.” *Dissertation, Universität-Gesamthochschule Essen*: Shaker Verlag.

Stephan, R. A. 2019. “Minderung Der Hochtemperatur-Chlorkorrosion Durch Den Einsatz von Additiven.” *Dissertation, TU München*.

Thy, P, C E Lesher, and B M Jenkins. 2000. “Experimental Determination of High-Temperature Elemental Losses from Biomass Slag.” *Fuel* 79(6): 693–700.

ThyssenKrupp Materials International. 2008. *Stahlbezeichnung 16Mo3 Bzw. 1.5415*.

Tran, Khanh Quang, Kristiina Iisa, Britt Marie Steenari, and Oliver Lindqvist. 2005. “A Kinetic Study of Gaseous Alkali Capture by Kaolin in the Fixed Bed Reactor Equipped with an Alkali Detector.” *Fuel* 84(2–3): 169–75.

Waldmann, Barbara. 2007. “Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: Elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung.” *Dissertation, Universität Augsburg*.

Wang, Guoliang et al. 2019. “Potassium Capture by Coal Fly Ash: K2CO3, KCl and K2SO4.” *Fuel Processing Technology* 194.

Wang, Liang et al. 2012. “A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications.” *Energy Procedia* 20: 20–29.

Wang, Xuebin et al. 2012. “Mechanism Research on the Development of Ash Deposits on the Heating Surface of Biomass Furnaces.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51(39): 12984–92. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie302009m.

Warnecke, Ragnar. 2014. “Fünfzig Jahre Und Kein Bisschen Weise- Korrosion Und Verfahrenstechnik in Thermischen Abfallbehandlungsanlagen.” In *Thomé-Kozmiensky, K. (Hrsg.): Berliner Abfallwirtschafts- Und Energiekonferenz*, Neuruppin: TK-Verlag, 441–57.

Warnecke, Ragnar et al. 2018. “VOKos - Effizienzsteigerung Durch Verfahrenstechnisch Optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen Mit Heterogenen Festbrennstoffen.” In *Energie Aus Abfall Band 15*, TK-Verlag, 373–400.

Xiong, Shaojun et al. 2008. “Slagging Characteristics during Combustion of Corn Stovers with and without Kaolin and Calcite.” *Energy and Fuels* 22(2): 3465–70. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef700718j.

Yang, Xin et al. 2019. “Prediction of Particle Sticking Efficiency for Fly Ash Deposition at High Temperatures.” *Proceedings of the Combustion Institute* 37(3): 2995–3003. https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.038.

Zhao, Liming. 2011. “The Effectiveness of Magnesium Oxide-Based Additives in Mitigating Fouling Problems in Kraft Recovery Boilers.” *MasterThesis University or Toronto, Canada*.