

gefördert durch



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

**Institut für angewandte Bau- und  
Reststoff-Forschung (IBR), Bruchsal**

**Steigerung der Energieeffizienz in Heizkraftwerken  
durch eine optimierte Wärmeausnutzung  
im Abhitzeessel**

**Abschlussbericht  
gefördert unter dem Az: 26675 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

**Dr.-Ing. Jürgen Reichelt**



**Dr. Gudrun Pfrang-Stotz  
Dr. Britta Bergfeldt  
Prof. Dr.-Ing. Helmut Seifert**



**Dipl.-Ing. Peter Knapp**



**Bruchsal, 15.10.2012**

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>26675</b>	Referat	<b>21</b>	Fördersumme	<b>211.400 €</b>
----	--------------	---------	-----------	-------------	------------------

**Antragstitel**

**Steigerung der Energieeffizienz in Heizkraftwerken durch eine optimierte Wärmeausnutzung im Abhitzeessel**

**Stichworte**

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>3,5 Jahre</b>	<b>02.12.2008</b>	<b>31.05.2012</b>	<b>2</b>
Zwischenberichte	<b>2009 / 2010</b>		

**Bewilligungsempfänger**

**Institut für angewandte Bau- und Reststoff-Forschung (IBR)**  
**Obergrombacher Str. 29**  
**76646 Bruchsal**

Tel **07257 924 555**Fax **07257 924 556**Projektleitung  
**Dr.-Ing. Jürgen Reichelt**Bearbeiter  
**Dr.-Ing. Jürgen Reichelt****Kooperationspartner**

**Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**  
**Institut für Technische Chemie (ITC)**  
**Hermann-von-Helmholtz-Platz**  
**76344 Eggenstein-Leopoldshafen**  
**MVV O & M GmbH**  
**Friesenheimer Insel**  
**68169 Mannheim**

**Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Vor dem Hintergrund einer optimalen Energieausnutzung in Heizkraftwerken stellt die Bildung von schlecht abzureinigenden Belägen und die verstärkte Bildung von voluminösen Wechten auf den Wärmetauscherflächen ein erhebliches Problem für die Betreiber von Heizkraftwerken dar.

Gegenstand und Ziel des Projektes ist die Steigerung der Energieeffizienz von Heizkraftwerken (z.B. MHKW, BM(H)KW, EBS-Heizkraftwerke) durch die Verbesserung der Wärmeausnutzung in Abhitzeesseln durch eine Reduktion der Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen. Die durchzuführenden Versuche sollen die Grundlage für verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen darstellen, mit denen es möglich ist, eine bessere Wärmeübertragung auf die Wärmetauscherflächen zu gewährleisten, die Energieeffizienz der Anlagen zu erhöhen und gleichzeitig Voraussetzungen zu schaffen, die Anlagen in Zukunft mit höheren Dampfparametern möglichst schadensfrei betreiben zu können und die Laufzeiten bis zu notwendigen Revisionen für die Kesselreinigungen zu verlängern und somit die Betriebskosten nachhaltig zu senken sowie durch die Einsparung fossiler Brennstoffe die CO<sub>2</sub>-Emission zu verringern.

**Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Zunächst wurden Untersuchungen an Belägen aus 4 Abhitzeesseln mit unterschiedlicher Kesselgeometrie und verschiedenen Temperaturniveaus des Müllheizkraftwerkes Mannheim durchgeführt und mineralogisch-chemische Stabilitätsbereiche und Temperaturprofile relevanter Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen in den Belägen ermittelt. Danach erfolgte die Überprüfung der Allgemeingültigkeit durch Analysen von Belägen aus 5 weiteren Kraftwerken (1 MHKW, 3 Biomasseheizkraftwerke, 1 EBS-Heizkraftwerk) sowie die Erarbeitung einer Klasseneinteilung und die Entwicklung eines Bewertungsmodells für Beläge, auf dessen Basis eine erfolgreiche Maßnahme zur Belagsreduzierung in einem bestehenden Kessel im MHKW Mannheim durchgeführt wurde. Weiterhin wurden grundsätzliche Empfehlungen zur Minimierung der Belagsbildung erarbeitet, die bereits beim Neubau eines weiteren Kessels im MHKW Mannheim umgesetzt wurden.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Mit Hilfe von systematischen mineralogischen und chemischen Untersuchungen von Belägen entlang des Rauchgasweges konnten Mechanismen der Belagsbildung bei verschiedenen Temperaturniveaus und unter Abhängigkeit der verfahrenstechnischen Parameter identifiziert werden. Dabei spielen Mineralphasen aus der Gruppe der Sulfate die größte Rolle. Das Ca-Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) wird aus dem Ofen im Rauchgas ausgetrieben und ist bei relativ hohen Temperaturen zu Beginn des Rauchgasweges relativ teigig und klebrig ausgebildet, wodurch weitere Partikel aus dem Rauchgas im Belag festgehalten werden. Andere Sulfate wie K- und Na-Sulfate sowie deren Mischungsreihen entstehen durch mineralogisch-chemische Reaktionen in den Belägen oder direkt am Rohr der Wärmetauscher. Die jeweiligen Anteile der Mineralphasen ändern sich jedoch entlang der Rauchgasrichtung in Abhängigkeit von der verfahrenstechnischen Auslegung der Kessel sehr deutlich. Je nach Entstehungsart und Mineralphase werden Härtegrad und Mächtigkeit der Beläge festgelegt.

Der Bildungsmechanismus der Beläge ist in den Biomasseheizkraftwerken und dem EBS-Heizkraftwerk prinzipiell vergleichbar, allerdings können die voluminösen Beläge in BMHKW brennstoffbedingt höhere Anteile an kaliumreichen Sulfaten sowie Silikaten/Oxiden enthalten und die Beläge aus EBS-Heizkraftwerken z.B. phosphatreicher aufgebaut sein.

Auf der Basis der mineralogischen Phasenzusammensetzung und der makroskopischen Ausbildung der Beläge wurde eine Klasseneinteilung erstellt, die in Bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeit und der Möglichkeit der Abreinigung eine Einteilung der Beläge in die Klasse 1 „sehr kritisch“ bis in die Klasse 4 „unbedenklich“ erlaubt. Entlang des Rauchgasweges werden die einzelnen Beläge den jeweiligen Klassen zugeordnet, sodass für jeden untersuchten Abhitzeessel ein Belagsprofil hinsichtlich der Belagscharakteristik erstellt werden kann. Anwendungsgebiete für das Bewertungsmodell können Optimierungsmaßnahmen an bestehenden Kesseln, die Überprüfung der Wirksamkeit umgesetzter Maßnahmen, eine Hilfe bei der Planung neuer Kessel sowie die Bestimmung der Auswirkungsgrade von unterschiedlichen Brennstoffen auf die Belagsbildung sein.

Im MK 4 des MHKW Mannheim wurde auf der Basis der Untersuchungsergebnisse eine Optimierungsmaßnahme durchgeführt und dadurch eine Reduktion der Stillstandszeiten von ca. 27% erreicht. Energetisch gesehen wurde hierbei die Verbrennung von 48.000  $\text{Nm}^3/\text{a}$  Erdgas ohne thermische Nutzung eingespart sowie ca. 42.000  $\text{m}^3/\text{a}$   $\text{CO}_2$  weniger freigesetzt. Weiterhin kann durch die vermiedenen Stillstandszeiten Abfall anstelle von fossilen Energien zur Energieerzeugung genutzt werden, was nochmals die  $\text{CO}_2$ -Emission erniedrigt. In den Tagen des zusätzlichen Betriebes werden bei Vollverstromung des Dampfes weiterhin ca. 1.300 MWh Strom erzeugt.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse wurden bisher auf folgenden Konferenzen vorgestellt und veröffentlicht:

VDI Wissensforum: Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen, Frankfurt am Main, 22. und 23. 06. 2010.

13 International Waste Management and Landfill Symposium, 3-7 October 2011, S. Margherita di Pula (Cagliari), Sardinia, Italy.

7. Fachtagung: Trockene Abgasreinigung für Feuerungsanlagen und thermische Prozesse. 10.-11. November 2011, Haus der Technik Essen.

Waste Management & Research, in press.

## **Fazit**

Durch die systematische mineralogisch-chemische Untersuchung von Belägen aus verschiedenen Abhitzeesseln aus Müllheizkraftwerken, Biomasseheizkraftwerken und EBS-Heizkraftwerken konnten die Genese der Beläge sowie die mineralogisch-chemischen Stabilitätsbereiche und Temperaturprofile relevanter Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen in den Belägen ermittelt werden, auf deren Basis eine Klasseneinteilung sowie ein Bewertungsmodell entwickelt wurden. Auf der Grundlage der spezifischen Belagsprofile können nun zukünftig für unterschiedliche Kessel spezifische Optimierungsmaßnahmen zur Belagsreduktion entwickelt und der Einfluss unterschiedlicher Brennstoffe auf die Belagsbildung überprüft werden.

# INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. <b>Zusammenfassung</b>	1
2. <b>Einleitung</b>	2
3. <b>Vorgehensweise, Probenahme und Untersuchungsmethoden</b>	6
3.1. Vorgehensweise	6
3.2. Probenahme	8
3.3. Untersuchungsmethoden	10
3.3.1. Röntgenographische Phasenanalyse	10
3.3.2. Röntgenfluoreszenzanalyse, Infrarotspektrometer, Ionenchromatograph	10
3.3.3. Element-Mapping mit Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)	11
3.3.4. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM)	12
3.3.5. Untersuchung des Schmelzverhaltens nach DIN 51730	12
4. <b>Untersuchungsergebnisse aus den Müllkesseln der MVV Umwelt GmbH</b>	13
4.1 <b>Belagsbildung im MHKW Mannheim: Müllkessel 2</b>	15
4.1.1. Probenahme	15
4.1.2. Makroskopische Beschreibung der Beläge	16
4.1.3. Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	17
4.1.4. Mineralogisches Temperaturprofil	17
4.1.5. Chemische Untersuchungsergebnisse	19
4.2 <b>Belagsbildung im MHKW Mannheim: Müllkessel 4</b>	22
4.2.1. Probenahme	22
4.2.2. Untersuchungsergebnisse 1. Probenahme	23
4.2.2.1. Makroskopische Beschreibung der Beläge	23
4.2.2.2. Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	24
4.2.2.3. Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	25
4.2.2.4. Mineralogisches Temperaturprofil	31
4.2.2.5. Chemische Untersuchungsergebnisse	32
4.2.3. Untersuchungsergebnisse 2. Probenahme	35
4.2.3.1. Makroskopische Beschreibung der Beläge	35
4.2.3.2. Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	35
4.2.3.3. Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	38
4.2.3.4. Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube	41
4.2.3.5. Mineralogisches Temperaturprofil	41
4.2.3.6. Chemische Untersuchungsergebnisse	42
4.3 <b>Belagsbildung im MHKW Mannheim: Müllkessel 5</b>	47
4.3.1. Probenahme	47
4.3.2. Untersuchungsergebnisse 1. Probenahme	48
4.3.2.1. Makroskopische Beschreibung der Beläge	48
4.3.2.2. Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	50
4.3.2.3. Mineralogisches Temperaturprofil	54
4.3.2.4. Chemische Untersuchungsergebnisse	56

	Seite	
4.3.3	Untersuchungsergebnisse 2. Probenahme	62
4.3.3.1	Makroskopische Beschreibung der Beläge	62
4.3.3.2	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	62
4.3.3.3	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube	64
4.3.3.4	Mineralogisches Temperaturprofil	65
4.3.3.5	Chemische Untersuchungsergebnisse	67
4.3.4	Vergleich 1. und 2. Probenahme	72
4.4	<b>Belagsbildung im MHKW Mannheim: Müllkessel 6</b>	73
4.4.1	Probenahme	73
4.4.2	Makroskopische Beschreibung der Beläge	74
4.4.3	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	75
4.4.4	Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	79
4.4.5	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube	80
4.4.6	Mineralogisches Temperaturprofil	82
4.4.7	Chemische Untersuchungsergebnisse	83
4.5	<b>Belagsbildung im Müllkessel der TREA Leuna GmbH</b>	87
4.5.1	Probenahme	87
4.5.2	Makroskopische Beschreibung der Beläge	88
4.5.3	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	89
4.5.4	Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	93
4.5.5	Mineralogisches Temperaturprofil	98
4.5.6	Chemische Untersuchungsergebnisse	99
5.	<b>Untersuchungsergebnisse aus Biomasseheizkraftwerken</b>	105
5.1	<b>Belagsbildung im Biomassekraftwerk Mannheim</b>	105
5.1.1	Probenahme	106
5.1.2	Makroskopische Beschreibung der Beläge	107
5.1.3	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	109
5.1.4	Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	110
5.1.5	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube	112
5.1.6	Mineralogisches Temperaturprofil	114
5.1.7	Chemische Untersuchungsergebnisse	115
5.2	<b>Belagsbildung in einem Bio- und Holzkraftwerk</b>	118
5.2.1	Probenahme	118
5.2.2	Makroskopische Beschreibung der Beläge	119
5.2.3	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	121
5.2.4	Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	123
5.2.5	Mineralogisches Temperaturprofil	128
5.2.6	Chemische Untersuchungsergebnisse	129
5.3	<b>Belagsbildung in einem Biomasseheizkraftwerk</b>	132
5.3.1	Probenahme	133
5.3.2	Makroskopische Beschreibung der Beläge	133
5.3.3	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	137
5.3.4	Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	138

	Seite	
5.3.5	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube	142
5.3.6	Mineralogisches Temperaturprofil	144
5.3.7	Chemische Untersuchungsergebnisse	145
<b>6.</b>	<b>Belagsbildung in einem EBS-Heizkraftwerk</b>	<b>148</b>
6.1	Probenahme	148
6.2	Untersuchungsergebnisse 1. Probenahme	149
6.2.1	Makroskopische Beschreibung der Beläge	149
6.2.2	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	150
6.2.3	Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	153
6.2.4	Mineralogisches Temperaturprofil	156
6.2.5	Chemische Untersuchungsergebnisse	156
6.3	Untersuchungsergebnisse 2. Probenahme	159
6.3.1	Makroskopische Beschreibung der Beläge	159
6.3.2	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge	159
6.3.3	Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse	161
6.3.4	Mineralogisches Temperaturprofil	164
6.3.5	Chemische Untersuchungsergebnisse	164
6.4	Vergleich 1. und 2. Probenahme	167
<b>7.</b>	<b>Mineralogische Charakterisierung der Rauchgaspartikel und Stäube aus dem MHKW Mannheim, Müllkessel 4</b>	<b>168</b>
7.1	Probenahme und Probenahmeverfahren	168
7.2	Makroskopische Beschreibung der Rauchgaspartikel	170
7.3	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Rauchgaspartikel	171
7.4	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube	173
7.5	Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Stäube mit der Gesamtfraktion der Rauchgaspartikel	174
<b>8.</b>	<b>Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM) zum Aufbau der Beläge</b>	<b>176</b>
8.1	Vorgehensweise	176
8.2	Untersuchungsergebnisse	177
8.2.1	MHKW Mannheim, MK 4: ECO 2.3 unten Anströmseite	177
8.2.2	MHKW Mannheim, MK 4: Trichter	182
8.2.3	MHKW Mannheim, MK 4: ECO 2.3 oben Anströmseite	183
8.2.4	MHKW Mannheim, MK 4: ECO 2.2 unten Anströmseite	186
8.2.5	MHKW Mannheim, MK 6: Überhitzer 2.1 Anströmseite	188
8.2.6	MHKW Mannheim, MK 4: ECO 2.1 unten Anströmseite	189
<b>9.</b>	<b>Element-Mapping mit Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (<math>\mu</math>-RFA)</b>	<b>191</b>
<b>10.</b>	<b>Sinterversuche im Labormaßstab</b>	<b>197</b>
10.1	Sinterversuche an Belägen aus dem MHKW Mannheim: Müllkessel 2 und 4	197
10.2	Sinterversuche an definierten Gemischen aus Anhydrit und Chloriden	199
10.3	Sinterversuche an Stäuben	201

	Seite	
11.	<b>Untersuchung des Schmelzverhaltens nach DIN 51730</b>	202
11.1	Kurzbeschreibung des Verfahrens	202
11.2	Schmelzverhalten von Salzen und Salzgemischen	203
11.3	Schmelzverhalten von Belägen aus dem MHKW Mannheim: Müllkessel 2, 4 und 5 sowie aus dem EBS-Heizkraftwerk	207
11.4	Schmelzverhalten von Stäuben aus dem MHKW Mannheim: Müllkessel 2, 4, 5 und 6 und aus der TREA Leuna	210
11.5	Vergleichende Bewertung der Untersuchungsergebnisse	213
12.	<b>Klasseneinteilung der Beläge und Bewertungsmodell</b>	214
12.1	Bewertungsbasis	215
12.2	Belagsklassifikation	215
12.3	Bewertungsmodell und Anwendungsbeispiele	217
12.3.1	MHKW Mannheim – Müllkessel 2	217
12.3.2	MHKW Mannheim – Müllkessel 4	218
12.3.3	MHKW Mannheim – Müllkessel 5	219
12.3.4	MHKW Mannheim – Müllkessel 6	220
12.3.5	MVV TREA Leuna GmbH	221
12.3.6	MVV Mannheim-BMKW	222
12.3.7	Bio- und Heizkraftwerk	223
12.3.8	EBS-Heizkraftwerk	224
13.	<b>Steigerung der Energieeffizienz von Müllkesseln der MVV Umwelt GmbH</b>	225
13.1	Umgesetzte Maßnahmen zur Belagsreduzierung im Müllkessel 4	226
13.1.1	Ausgangssituation im Müllkessel 4	226
13.1.2	Technische Umsetzung	227
13.1.3	Vergleichende Untersuchungen vor und nach den Umbaumaßnahmen	228
13.1.4	Ergebnis der durchgeführten Maßnahmen im Hinblick auf die Steigerung der Energieeffizienz und der CO <sub>2</sub> -Einsparung	232
13.2	Umgesetzte Maßnahmen zur Belagsreduzierung im Müllkessel 6	233
14.	<b>Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse</b>	235
14. 1	Beläge aus dem Müllheizkraftwerk Mannheim und der TREA Leuna	235
14. 2	Beläge aus Biomasseheizkraftwerken	236
14. 3	Beläge aus einem EBS-Heizkraftwerk	238
14. 4	Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge aus den verschiedenen Kraftwerken	238
14. 5	Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM) zum Aufbau der Beläge	242
14. 6	Element-Mapping mit Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)	244
14. 7	Sinterversuche im Labormaßstab	245
14. 8	Untersuchung des Schmelzverhaltens nach DIN 51730	245
14. 9	Klasseneinteilung der Beläge und Bewertungsmodell	246
14.10	Steigerung der Energieeffizienz von Müllkesseln der MVV Umwelt GmbH	247
15.	<b>Fazit</b>	250
16.	<b>Literaturverzeichnis</b>	252

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite	
Abb. 1	Gegenstand und Ziele des Projektes	5
Abb. 2	Arbeitsprogramm	6
Abb. 3	Systematische Untersuchungen im MHKW Mannheim	7
Abb. 4	Transfer der Versuchsergebnisse in die Praxis	8
Abb. 5	Probenahme von Belägen auf den Wärmetauscherflächen eines Müllheizkraftwerkes	9
Abb. 6	Aufbereitung einer Belagsprobe und mineralogischer Querschnitt	9
Abb. 7	Röntgendiffraktometer und Diffraktometeraufnahme einer Ablagerung	10
Abb. 8	RFA, Infrarotspektrometer und Ionenchromatograph	11
Abb. 9	Mikroröntgenfluoreszenzanalyse mit Elementmapping	11
Abb. 10	Elektronenmikroskop, SEM-Aufnahme und chemische Analyse	12
Abb. 11	Erhitzungsmikroskop mit automatischer Bildanalyse	12
Abb. 12	Der Weg des Abfalls im MHKW Mannheim	13
Abb. 13	Fließschema und Probenahmepunkte: MHKW Mannheim, MK 2	15
Abb. 14	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 2	16
Abb. 15	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: MHKW Mannheim, MK 2	18
Abb. 16	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Trichterstäube: MHKW Mannheim, MK 2	18
Abb. 17	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzerflächen und Economizern: MHKW Mannheim, MK 2	19
Abb. 18	Hauptelementverteilung in den Belägen: MHKW Mannheim, MK 2	20
Abb. 19	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: MHKW Mannheim, MK 2	21
Abb. 20	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: MHKW Mannheim, MK 2	21
Abb. 21	Fließschema und Probenahmepunkte: MHKW Mannheim, MK 4	22
Abb. 22	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	23
Abb. 23	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	25
Abb. 24	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 3: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	26
Abb. 25	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 unten Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	26
Abb. 26	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 unten Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	27
Abb. 27	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 oben Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	28
Abb. 28	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 oben Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	28
Abb. 29	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.2 unten Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	29
Abb. 30	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.2 unten Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	29



	Seite	
Abb. 31	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.2 oben Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	30
Abb. 32	Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	31
Abb. 33	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Economizerflächen: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	32
Abb. 34	Hauptelementverteilung in den Belägen: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	33
Abb. 35	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: MHKW Mannheim, MK4, 1. Probenahme	34
Abb. 36	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme	34
Abb. 37	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK4, 2. Probenahme	36
Abb. 38	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	37
Abb. 39	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	38
Abb. 40	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 unten, Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	39
Abb. 41	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 oben, Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	39
Abb. 42	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.2 unten, Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	40
Abb. 43	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.1 unten, Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	40
Abb. 44	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	41
Abb. 45	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	42
Abb. 46	Hauptelementverteilung in den Belägen der Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	43
Abb. 47	Hauptelementverteilung in den Belägen der Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	44
Abb. 48	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Beläge der Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	44
Abb. 49	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Beläge der Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	45
Abb. 50	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Beläge der Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	45
Abb. 51	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Beläge der Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme	46
Abb. 52	Fließschema und Probenahmepunkte: MHKW Mannheim, MK 5	47
Abb. 53	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	48
Abb. 54	Größere Wechten im Bereich des vorderen Rauchgaszuges (Verdampfer), obere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	49

	Seite	
Abb. 55	Fazieswechsel zwischen der An- und Abströmseite des Überhitzers: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	50
Abb. 56	Fazieswechsel zwischen der An- und Abströmseite des Economizer 1: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	50
Abb. 57	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, obere Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	51
Abb. 58	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, untere Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	52
Abb. 59	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, obere und untere Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	53
Abb. 60	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzer- und Verdampferflächen und Economizern auf der oberen und unteren Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	55
Abb. 61	Hauptelementverteilung in den Belägen der oberen Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	57
Abb. 62	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der oberen Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	57
Abb. 63	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der oberen Probenahmesebene, MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	58
Abb. 64	Hauptelementverteilung in den Belägen der unteren Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	59
Abb. 65	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der unteren Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme	60
Abb. 66	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: MK 5, untere Probenahmesebene, 1. Probenahme	60
Abb. 67	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	62
Abb. 68	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, obere Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	63
Abb. 69	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, untere Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	63
Abb. 70	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, obere und untere Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	64
Abb. 71	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	65
Abb. 72	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzer- und Verdampferflächen und Economizern auf der oberen und unteren Probenahmesebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	66

	Seite	
Abb. 73	Hauptelementverteilung in den Belägen der oberen Probenahme- ebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	68
Abb. 74	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der oberen Pro- benahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	68
Abb. 75	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der oberen Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenah- me	69
Abb. 76	Hauptelementverteilung in den Belägen der unteren Probenahme- ebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	70
Abb. 77	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der unteren Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme	70
Abb. 78	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der unteren Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probe- nahme	71
Abb. 79	Fließschema und Probenahmepunkte: MHKW Mannheim, MK 6	74
Abb. 80	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 6	75
Abb. 81	Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Ab- strömseite, obere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 6	76
Abb. 82	Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Ab- strömseite, untere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 6	77
Abb. 83	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung, obere Probe- nahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6	78
Abb. 84	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung, untere Probe- nahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6	78
Abb. 85	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, obere und untere Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mann- heim, MK 6	79
Abb. 86	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag beim Eintritt in den 5. Zug: MHKW Mannheim, MK 6	80
Abb. 87	Makroskopisches Erscheinungsbild der Stäube auf den Luken: MHKW Mannheim, MK 6	81
Abb. 88	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube auf den Lu- ken: MHKW Mannheim, MK 6	81
Abb. 89	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärme- tauscherflächen: MHKW Mannheim, MK 6	82
Abb. 90	Hauptelementverteilung in den Belägen der oberen Probenahme- ebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6	84
Abb. 91	Hauptelementverteilung in den Belägen der unteren Probenahme- ebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6	84
Abb. 92	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der oberen Pro- benahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6	85
Abb. 93	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6	85
Abb. 94	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der obern Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6	86
Abb. 95	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der unte- ren Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6	86

	Seite	
Abb. 96	MVV Umwelt: TREA Leuna	87
Abb. 97	Fließschema und Probenahmepunkte: TREA Leuna	88
Abb. 98	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: TREA Leuna	89
Abb. 99	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, obere Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	90
Abb. 100	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, untere Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	90
Abb. 101	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, obere und untere Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	91
Abb. 102	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite, obere Probenahmeebene: TREA Leuna	92
Abb. 103	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf den Luken: TREA Leuna	92
Abb. 104	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild des Staubes auf Luke 5: TREA Leuna	93
Abb. 105	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer 1 obere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna	94
Abb. 106	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer 2 obere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna	94
Abb. 107	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 1.2 obere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna	95
Abb. 108	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 1.3 Anströmseite: TREA Leuna	96
Abb. 109	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer 1 untere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna	96
Abb. 110	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer 2 untere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna	97
Abb. 111	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 1.2 untere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna	97
Abb. 112	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: TREA Leuna	98
Abb. 113	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: TREA Leuna	99
Abb. 114	Hauptelementverteilung in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	100
Abb. 115	Hauptelementverteilung in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	101
Abb. 116	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	102
Abb. 117	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	102
Abb. 118	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	103

	Seite	
Abb. 119	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna	104
Abb. 120	MVV Umwelt: Biomassekraftwerk Mannheim	105
Abb. 121	Fließschema und Probenahmepunkte: BMKW Mannheim	106
Abb. 122	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: BMKW Mannheim	107
Abb. 123	Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Abströmseite der Überhitzerflächen: BMKW Mannheim	108
Abb. 124	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: BMKW Mannheim	108
Abb. 125	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite: BMKW Mannheim	110
Abb. 126	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer II Anströmseite: BMKW Mannheim	111
Abb. 127	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer III Anströmseite: BMKW Mannheim	111
Abb. 128	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer I/2 Anströmseite: BMKW Mannheim	112
Abb. 129	Makroskopisches Erscheinungsbild der Stäube auf den Luken: BMKW Mannheim	113
Abb. 130	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube auf den Luken: BMKW Mannheim	113
Abb. 131	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: BMKW Mannheim	114
Abb. 132	Hauptelementverteilung in den Belägen: BMKW Mannheim	115
Abb. 133	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: BMKW Mannheim	116
Abb. 134	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: BMKW Mannheim	117
Abb. 135	Fließschema und Probenahmepunkte: Bio- und Holzskraftwerk	118
Abb. 136	Makroskopischer Aufbau der Beläge: Bio- und Holzskraftwerk	119
Abb. 137	Makroskopischer Aufbau der Beläge: Bio- und Holzskraftwerk	120
Abb. 138	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge zusammen mit den Rauchgastemperaturen: Bio- und Holzskraftwerk	121
Abb. 139	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: Bio- und Holzskraftwerk	122
Abb. 140	Mineralogische Phasenzusammensetzung des Staubes im Bereich des unteren ECO-Paketes und des Belags im Bereich des E-Filters: Bio- und Holzskraftwerk	123
Abb. 141	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 2.1: Bio- und Holzskraftwerk	124

	Seite	
Abb. 142	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 1.4: Bio- und Holzkraftwerk	124
Abb. 143	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag im Bereich der Umlenkung: Bio- und Holzkraftwerk	125
Abb. 144	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 3.1: Bio- und Holzkraftwerk	125
Abb. 145	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2: Bio- und Holzkraftwerk	126
Abb. 146	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 1: Bio- und Holzkraftwerk	127
Abb. 147	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag unterer ECO: Bio- und Holzkraftwerk	127
Abb. 148	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzerflächen und Economizer: Bio- und Holzkraftwerk	129
Abb. 149	Hauptelementverteilung in den Belägen: Bio- und Holzkraftwerk	130
Abb. 150	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: Bio- und Holzkraftwerk	131
Abb. 151	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: Bio- und Holzkraftwerk	131
Abb. 152	Querschnitt durch das Biomasseheizkraftwerk	132
Abb. 153	Fließschema und Probenahmepunkte: BMHKW	133
Abb. 154	Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: BMHKW	134
Abb. 155	Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Abströmseite der Überhitzerflächen: BMHKW	135
Abb. 156	Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Abströmseite der Economizer: BMHKW	136
Abb. 157	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: BMHKW	137
Abb. 158	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite: BMHKW	138
Abb. 159	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer Rohre Wand: BMHKW	139
Abb. 160	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer Abströmseite: BMHKW	140
Abb. 161	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3.1 Abströmseite: BMHKW	140
Abb. 162	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3.2 Anströmseite: BMHKW	141
Abb. 163	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3.2 Abströmseite: BMHKW	141
Abb. 164	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 2 Anströmseite: BMHKW	142
Abb. 165	Makroskopisches Erscheinungsbild der Stäube: BMHKW	143
Abb. 166	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube: BMHKW	143
Abb. 167	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: BMHKW	144
Abb. 168	Hauptelementverteilung in den Belägen: BMHKW	145

	Seite	
Abb. 169	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: BMHKW	146
Abb. 170	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: BMHKW	147
Abb. 171	Fließschema und Probenahmepunkte: EBS-Heizkraftwerk	148
Abb. 172	Makroskopischer Aufbau der Beläge: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	149
Abb. 173	Makroskopischer Aufbau der Beläge: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	150
Abb. 174	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge zusammen mit den Rauchgastemperaturen: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	151
Abb. 175	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	152
Abb. 176	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Umlaufasche, Bettasche und der Flugasche: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	153
Abb. 177	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 2: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	154
Abb. 178	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag der Tragrohre: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	155
Abb. 179	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	155
Abb. 180	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzerflächen und Economiozer: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	156
Abb. 181	Hauptelementverteilung in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	157
Abb. 182	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	158
Abb. 183	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme	158
Abb. 184	Makroskopische Aufbau der Beläge: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	159
Abb. 185	Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	160
Abb. 186	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	160
Abb. 187	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 2: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	161
Abb. 188	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag der Tragrohre: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	162
Abb. 189	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	163
Abb. 190	Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 1: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	163
Abb. 191	Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzerflächen: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	164
Abb. 192	Hauptelementverteilung in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	165
Abb. 193	Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	166
Abb. 194	Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme	166

	Seite	
Abb. 195	Probenahmepunkte und Blick in den Abhitzekeessel (Probenahme- stelle): MHKW Mannheim, MK 4	168
Abb. 196	Impaktormessung: MHKW Mannheim, MK 4	169
Abb. 197	Unterschiedliche Probemengen auf den Trennfiltern	170
Abb. 198	Material in unterschiedlichen Korngrößen auf den Trennfiltern	170
Abb. 199	Ausgebaute Filter mit Probenmaterial	171
Abb. 200	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Rauchgaspartikel während zwei Messungen A und B	172
Abb. 201	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Rauchgaspartikel in zwei Probenahmeebenen	173
Abb. 202	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube	174
Abb. 203	Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube und der Ge- samtfraktion der Rauchgaspartikel	175
Abb. 204	Vorgehensweise für die elektronenmikroskopische Untersuchung	176
Abb. 205	Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusam- mensetzung: ECO 2.3 unten Anströmseite	177
Abb. 206	Lichtmikroskopische Aufnahme: zentraler Teil des Belages, ECO 2.3. unten Anströmseite	178
Abb. 207	Lichtmikroskopische Aufnahme und SEM-Aufnahme: zentraler Teil des Belages, ECO 2.3 unten Anströmseite	178
Abb. 208	SEM-Aufnahme: zentraler Teil des Belages, ECO 2.3 unten An- strömseite	179
Abb. 209	SEM-Aufnahme: Aufbau und Bindungsform des zentralen Teils des Belages, ECO 2.3 unten Anströmseite	180
Abb. 210	Chemische Analyse: Kügelchen und Matrix, ECO 2.3 unten An- strömseite	180
Abb. 211	SEM-Aufnahme: zentraler Teil des Belages, ECO 2.3 unten An- strömseite	181
Abb. 212	Chemische Profile durch den Belag im submikroskopischen Be- reich, ECO 2.3 unten Anströmseite	181
Abb. 213	SEM-Aufnahme: Rohrseite und Rauchgasseite, ECO 2.3 unten An- strömseite	182
Abb. 214	Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusam- mensetzung: Trichter	182
Abb. 215	SEM-Aufnahme: Trichterbeläge	183
Abb. 216	Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusam- mensetzung: ECO 2.3 oben Anströmseite	183
Abb. 217	SEM-Aufnahmen: ECO 2.3 oben Anströmseite	184
Abb. 218	SEM-Aufnahmen: ECO 2.3 oben Anströmseite	185
Abb. 219	SEM-Aufnahmen: Anhydrit (CaSO <sub>4</sub> ) und silikatische Kügelchen in der Matrix ECO 2.3 oben Anströmseite	185
Abb. 220	Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusam- mensetzung: ECO 2.2 unten Anströmseite	186
Abb. 221	SEM-Aufnahmen aus 7 verschiedenen Messpunkten auf der Ober- fläche der Rauchgasseite: ECO 2.2 unten Anströmseite	187
Abb. 222	SEM-Aufnahme der dünnen rohrseitigen Schicht: ECO 2.2 unten Anströmseite	187
Abb. 223	Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusam- mensetzung: Überhitzer 2.1 Anströmseite	188



	Seite	
Abb. 224	SEM-Aufnahmen der Oberfläche des Belages und isolierter Silikat- kügelchen (Gehlenit): Überhitzer 2.1 Anströmseite	189
Abb. 225	Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusam- mensetzung: ECO 2.1 unten Anströmseite	189
Abb. 226	SEM-Aufnahme (Übersichtsaufnahme) der Belagsoberfläche: ECO 2.1 unten Anströmseite	190
Abb. 227	SEM-Aufnahmen der Matrix und eingelagerter Kügelchen: ECO 2.1 unten Anströmseite	190
Abb. 228	$\mu$ -XRF-Aufnahme (Konzentrationen in %) durch den Belag ECO 3 Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4	192
Abb. 229	$\mu$ -XRF-Aufnahme (Konzentrationen in %; Pb in $\mu\text{g/g}$ ) durch den Belag ECO 2.2 Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4	193
Abb. 230	$\mu$ -XRF-Aufnahme (Konzentrationen in %; Pb in $\mu\text{g/g}$ ) durch den Belag Verdampfer 3 Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 5	195
Abb. 231	$\mu$ -XRF-Aufnahme (Konzentrationen in %) durch den Belag ECO 1 Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 5	196
Abb. 232	Ergebnisse und Temperaturprofile der Sinterversuche: MHKW Mannheim, MK 2 und MK 4	198
Abb. 233	Sinterversuche an Gemischen aus dem Sulfat $\text{CaSO}_4$ und den Chloriden NaCl und KCl bei unterschiedlichen Mischungsverhält- nissen	200
Abb. 234	Sinterversuche an Stäuben: MHKW Mannheim, MK 2, MK 4, MK 5, MK 6	201
Abb. 235	Flächenänderung der Probenkörper bei steigenden Temperaturen: reine Salze und Salzmischungen	204
Abb. 236	Schmelzverhalten der reinen Salze $\text{CaSO}_4$ , NaCl und KCl	205
Abb. 237	Schmelzverhalten der Mischungen $\text{CaSO}_4$ , NaCl und KCl sowie der Mischungen $\text{CaSO}_4$ und NaCl	206
Abb. 238	Schmelzverhalten der Mischungen $\text{CaSO}_4$ und KCl	207
Abb. 239	Flächenänderung der Probenkörper bei steigenden Temperaturen: MHKW Mannheim, MK 2, MK 4 und MK 5	208
Abb. 240	Schmelzverhalten der Beläge: MHKW Mannheim, MK 2, MK 4 und MK 5	208
Abb. 241	Flächenänderung der Probenkörper bei steigenden Temperaturen: EBS-Heizkraftwerk	209
Abb. 242	Schmelzverhalten der Beläge: EBS-Heizkraftwerk	210
Abb. 243	Flächenänderung der Probenkörper bei steigenden Temperaturen: Stäube	211
Abb. 244	Schmelzverhalten der Stäube: MHKW Mannheim, TREA Leuna	212
Abb. 245	Klasseneinteilung der Beläge als Voraussetzung für konkrete Opti- mierungsmaßnahmen	214
Abb. 246	Bewertungsbasis der Beläge	215
Abb. 247	Klasseneinteilung der Beläge	216
Abb. 248	Belagsprofil: MHKW Mannheim, MK 2	217
Abb. 249	Belagsprofile vor und nach der Optimierungsmaßnahme: MHKW Mannheim, MK 4	218
Abb. 250	Belagsprofil: MHKW Mannheim, MK 5	219
Abb. 251	Belagsprofil: MHKW Mannheim, MK 6	220

		Seite
Abb. 252	Belagsprofil: TREA Leuna GmbH, Müllkessel 1	221
Abb. 253	Belagsprofil: BMKW Mannheim	222
Abb. 254	Belagsprofil: Bio- und Holzkraftwerk	223
Abb. 255	Belagsprofil: EBS-Heizkraftwerk	224
Abb. 256	Kritische Wärmetauscherpakete: MHKW Mannheim, MK 4	226
Abb. 257	Realisierte Maßnahmen zur Verlängerung der verschmutzungsbedingten Stillstandsintervalle: MHKW Mannheim, MK 4	228
Abb. 258	Ausbildung der Beläge vor und nach den Umbaumaßnahmen: MHKW Mannheim, MK 4	229
Abb. 259	Vergleich der makroskopischen und mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge an den Anströmseiten vor (oben) und nach (unten) den Umbaumaßnahmen: MHKW Mannheim, MK 4	230
Abb. 260	Belagsprofil vor und nach den Umbaumaßnahmen: MHKW Mannheim, MK 4	232
Abb. 261	Steigerung der Verfügbarkeit und Kostensenkung durch Verlängerung der Reisezeiten: MHKW Mannheim, MK 4	233
Abb. 262	Hohe Wirtschaftlichkeit durch vorausschauendes Konzept: MHKW Mannheim, MK 6	234
Abb. 263	Schematische Darstellung der Belagsbildung auf den Wärmetauschern im Bereich des Rauchgaseintritts in Müllheizkraftwerken	238
Abb. 264	Mineralogisches Temperaturprofil von Mineralphasen in MHKW	240
Abb. 265	Vergleichende mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge aus einem Müllheizkraftwerk, dem EBS-Heizkraftwerk und dem Bio- und Holzkraftwerk	241
Abb. 266	SEM-Aufnahme eines voluminösen Belages aus dem Eintrittsbereich des Abhitzekeessels	243
Abb. 267	Elementmapping für die Elemente Schwefel und Chlor in unterschiedlichen Belägen	244
Abb. 268	Beispielhafte Darstellung der Sinterversuche an den Belägen: MHKW Mannheim, MK 2	245
Abb. 269	Bestimmung des Schmelzverhaltens von Belägen	246
Abb. 270	Klasseneinteilung der Beläge und Kesselprofil: MHKW Mannheim, MK 5	247
Abb. 271	Belagsprofil vor und nach den Umbaumaßnahmen: MHKW Mannheim, MK 4	248

## TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1	Schmelzverhalten in °C der reinen Salze und Salzmischungen	203
Tab. 2	Schmelzverhalten in °C der untersuchten Belagsproben	207
Tab. 3	Schmelzverhalten in °C der untersuchten Staubproben	211

## 1. Zusammenfassung

Gegenstand und Ziel des Projektes war die Steigerung der Energieeffizienz von Heizkraftwerken (Müllheizkraftwerke, Biomasseheizkraftwerke, EBS-Heizkraftwerke) durch die Verbesserung der Wärmeausnutzung in Abhitzekesseln durch eine Reduktion der Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen.

Zunächst wurden Untersuchungen an Belägen aus 4 Abhitzekesseln mit unterschiedlicher Kesselgeometrie und verschiedenen Temperaturniveaus des MHKW Mannheim durchgeführt und mineralogisch-chemische Stabilitätsbereiche und Temperaturprofile relevanter Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen in den Belägen ermittelt. Danach erfolgte die Überprüfung der Allgemeingültigkeit durch Analysen von Belägen aus 5 weiteren Kraftwerken sowie die Erarbeitung einer Klasseneinteilung und die Entwicklung eines Bewertungsmodelles für Beläge, auf dessen Basis eine erfolgreiche Maßnahme zur Belagsreduzierung im MHKW Mannheim durchgeführt wurde.

Mit Hilfe von systematischen mineralogischen und chemischen Untersuchungen von Belägen entlang des Rauchgasweges konnten Mechanismen der Belagsbildung bei verschiedenen Temperaturniveaus und unter Abhängigkeit der verfahrenstechnischen Parameter identifiziert werden. Dabei spielen Mineralphasen aus der Gruppe der Sulfate die größte Rolle. Das Ca-Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) wird aus dem Ofen im Rauchgas ausgetrieben und ist bei relativ hohen Temperaturen zu Beginn des Rauchgasweges relativ teigig und klebrig ausgebildet, wodurch weitere Partikel aus dem Rauchgas im Belag festgehalten werden. Andere Sulfate wie K- und Na-Sulfate sowie deren Mischungsreihen entstehen durch mineralogisch-chemische Reaktionen in den Belägen oder direkt am Rohr der Wärmetauscher. Die jeweiligen Anteile der Mineralphasen ändern sich jedoch entlang der Rauchgasrichtung in Abhängigkeit von der verfahrenstechnischen Auslegung der Kessel sehr deutlich. Je nach Entstehungsart und Mineralphase werden Härtegrad und Mächtigkeit der Beläge festgelegt.

Der Bildungsmechanismus ist in den BMHKW und dem EBS-Heizkraftwerk prinzipiell vergleichbar, allerdings können die voluminösen Beläge in BMHKW brennstoffbedingt höhere Anteile an kaliumreichen Sulfaten sowie Silikaten/Oxiden enthalten und die Beläge aus EBS-Heizkraftwerken z.B. phosphatreicher aufgebaut sein.

Auf der Basis der mineralogischen Phasenzusammensetzung und der makroskopischen Ausbildung der Beläge wurde eine Klasseneinteilung erstellt, die in Bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeit und der Möglichkeit der Abreinigung eine Einteilung der Beläge in die Klasse 1 „sehr kritisch“ bis in die Klasse 4 „unbedenklich“ erlaubt. Entlang des Rauchgasweges werden die einzelnen Beläge den jeweiligen Klassen zugeordnet, sodass für jeden untersuchten Abhitzekessel ein Belagsprofil hinsichtlich der Belagscharakteristik erstellt werden kann. Anwendungsgebiete für das Bewertungsmodell können Optimierungsmaßnahmen an bestehenden Kesseln, die Überprüfung der Wirksamkeit umgesetzter Maßnahmen, eine Hilfe bei der Planung neuer Kessel sowie die Bestimmung des Auswirkungsgrades von unterschiedlichen Brennstoffen auf die Belagsbildung sein.

Im MK4 des MHKW Mannheim wurde auf der Basis der Untersuchungsergebnisse eine Optimierungsmaßnahme durchgeführt und dadurch eine Reduktion der Stillstandszeiten von ca. 27% erreicht. Energetisch gesehen wurde hierbei die Verbrennung von 48.000  $\text{Nm}^3/\text{a}$  Erdgas ohne thermische Nutzung eingespart sowie ca. 42.000  $\text{m}^3/\text{a}$   $\text{CO}_2$  weniger freigesetzt. Weiterhin kann durch die vermiedenen Stillstandszeiten Abfall anstelle von fossilen Energien zur Energieerzeugung genutzt werden, was nochmals die  $\text{CO}_2$ -Emission erniedrigt. In den Tagen des zusätzlichen Betriebes werden bei Vollverstromung des Dampfes weiterhin ca. 1.300 MWh Strom erzeugt.

Das Projekt wurde durch die Bundesstiftung Umwelt gefördert (AZ 26675). Projektpartner waren das Institut für angewandte Bau- und Reststoff-Forschung (IBR) in Bruchsal (Projektleitung), das Institut für Technische Chemie (ITC) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) sowie die MVV Umwelt GmbH in Mannheim.

## 2. Einleitung

Im Rahmen der deutlichen Verknappung und Verteuerung fossiler Energieträger und unter dem Aspekt der aktuellen Klimadiskussion gewinnt die optimale Nutzung vorhandener Energieressourcen weltweit eine immer größere Bedeutung. Die Steigerung der Energieeffizienz in derzeitigen Heizkraftwerken spielt sowohl bei der Gesamtenergieversorgung als auch unter dem Aspekt eines gesteigerten Umweltbewusstseins und unter den Forderungen, den CO<sub>2</sub>-Ausstrag deutlich zu senken, eine bedeutende Rolle.

In diesem Zusammenhang bietet sich die in jüngster Zeit häufig diskutierte Wirkungsgradsteigerung sowohl für fossil befeuerte Kohlekraftwerke, die primär dem Zweck der Energieerzeugung dienen, als auch für Müllheizkraftwerke und Biomasseheizkraftwerke, bei denen während der thermischen Behandlung von Abfall und Biomasse ebenfalls Energie und Wärme erzeugt werden, an. In Deutschland liegen die durchschnittlichen Wirkungsgrade von Kohlekraftwerken bei nahezu 40%, wobei neuere Kraftwerke bereits Wirkungsgrade von ca. 45% erreichen [Sch04]. Große Anlagen zur Biomasseverbrennung besitzen bei einer Rostfeuerung eine Energieeffizienz von ca. 20% und bei einem Einsatz einer Wirbelschichtfeuerung nahezu 30%. Da Müllheizkraftwerke mit einer gängigen Rostfeuerung dagegen lediglich eine elektrische Energieeffizienz von ca. 18 bis 22% aufweisen, ist hier der angestrebten Wirkungsgradsteigerung ein großes Potential gegeben. Der elektrische Netto-Wirkungsgrad, der z.B. für ein Neubau-Müllheizkraftwerk als Zielgröße angestrebt wird, beträgt etwa 30%. Um diesen Steigerungsfaktor zu erreichen, muss, neben anderen Optimierungsmaßnahmen, die als Stand der Technik in Europa geltende Heißdampf Temperatur von 420°C auf 480°C erhöht werden. Dafür müssen unterschiedliche Einzelmaßnahmen untersucht und sinnvoll miteinander kombiniert werden, damit die maximale Wirtschaftlichkeit eines Müllheizkraftwerkes erreicht werden kann [Wan07].

Eine Wirkungsgradsteigerung in Heizkraftwerken bietet sich auch mit Blick auf die umweltrelevante Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emission an. Am Beispiel der thermischen Behandlung von Restsiedlungsabfällen in Müllheizkraftwerken liegt der durchschnittliche elektrische Bruttowirkungsgrad, der sich auf die produzierte Menge Strom ohne Verluste und ohne den Eigenbedarf der Anlagen bezieht, bei etwa 13%. Der Wärmenutzungsgrad beträgt im Durchschnitt etwa 34%. Die abgegebenen Energiemengen ergeben etwa 6,3 Terawattstunden (TWh) Strom und 17,2 TWh Wärme. Damit lassen sich fossile Energieträger ersetzen und knapp 10 Millionen Tonnen CO<sub>2</sub> pro Jahr vermeiden. Die Nettoentlastung an vermiedenen CO<sub>2</sub>-Emissionen liegt wegen des fossilen Anteils im Abfall und des Fremdenergiebezugs der MHKW bei ca. 4 Millionen Tonnen. Wenn geeignete Rahmenbedingungen geschaffen werden, kann aus der Optimierung der Energienutzung der bestehenden Anlagen ein nennenswertes zusätzliches CO<sub>2</sub>-Emissionsminderungspotential erschlossen werden. So könnten z.B. bei der Steigerung des energetischen Brennstoffausnutzungsgrades von derzeit 47% auf 60% zusätzlich 3 Mio. t CO<sub>2</sub> pro Jahr netto eingespart werden [Tro07].

Durch die Energiegewinnung aus Abfall und Biobrennstoffen können die fossilen Brennstoffe ersetzt werden, womit ein Beitrag zum Klimaschutz geleistet wird. Allerdings handelt es sich bei Müll, Biomasse und abfallbasierten Ersatzbrennstoffen (EBS) im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen aber im Allgemeinen um inhomogene Materialien, die eine weniger konstante Brennstoffqualität aufweisen und in großen Mengen Elemente wie z.B. Chlor, Schwefel, Zink, Blei und Alkalien enthalten [SZ06]. Während der thermischen Behandlung werden diese gemeinsam mit anderen Elementen aus dem Gutbett ausgetrieben und bilden zusammen mit den Rauchgasen Beläge auf den Wärmetauscherflächen im konvektiven Kesselbereich. Diese Beläge beeinträchtigen in bestimmten Zonen im Abhitzekessel durch die Entwicklung großer Volumina und starker Belagshärte die Energieübertragung der heißen Rauchgase auf die Wärmetauscherflächen im Abhitzekessel.

Vor dem Hintergrund einer optimalen Energieausnutzung in Heizkraftwerken stellt diese intensive Verstaubung, die Bildung von harten, schlecht abzureinigenden Ablagerungen und verstärkte Wechtenbildung auf den Wärmetauscherflächen ein erhebliches Problem für die Betreiber von Heizkraftwerken dar. Je nach verfahrenstechnischer Auslegung der Abhitzeessel, führt insbesondere die sehr schnelle Bildung von massiven Wechten im Hochtemperaturbereich auf den Überhitzer-/Verdampferflächen und auf den Economizern zu einer eingeschränkten Wärmeausnutzung der heißen Rauchgase in den Anlagen. Neben der verminderten Energieeffizienz verursacht die Belags- und Wechtenbildung in den Abhitzeesseln auch erhebliche betriebs- und volkswirtschaftliche Kosten, die neben den Wartungs- und Instandhaltungskosten auch die Revisions- und Stillstandszeiten durch die erforderliche Abreinigung der Beläge auf den Heizflächen der Anlagen erhöhen und damit die Zeit des Normalbetriebs der Anlagen einschränken und auf diese Weise die Erlössituation deutlich verschlechtern können.

Die Bedeutung der Belagsbildung für die Reduktion der Energieübertragung der heißen Rauchgase auf die Wärmetauscherflächen im Abhitzeessel von Heizkraftwerken wird in zahlreichen Veröffentlichungen [DW07, GS07, FW07, Spi07, KP07, MW07] diskutiert, zufrieden stellende Gegenmaßnahmen zur Reduktion der Belagsbildung haben sich jedoch noch nicht etabliert. Im Gegenteil: Erste Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab (Pilotanlage THERESA des Institutes für Technische Chemie (ITC) des Karlsruher Institutes für Technologie (KIT)) zeigen, dass durch eine Temperaturerhöhung im Kesselraum, als eine Maßnahme zur Erhöhung der Dampfparameter, mit einer gesteigerten Produktion von aggressiven Belägen zu rechnen ist, die zu intensiven Verstaubungen, schlecht abzureinigenden Belägen und starker Wechtenbildung im Hochtemperaturbereich von Abhitzeesseln führen und stellenweise durch Phasentransformationen innerhalb der Mineralstrukturen während der Belagsbildung auch verstärkte Korrosionsvorgänge an den Wärmetauscherrohren auslösen können [PS01, PS04, PS06]. Für das genaue Verständnis der Vorgänge bei der Belagsbildung und deren Auswirkungen auf verstärkte Verstaubungen und Belagshärte sowie auf Wechtenbildungen in den betreffenden Bereichen des Abhitzeessels ist zunächst eine systematische mineralogisch-chemische Charakterisierung der Beläge entlang des Rauchgasweges dringend notwendig. Dadurch können Unterschiede in der mineralogischen Phasenzusammensetzung aufgezeigt und temperaturabhängige Bildungsbereiche von Belägen bestimmter Zusammensetzung definiert werden. In den bisherigen Forschungsarbeiten [Bor04, BZ05, SK02, HW07, HW07, SS07] wurde der Bedeutung der unterschiedlichen Mineralphasen, insbesondere der Sulfate, in den Belägen wenig Beachtung geschenkt. Untersuchungen an Belägen aus der Pilotanlage THERESA des ITC und an Belägen aus Verbrennungsanlagen unterschiedlicher Verfahrenstechnik zeigen aber, dass die Sulfate in den Belägen mengenmäßig den größten Anteil darstellen und somit auch die größte Wirkung auf die Belagsbildung ausüben. Zonen, in denen sich die Sulfatstrukturen in den Belägen ändern, fallen gleichzeitig mit Bereichen auf den Wärmetauscherflächen zusammen, in denen intensive Verstaubungen, schlecht abzureinigende Beläge und starke Wechtenbildung auftreten.

Systematische Untersuchungen in Heizkraftwerken, in denen die für die verstärkte Belags- und Wechtenbildung maßgeblich beteiligten Mineralphasen und kritischen Mineralvergesellschaftungen im Mineralbestand identifiziert, ihre thermischen Stabilitätsbereiche ermittelt und der Einfluss von belagsinduzierenden Elementen auf das Wachstum der Beläge und das Rohrmaterial untersucht wurden, gab es bisher für MHKW, BMHKW und EBS-Kraftwerke noch nicht. Systematische Belagsuntersuchungen in verschiedenen Abhitzeesseln von Heizkraftwerken unterschiedlicher Verfahrenstechnik sind somit dringend erforderlich, um praxisrelevante Lösungen zur Steigerung der Energieeffizienz zu erarbeiten und eine Allgemeingültigkeit der gewonnenen Ergebnisse zu postulieren.

Mit Blick auf eine optimale Energieausnutzung in Heizkraftwerken und unter dem Aspekt einer Wirkungsgradsteigerung bei der Verbrennung sowie einer CO<sub>2</sub>-Minderung durch die Einsparung fossiler Brennstoffe, stellt die Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen im konvektiven Kesselbereich von Heizkraftwerken somit ein erhebliches Problem für die Betreiber

dar, da die Ausbildung großer Wechten und harter Beläge die Wärmeübertragung der heißen Rauchgase auf die Rohrsysteme massiv beeinträchtigt.

Daher wird der genauen Kenntnis der Belagsbildung sowie der Vorhersage durch starke Wechtenbildung gefährdeter Bereiche innerhalb der Abhitzekessel in Zukunft eine noch größere Bedeutung zukommen als bisher. Diese Vorhersage der gefährdeten Zonen in Abhängigkeit von der jeweiligen Fahrweise der Anlage ist jedoch nur möglich, wenn die kritischen Vorgänge bei der Belagsbildung und die Wechselwirkung mit der zur Bildung nötigen Temperaturen verstanden werden. Die Erfahrungen der Projektpartner zeigen, dass die Klärung der genauen Zusammenhänge zwischen

- den chemisch-mineralogischen Bildungsmechanismen von Belägen auf den Wärmetauscherflächen in Abhitzekesseln von Heizkraftwerken, unter Berücksichtigung der gasförmigen und festen Inhaltsstoffe der Rauchgase, der Rauchgastemperatur, der Geometrie der Wärmetauscherflächen, der Oberflächentemperatur und der Schaltung des Wasserkreislaufes der Rohrsysteme und
- der temperaturabhängigen Stabilitätsbereiche für charakteristische mineralogisch-chemische Belags- und Wechtenszusammensetzungen,

der Schlüssel zum Verständnis der Belagsgenese auf den Rohrsystemen der Überhitzer, Verdampfer und Economizer ist.

Gegenstand und Ziel des Projektes ist die Steigerung der Energieeffizienz von Heizkraftwerken (z.B. MHKW, BM(H)KW, EBS-Heizkraftwerke) durch die Verbesserung der Wärmeausnutzung in Abhitzekesseln durch eine Reduktion der Belagsbildung auf Wärmetauscherflächen, wobei der Versuchsablauf in zwei Teilprojekte gegliedert ist (Abb. 1):

- Teilprojekt A: Ermittlung von Basisdaten zur Belagsgenese
- Teilprojekt B: Transfer der Versuchsergebnisse in die Praxis

Die durchzuführenden Versuche sollen die Grundlage für verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen darstellen, mit denen es möglich ist, eine bessere Wärmeübertragung auf die Wärmetauscherflächen zu gewährleisten, die Energieeffizienz der Anlagen zu erhöhen und gleichzeitig Voraussetzungen zu schaffen, die Anlagen in Zukunft mit höheren Dampfparametern möglichst schadensfrei betreiben zu können und die Laufzeiten bis zu notwendigen Revisionen für die Kesselreinigungen zu verlängern und somit die Betriebskosten nachhaltig zu senken.

Daher ist das grundlegende Ziel, die gewonnenen Erkenntnisse in praxisrelevante Lösungen umzusetzen. Die Kombination aus theoretischen Betrachtungen, den zu erwartenden Erkenntnissen aus dem Forschungsprojekt, den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen an Belägen aus einer Pilotanlage und dem Heizkraftwerk Mannheim sowie den Erfahrungen aus der betrieblichen Praxis von Anlagenbetreibern unterschiedlichster Art, ermöglichen gezielte Optimierungsmaßnahmen und erlauben Rückschlüsse auf verbesserte Verfügbarkeiten der Anlagen und damit einer Steigerung der Wirtschaftlichkeit.

Folgende Schwerpunkte sollen bei der Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse im Vordergrund stehen:

- Erstellung mineralogisch-chemischer Temperaturprofile für die mineralogische Phasenzusammensetzung und den chemischen Aufbau der Beläge, die die Grundlage für die Erarbeitung von mineralogisch-chemischen Stabilitätsbereichen darstellen und somit als Basis für verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen dienen.

- Einteilung in kritische Beläge (schnell wachsend, voluminös, hart, schwer abzureinigen) und unkritische Beläge (langsam wachsend, weich, gut abzureinigen) auf der Basis der mineralogischen Phasenzusammensetzung.
- Die Erarbeitung eines Bewertungsschemas, das aus der Kombination von verfahrenstechnischen Randbedingungen und den temperaturabhängigen mineralogisch-chemischen Stabilitätsbereichen von Belägen eine Vorhersage von Zonen in Abhitzekesteln erlaubt, in denen bei bestimmten Randbedingungen mit einer verstärkten Belagsbildung zu rechnen ist.
- Die Entwicklung von verfahrenstechnischen Optimierungsmaßnahmen, die auf der Basis der mineralogisch-chemischen Stabilitätsbereiche der Beläge insbesondere im Hochtemperaturbereich die Bildung von kritischen Belägen deutlich reduziert.

Die erwarteten Versuchsergebnisse bieten somit die Möglichkeit

- die Energieeffizienz in Heizkraftwerken durch eine anlagenspezifische Optimierung der Wärmeübertragung auf die Wärmetauscherflächen in Abhitzekesteln zu steigern,
- einen wichtigen Beitrag zu einer beabsichtigten Wirkungsgradsteigerung durch eine Erhöhung der Dampfparameter in Heizkraftwerken zu leisten, indem eine optimale Energieerzeugung z. B. aus den Brennstoffen Müll, Biomasse und abfallbasierten Ersatzbrennstoffen gewährleistet wird,
- Voraussetzungen für eine Verlängerung der Laufzeiten bis zu notwendigen Revisionen für die Kesselreinigungen zu schaffen und somit nachhaltig die Betriebskosten zu senken und letztendlich
- den Klimaschutz durch die Einsparung fossiler Brennstoffe zu unterstützen und somit zu einer CO<sub>2</sub>-Minderung beizutragen.

Zielgruppen zur Übertragung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis sind neben Großanlagen vor allem auch kleine und mittlere Kraftwerke.

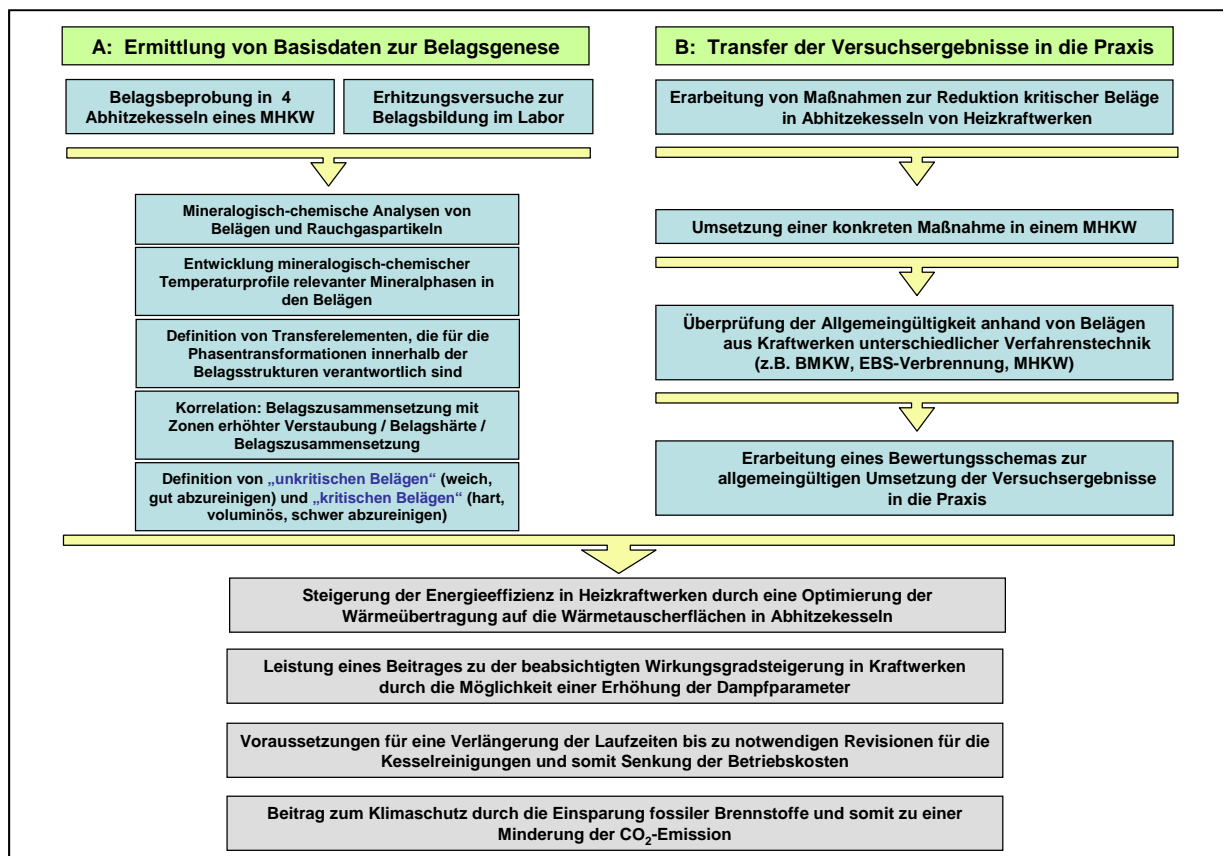


Abb. 1 Gegenstand und Ziele des Projektes

### 3. Vorgehensweise, Probenahme und Untersuchungsmethoden

#### 3.1 Vorgehensweise

Zur Erreichung der Projektziele wurde der Versuchsablauf in die zwei folgenden Teilprojekte gegliedert:

- Teilprojekt A: Ermittlung von Basisdaten zur Belagsgenese
- Teilprojekt B: Transfer der Versuchsergebnisse in die Praxis

Die jeweiligen Arbeitsschritte und der jeweilige Inhalt des Arbeitspaketes kann dem Arbeitsprogramm entnommen werden (Abb. 2).

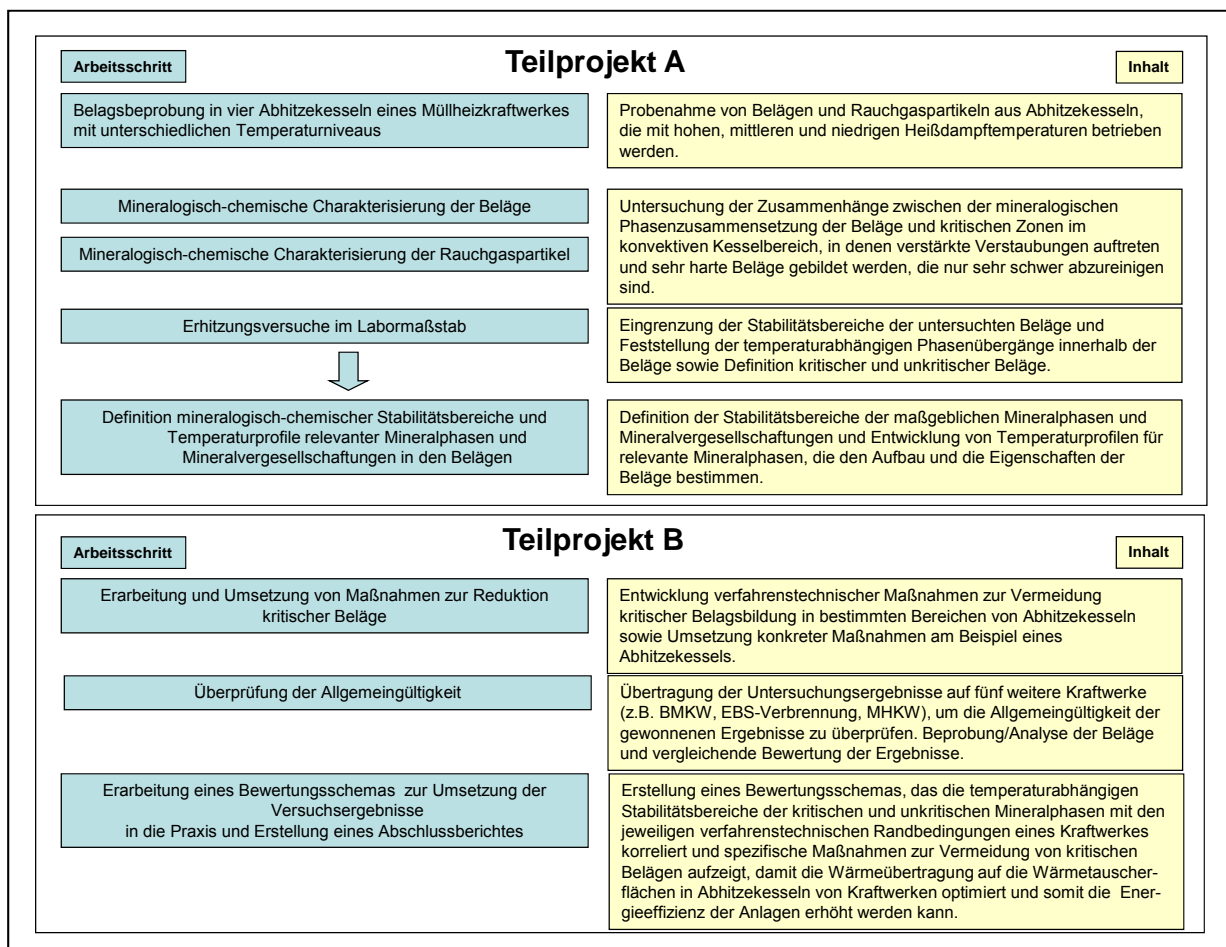


Abb. 2 Arbeitsprogramm

Die Vorgehensweise stellte sich wie folgt dar:

1. Die systematischen mineralogischen und chemischen Untersuchungen wurden zunächst an Belägen aus 4 Abhitzeesseln mit unterschiedlicher Kesselgeometrie und verschiedenen Temperaturniveaus des MHKW Mannheim (MK 2, MK 4, MK 5, MK 6) durchgeführt, und durch die Charakterisierung von Rauchgaspartikeln sowie durch Erhitzungsversuche im Labormaßstab zur Belagsentstehung unter definierten Randbedingungen ergänzt (Abb. 3). Auf der Basis der Untersuchungsergebnisse wurden mineralogisch-chemische Stabilitätsbereiche und Temperaturprofile relevanter Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen in den Belägen ermittelt.



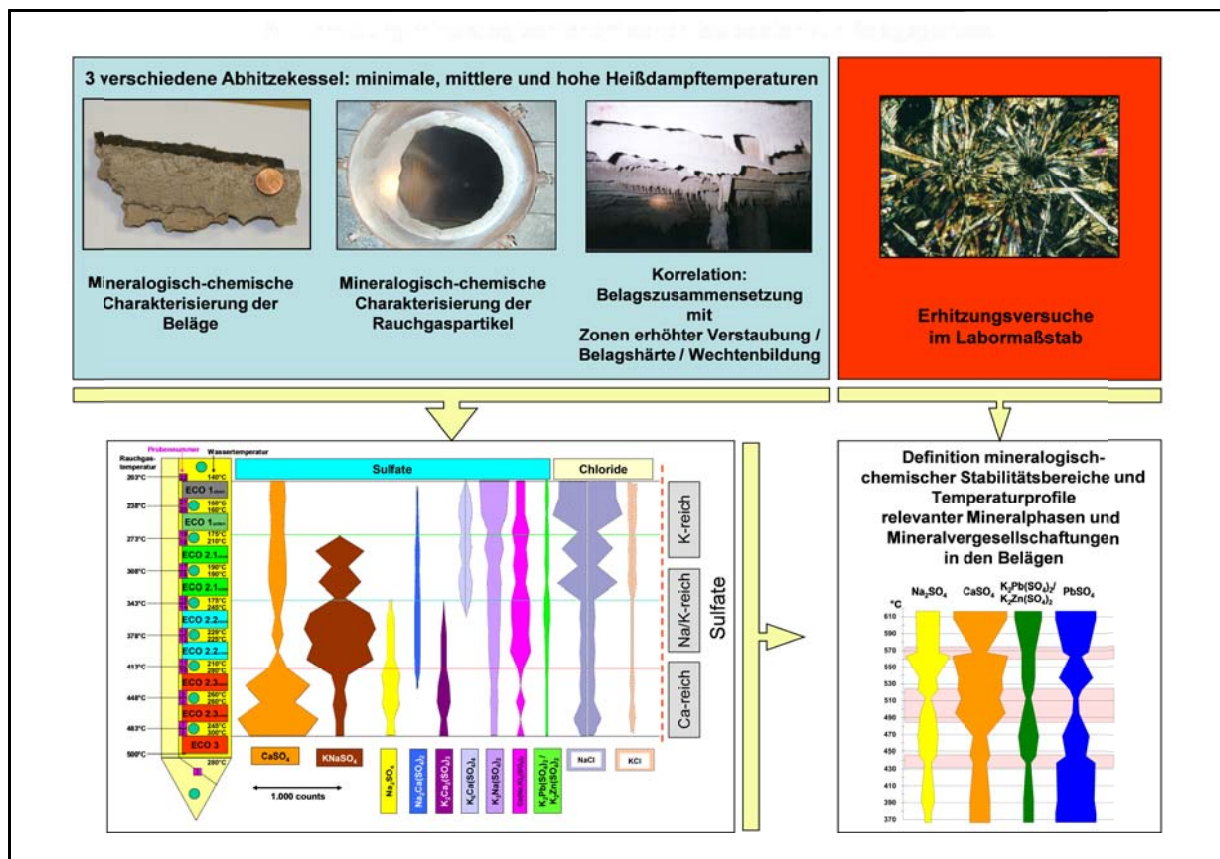


Abb. 3 Systematische Untersuchungen im MHKW Mannheim

- Den unter 1. genannten Versuchen schloss sich eine verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahme im MK 4 des MHKW Mannheim an, deren Wirksamkeit durch entsprechende Belagsanalysen untersucht wurde (Abb. 4).
- Die Allgemeingültigkeit der Versuchsergebnisse wurde anschließend durch die Beprobung von Belägen aus Abhitzekesseln weiterer Heizkraftwerke (1 MHKW, 3 BMHKW, 1 EBS-Heizkraftwerk) überprüft (Abb. 4).
- Abschließend wurde ein Bewertungsschema erstellt, das die temperaturabhängigen Stabilitätsbereiche der kritischen und unkritischen Mineralphasen mit den jeweiligen verfahrenstechnischen Randbedingungen eines Heizkraftwerkes korreliert. Mit Hilfe des Bewertungsschemas können spezifische Maßnahmen zur Vermeidung von kritischen Belägen entwickelt werden, damit die Wärmeübertragung auf die Wärmetauscherflächen in Abhitzekesseln von Heizkraftwerken optimiert und somit die Energieeffizienz der Anlagen erhöht werden kann (Abb. 4).

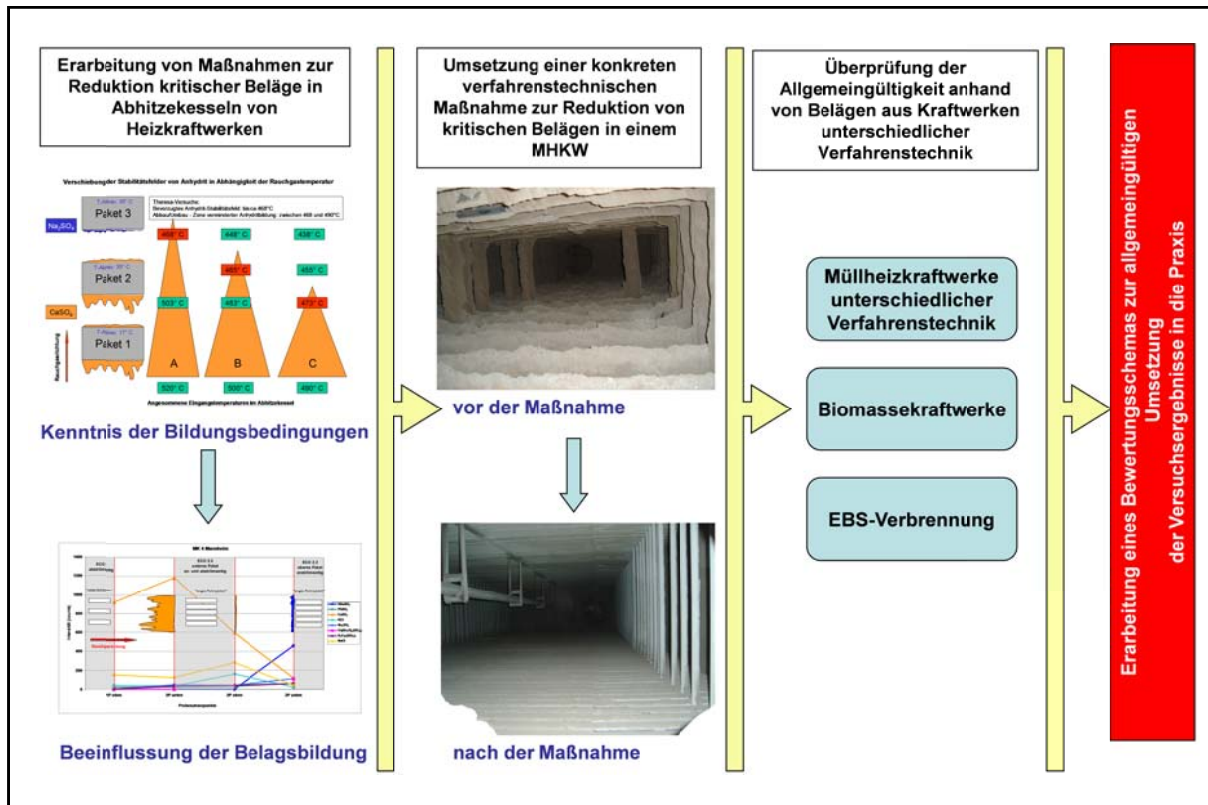


Abb. 4 Transfer der Versuchsergebnisse in die Praxis

### 3.2 Probenahme

Die Probenahme der Beläge auf den Wärmetauscherflächen erfolgte nach einer Probenahmesystematik, die von IBR und ITC im Rahmen des DBU-Projektes zur Charakterisierung von Belagsbildungen in Müllheizkraftwerken entwickelt und erfolgreich angewendet wurde. Hierbei werden die Proben über einen möglichst großen Querschnitt in bestimmten Abständen in der Brennkammer bzw. über den gesamten Querschnitt der Wärmetauscherflächen im konvektiven Kesselteil durch die Entnahme einer hinreichend großen Anzahl von Einzelproben (große Wechten, Beläge) bzw. Sammelproben von staubförmig vorliegenden Belägen mit speziell von IBR und ITC entworfenen Probenahmegeräten gewonnen. Die Probenahme der Beläge auf den Wärmetauscherflächen wurde jeweils an der An- und der Abströmseite des Rohrsystems durchgeführt (Abb. 5).

Die Proben wurden visuell beschrieben, wobei die jeweiligen Mächtigkeiten der Schichten ermittelt und die Härte der Beläge zum Zeitpunkt der Aufbereitung festgestellt wurden. Hierbei wurde die Belaghärte in Anlehnung an die verwendete Art der Aufbereitung in z.B. „meißelhart“, „hammerhart“, „schwer zu brechen“, „leicht zu brechen“ und „sandig-tonig“ eingeteilt.

Die Aufbereitung der Belagsproben erfolgte unter Beachtung von stratigraphischen Gesichtspunkten, wobei unterschiedliche Schichten einer Probe getrennt und separat für die Analysen aufbereitet wurden. Die einzelnen Schichten einer Probe wurden anschließend jeweils getrennt analysiert, sodass für jede Probe ein mineralogischer bzw. chemischer Querschnitt angefertigt werden konnte, der zusätzliche Informationen über die Genese liefert (Abb. 6).

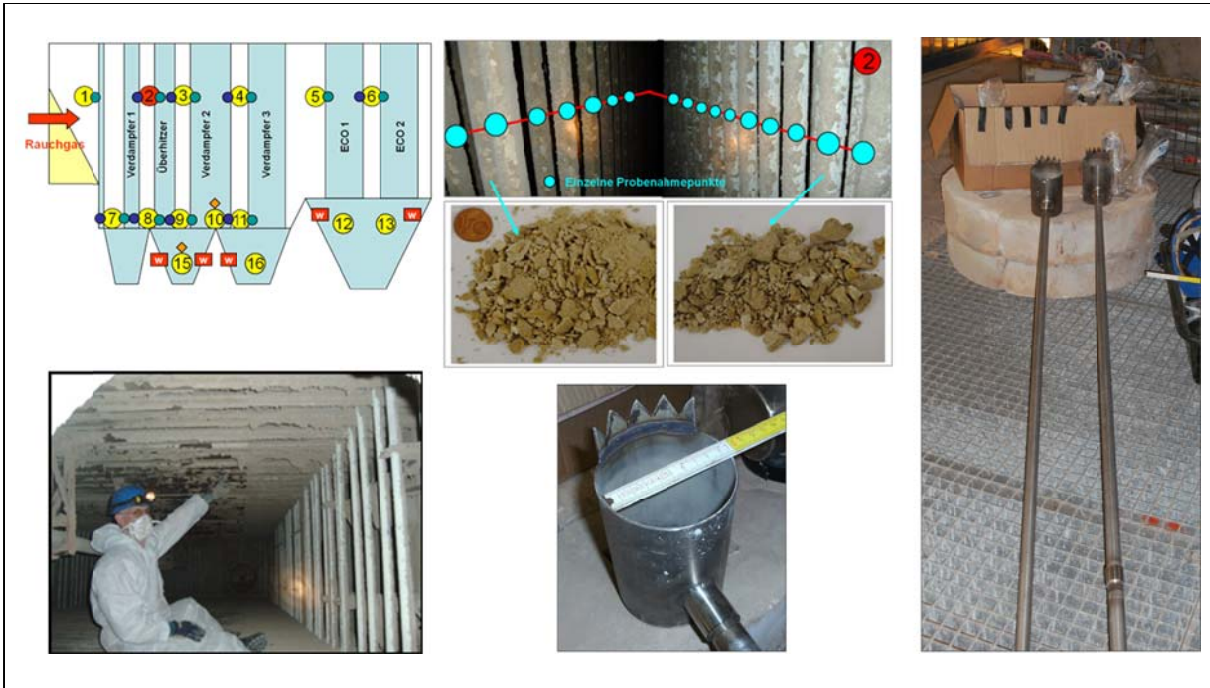


Abb. 5 Probenahme von Belägen auf den Wärmetauscherflächen eines Müllheizkraftwerkes

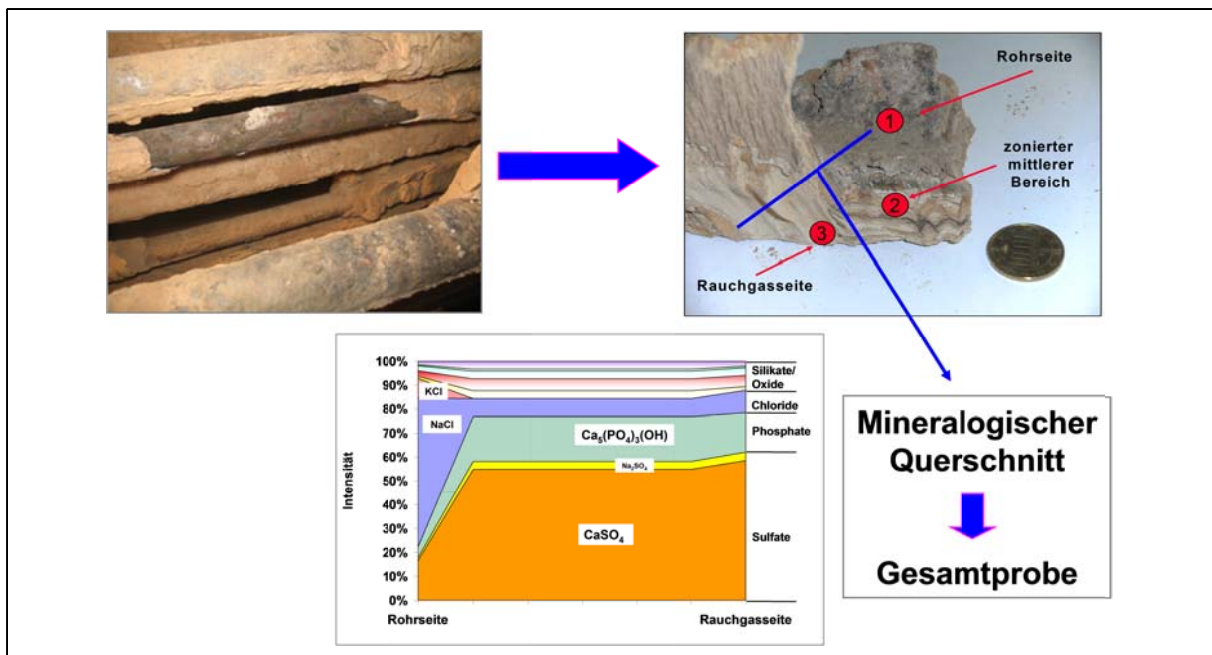


Abb. 6 Aufbereitung einer Belagsprobe und mineralogischer Querschnitt

### 3.3 Untersuchungsmethoden

#### 3.3.1 Röntgenographische Phasenanalyse

Im Mittelpunkt des Forschungsprojektes standen mineralogische Untersuchungen, da jeder Feststoff aus Mineralphasen besteht, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Materials, wie Bildungsbedingungen, Härtegrad, Teigpunkte, Umwandlungen und Korrosionseffekte bestimmen. Für die mineralogischen Untersuchungen wurde vor allem die Röntgendiffraktometrie herangezogen, da jede Mineralphase durch charakteristische Röntgenreflexe gekennzeichnet ist. Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge und Stäube wurde mit Hilfe röntgenographischer Pulveraufnahmen bestimmt, die in einem Winkelbereich  $2\theta$  von  $3^\circ$  bis  $63^\circ$  mit einer Messgeschwindigkeit von  $1^\circ/\text{min}$ . mit einer  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge  $0,15405\text{nm}$  mit einem Röntgendiffraktometer (Fa. Siemens) gemessen wurden (Abb. 7).

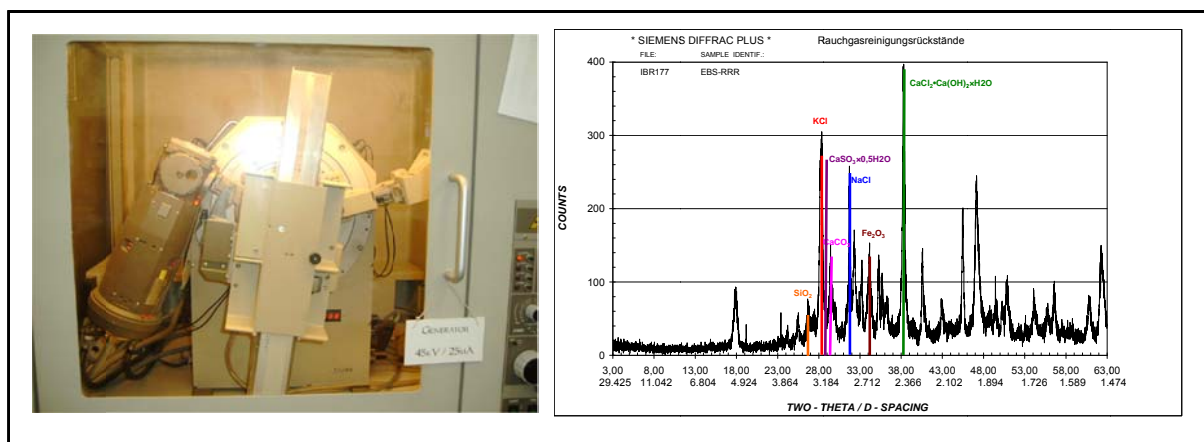


Abb. 7 Röntgendiffraktometer und Diffraktometeraufnahme einer Ablagerung

#### 3.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse, Infrarotspektrometer, Ionenchromatograph

Für die chemischen Analysen wurden die repräsentativen Beläge und Stäube in einer Kugelmühle analysenfein gemahlen. Zur chemischen Analyse der Hauptelemente und Schwermetalle wurden die Proben mit Wachs in Tabletten gepresst und mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, Bruker S8) quantitativ gemessen. Zur Kalibration dienten Belagsproben, die in zwei unabhängigen Laboren analysiert wurden. Die Schwefelkonzentration wurde als  $\text{SO}_2$  nach Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre über Infrarotspektrometer gemessen (LECO CHNS 932). Für die Analyse von Gesamtchlor wurden die Proben in einem Bombenkalorimeter in Sauerstoffatmosphäre aufgeschlossen und die Verbrennungsgase in 1 molarer  $\text{NaOH}$ -Lösung aufgefangen. Diese Lösung wurde im Ionenchromatograph analysiert (Dionex ICS-2000) (Abb. 8).



Abb. 8 RFA, Infrarotspektrometer und Ionenchromatograph

### 3.3.3 Element-Mapping mit Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)

An ausgewählten Proben wurde ein Element-Mapping mit Hilfe der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA) durchgeführt. Bei der  $\mu$ -RFA handelt es sich um ein zerstörungsfreies Prüfverfahren für die orts aufgelöste Elementanalyse für Feststoffe bei dem der Röntgenstrahl mittels Röntgenoptik auf wenige Mikrometer fokussiert wird, um somit eine Auflösung im Mikrometer-Bereich zu erhalten (Abb. 9).

Die Untersuchungen sollten Verteilungsmuster für bestimmte Elemente sowohl im rohrnahen als auch im rohrfernen Bereich von Belägen aufzeigen, um Informationen zur Homogenität und zu quantitativen Anreicherungen von Mineralphasen in bestimmten Bereichen von Belägen gewinnen zu können.

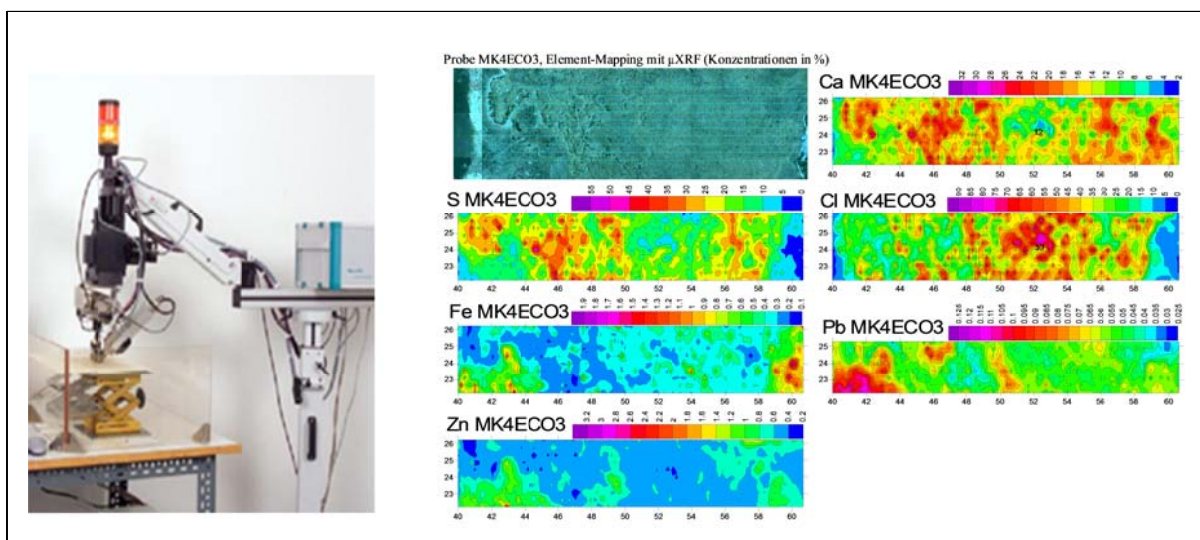


Abb. 9 Mikroröntgenfluoreszenzanalyse mit Element-Mapping

### 3.3.4 Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM)

Die Belagsproben wurden zunächst mit einem Lichtmikroskop untersucht und bestimmte Bereiche für weitere Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop (SEM, scanning electron microscope) festgelegt. Die anschließende elektronenmikroskopische Untersuchung erfolgte mit einem Elektronenmikroskop der Fa. Hitachi (S3400), das mit einem energiedispersiven Röntgenanalysator (energy disperse x-ray analyzer) der Fa. Noran System (SIX) kombiniert war (Abb. 10). Mit dieser Untersuchungsmethode ist es möglich, sowohl die einzelnen Kristalle oder Schmelzphasen als auch größere Bereiche in Form von Übersichtsaufnahmen chemisch zu bestimmen.



Abb. 10 Elektronenmikroskop, SEM-Aufnahme und chemische Analyse

### 3.3.5 Untersuchung des Schmelzverhaltens nach DIN 51730

Aus fein gemahlenem Material des zu prüfenden Stoffes wird ein zylinderförmiger Probekörper hergestellt. Dieser Zylinder wird unter oxydierenden Bedingungen in einem offenen Ofen mit 10K/min bis zum Schmelzen erhitzt. Dabei wird der Probekörper alle 10 Sekunden fotografiert, wobei die Fläche, die Höhe und die Winkel der Ecken ebenfalls erfasst und numerisch ausgewertet werden (Abb. 11).

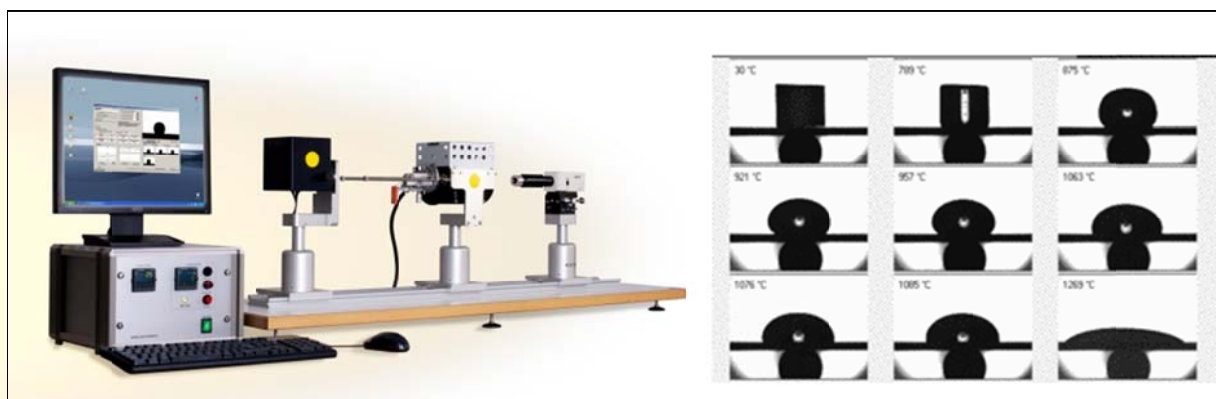


Abb. 11 Erhitzungsmikroskop mit automatischer Bildanalyse

#### 4. Untersuchungsergebnisse aus den Müllkesseln der MVV Umwelt GmbH

Die MVV Umwelt GmbH verbrennt 550.000 Tonnen Restmüll pro Jahr im MHKW Mannheim und 390.000 Tonnen Restmüll pro Jahr in der TREA Leuna. Bei dem angelieferten Restmüll handelt es sich überwiegend um Hausmüll. Weitere Mengen stammen aus Sortieranlagen sowie aus Gewerbe- und Industriebetrieben. Der durchschnittliche Heizwert des Mülls liegt bei 10.000 kJ/kg. Der Weg des Abfalls ist in Abb. 12 für das MHKW Mannheim schematisch dargestellt.

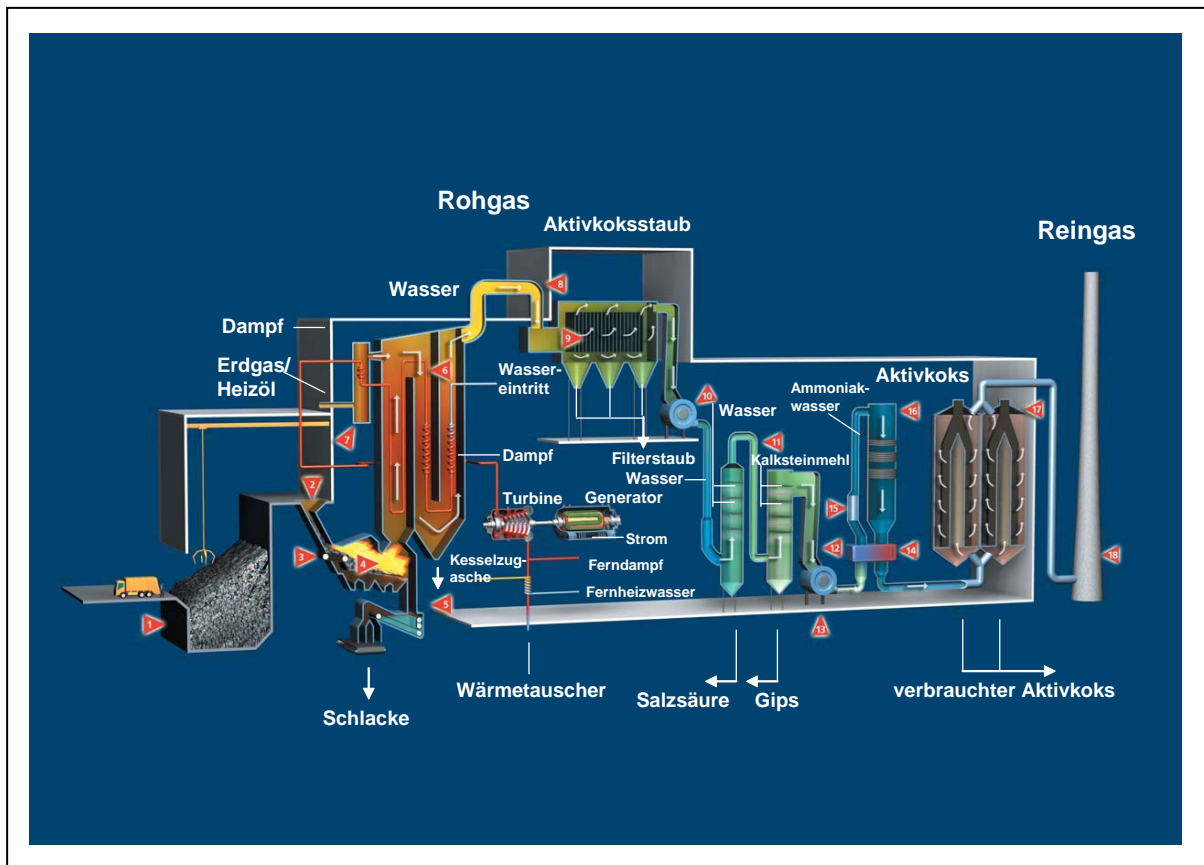


Abb. 12 Der Weg des Abfalls im MHKW Mannheim

Nach der Durchmischung wird der Abfall von einem Kran über den Aufgabetrichter in den Kessel befördert. Der Abfall trocknet auf dem Weg in die Feuerung und verbrennt anschließend auf dem Verbrennungsrost ohne Zufeuerung fossiler Energieträger bei Temperaturen von bis zu 1.200°C. Bei diesen Temperaturen werden hochgiftige Dioxine und Furane und die anderen chlorierten Kohlenwasserstoffe zuverlässig zerstört. Durch die Bewegung des Vorschubrostes wird der brennende Abfall durch die Brennkammer transportiert und brennt hierbei vollständig aus. Nichtbrennbare Abfallanteile fallen als Schlacke vom Verbrennungsrost in den Nassentschlacker. Im Wasserbad wird die Schlacke gekühlt und gewaschen und nach einer kurzen Zwischenlagerung aufbereitet.

Die bei der Verbrennung freigesetzte Wärme erhitzt das Speisewasser im Dampferzeuger. Der so erzeugte Dampf wird durch den Einsatz von Kraft-Wärme-Kopplung effizient und somit umweltschonend genutzt. Aus einer Tonne Abfall können so durchschnittlich 300 kWh Strom und 1.700 kWh Wärme gewonnen werden.

Das MHKW Mannheim verfügt über eine vierstufige Rauchgasreinigungsanlage:

In der ersten Stufe, dem Staubfilter, werden die Staubpartikel zu nahezu 100% entfernt und somit ein Großteil der im Rauchgas enthaltenen und an die Staubpartikel gebundenen Schwermetalle abgeschieden.

In der zweiten Stufe der Rauchgasreinigung wird das Rauchgas mit Wasser in einem ersten Behälter, dem sauren Wäscher, zu 99% von Chloriden, Fluoriden, Schwermetallen und Reststaub befreit. Die anfallende Waschflüssigkeit wird in einer separaten Anlage zu handelsüblicher Salzsäure aufbereitet.

In einem zweiten Behälter, dem basischen Wäscher, werden aus dem Rauchgas etwa 95% des Schwefeldioxids unter Zugabe von Kalkmilch abgeschieden. Der hierbei entstehende Gips kann industriell verwendet werden.

In der dritten Stufe der Rauchgasreinigungsanlage werden die Stickoxide nach dem SCR-Verfahren (selektive katalytische Reduktion) unter Zugabe von Ammoniakwasser in Anwesenheit eines Katalysators zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzt - beides Brennstoffe für die Industrie.

Der Aktivkoksfilter ist die letzte Stufe der Rauchgasreinigung. Die Rauchgase durchströmen verschiedene Aktivkoksschichten. Dabei werden die letzten bis dahin im Rauchgas verbliebenen Schadstoffe herausgefiltert. Der verunreinigte Aktivkoks wird später im Müllkessel verbrannt, wobei die Schadstoffe in der Feuerung zuverlässig zerstört werden. Die gereinigten Rauchgase werden anschließend über einen Schornstein in die Atmosphäre entlassen.

Das MHKW Mannheim verfügt über eine Wasseraufbereitungsanlage. Hier wird das aus Tiefbrunnen geförderte Grundwasser aufbereitet. Um Ablagerungen in den Rohrsystemen zu verhindern, wird das Brunnenwasser vollständig entsalzt. Dieses so genannte Deionat wird vorgewärmt und anschließend dem Kessel als Speisewasser zur Dampferzeugung zur Verfügung gestellt.



## 4.1 Belagsbildung im MHKW Mannheim: Müllkessel 2

Der Müllkessel 2 (MK 2) ist ein Vertikalzugkessel mit einer Mittelstromfeuerung und einem Vorschubrost. Der Mülldurchsatz beträgt 10t/h, die Dampfleistung 29t/h, der Heißdampfdruck liegt bei 80bar und die Heißdampftemperatur bei 480°C.

### 4.1.1 Probenahme

Die Beläge und Wechten im MK 2 wurden auf der An- und Abströmseite der Überhitzer und Economizer im 3. und 4. Zug des Abhitzekessels entlang des Rauchgasweges beprobt und mineralogisch und chemisch charakterisiert. Außerdem wurden die Stäube im Bereich des Trichters analysiert. Die Probenahmepunkte gehen aus Abb. 13 hervor.

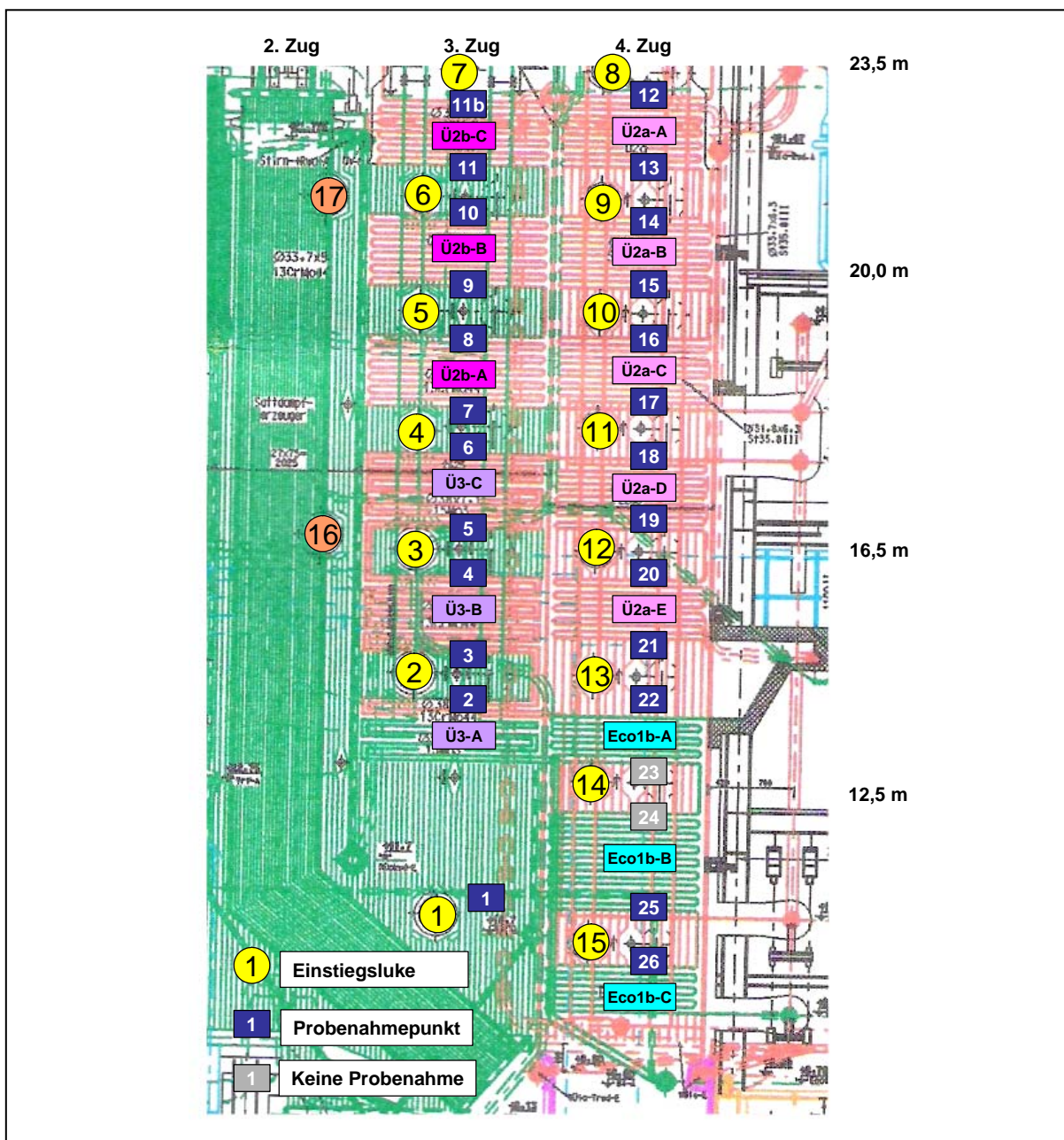


Abb. 13 Fließschema und Probenahmepunkte: MHKW Mannheim, MK 2

#### 4.1.2 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Die makroskopische Gefügeanalyse der Beläge im MK 2 zeigt einen differenzierten Schichtaufbau der einzelnen Beläge, der sich entlang der Rauchgasrichtung ändert und durch unterschiedliche Volumina der Beläge auf den Wärmetauschern gekennzeichnet ist (Abb. 14).

Im MK 2 werden 3 unterschiedliche Bereiche auskartiert, in denen die Beläge und Wechten von sehr harten, kompakten und voluminösen Wechten (Zentimeter- bis Dezimeterbereich) im 1. Bereich über dünnere mäßig harte Schichten im 2. Bereich (Zentimeterbereich) in dünne weiche tonartige Schichten im 3. Bereich (Millimeter- bis Zentimeterbereich), die teilweise dünne graue Aufwachsungen aufweisen, übergehen.

Während die voluminösen Beläge des 1. Bereiches mehrschichtig aufgebaut sind, zeigen die Beläge des 2. Bereiches nur teilweise eine Schichtung, die in den Belägen des 3. Bereiches nicht mehr auftritt, sodass eine grundsätzliche Reduktion der Belagsmächtigkeit und der Anzahl der Schichten in Rauchgasrichtung festgestellt wird (Abb. 14).

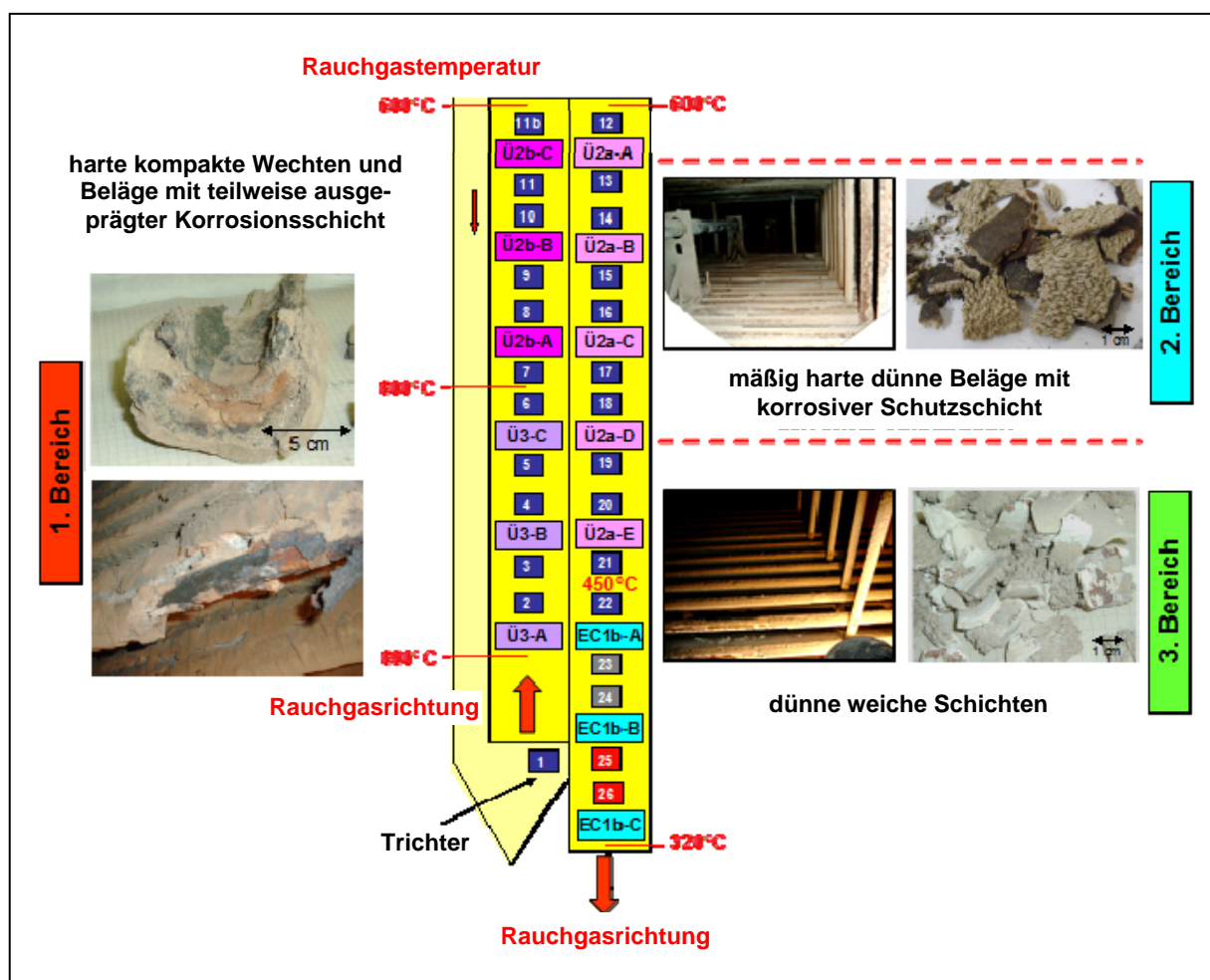


Abb. 14 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 2

### 4.1.3 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge geht aus Abb. 15 hervor. Es können 3 verschiedene Bereiche auskartiert werden, in denen die mineralogische Phasenzusammensetzung der einzelnen Beläge sehr unterschiedlich ist und mit den Ergebnissen der makroskopischen Gefügebeschreibungen korreliert.

Im 1. Bereich treten bei Rauchgastemperaturen von 680°C bis 500°C, insbesondere in den unteren Überhitzer-Paketen des 3. Zuges, massive Wechten im Dezimeterbereich auf, die zum großen Teil aus  $\text{CaSO}_4$  bestehen. Direkt am Rohr wird eine sehr dünne Schicht im Millimeterbereich aus den Chloriden  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und den Sulfaten  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  festgestellt, wobei der anschließende massivere Teil der Wechten größtenteils aus  $\text{CaSO}_4$  aufgebaut ist, in den  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  sowie Bestandteile der Ofenschlacken, wie Silikate und Oxide, eingebaut sind. Die Beläge sind voluminös, hart und teilweise treten starke Korrosionserscheinungen an der Rohroberfläche auf, die an der Anströmseite stärker ausgeprägt sind und partiell als eisenoxidreiche Schichten an den Belägen anhaften.

Im 2. Bereich (Rauchgastemperaturen: 500°C bis 450°C) wird ein deutlicher Wechsel sowohl im makroskopischen Gefüge als auch in der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge festgestellt. Der in den Wechten des 1. Bereiches dominierende Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) nimmt zugunsten von  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  deutlich ab. Daneben treten in geringerem Umfang die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  auf. Die Beläge bilden keine großen Wechten mehr aus  $\text{CaSO}_4$  aus, sondern bestehen aus unterschiedlichen Schichten, die in Rohrnähe sehr dünn (mm-Bereich) und rohrfern mächtiger ausgebildet sind und im Wesentlichen aus kalium- und natriumreichen Sulfaten bestehen.

Im 3. Bereich (Rauchgastemperaturen: 450°C bis 320°C) dominiert  $\text{KNaSO}_4$ . Außerdem treten  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  sowie die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  auf.

Zusätzlich zu den Belägen aus dem Bereich der Wärmetauscher konnten im Bereich der Trichter Staubproben gezogen werden. Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube, die im Trichter vor Eintritt in den Bereich der Wärmetauscher beprobt wurden, ist in Abb. 16 dargestellt. Die Stäube setzen sich aus dem Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), den Chloriden  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  sowie aus festen Bestandteilen der Ofenschlacken (Silikate, Oxide) zusammen, die mit den Rauchgasen aus dem Gutbett ausgetrieben werden.

### 4.1.4 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen für die Belagsbildung im MK 2 erstellt werden. Die Verhältnisse im MK 2 bilden das Temperaturprofil von ca. 680°C (Kesseleintritt) bis ca. 320°C (Bereich der Economizer) ab. Die in den Belägen bei den jeweiligen Rauchgastemperaturen auftretenden Sulfat- und Chloridphasen gehen aus Abb. 17 hervor.

Bei Rauchgastemperaturen zwischen ca. 680°C und 500°C dominieren Calciumsulfate (Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ ), die bei Temperaturen < 500°C von kalium-natrium-reichen Sulfaten als Hauptbestandteil in den Belägen abgelöst werden. Bis zu Temperaturen von ca. 470°C werden noch deutliche Mengen von Natriumsulfat und Kaliumcalciumsulfaten angetroffen, während im Temperaturbereich zwischen 470°C und 320°C zum ersten Mal natrium-calcium-reiche Sulfate auftreten (Abb. 17).

Die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  werden über das ganze Temperaturspektrum verteilt in den Belägen festgestellt.

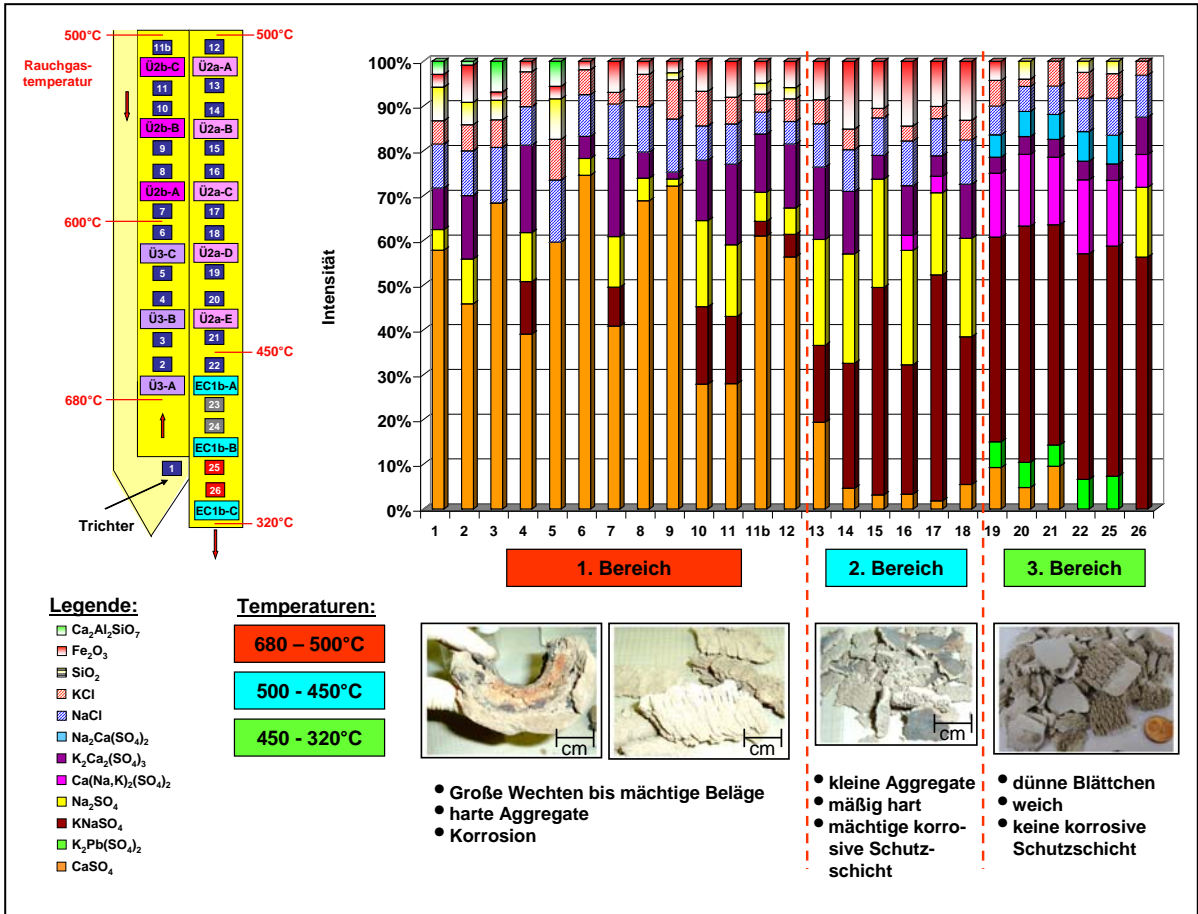


Abb. 15 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: MHKW Mannheim, MK 2

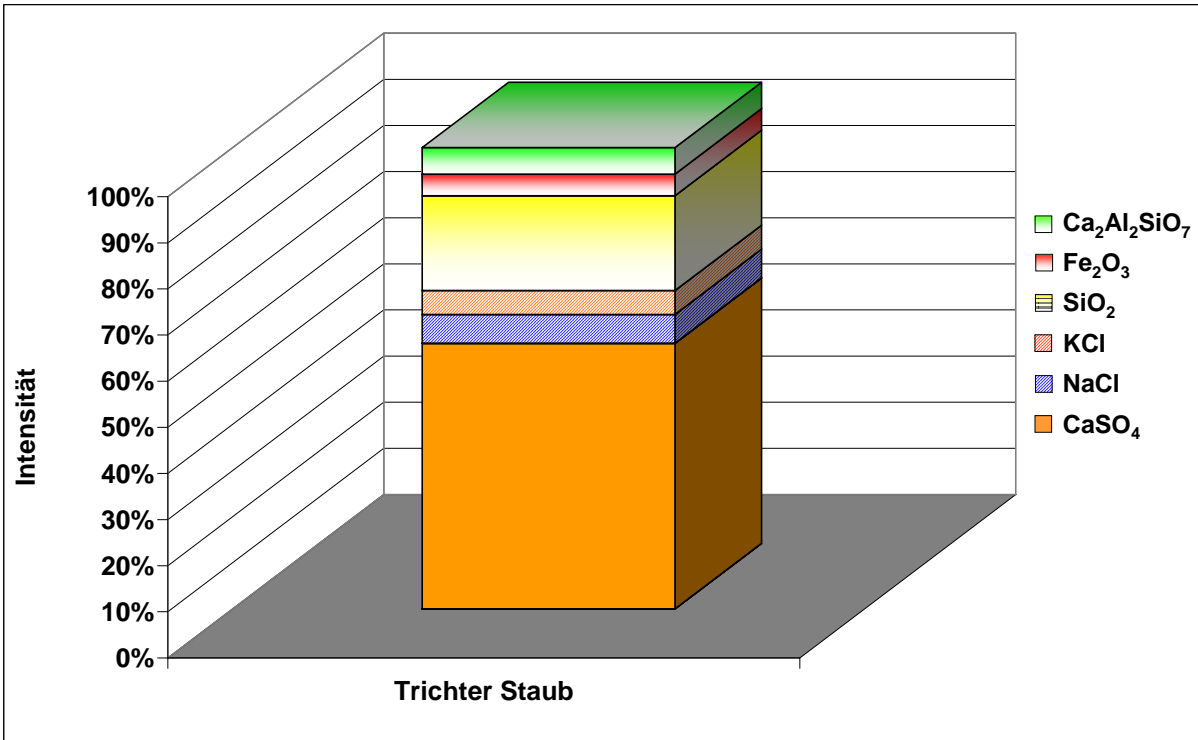


Abb. 16 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Trichterstäube: MHKW Mannheim, MK 2

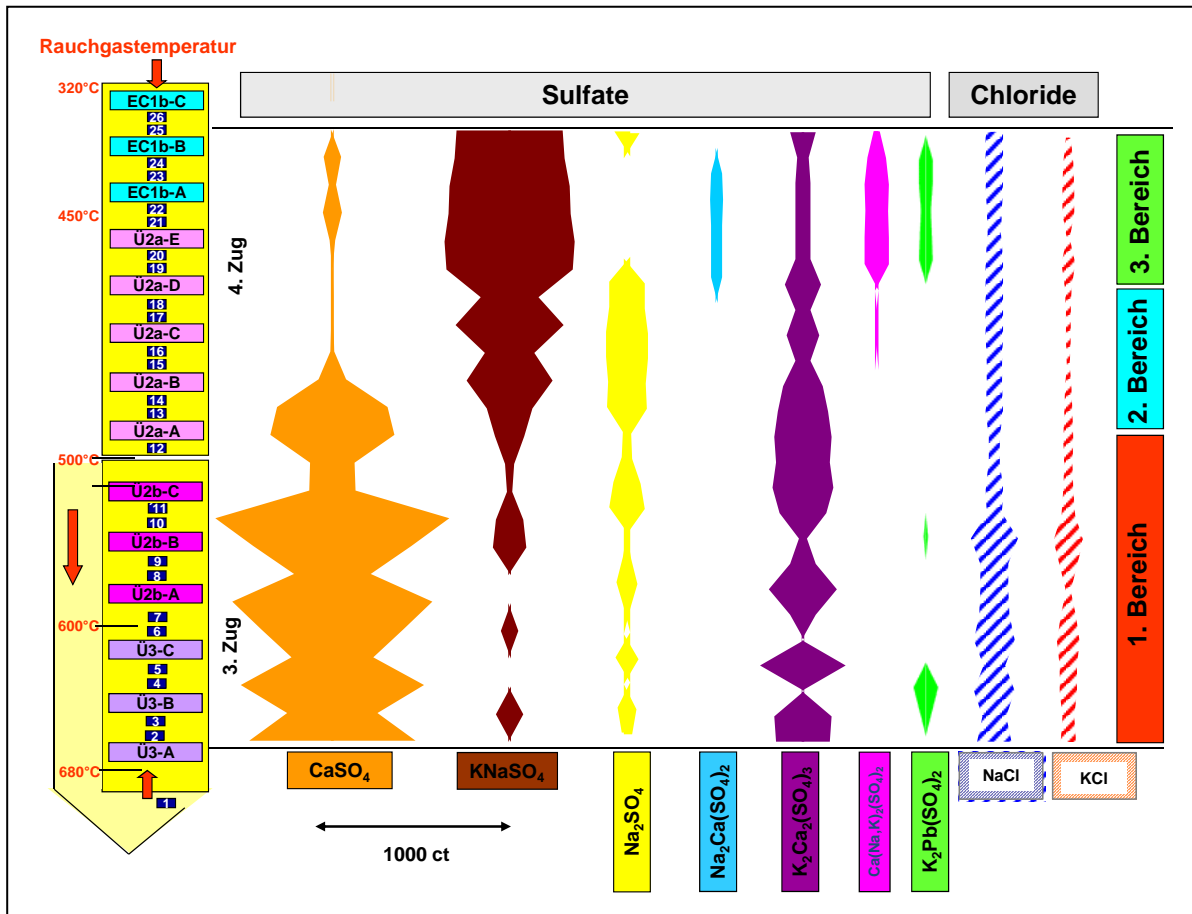


Abb. 17 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzerflächen und Economizern: MHKW Mannheim, MK 2

#### 4.1.5 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge im MK 2 gehen aus den Abbildungen 18 bis 20 hervor.

Die **Natrium**gehalte liegen zwischen 4% und 15% und zeigen mit einer Ausnahme (Probe 19) ab dem Überhitzer 2a-A (Probe 13) eine deutliche Anreicherung, die auf das verstärkte Auftreten der Sulfate  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Mineralbestand der Beläge zurückgeführt werden kann (Abb. 18).

Die **Kalium- und Calcium**gehalte schwanken zwischen 4% und 15% (Kalium) und 2% und 10% (Calcium). Kalium und Calcium bauen die unterschiedlichsten Mineralphasen in den Belägen mit auf und können somit in erster Linie bestimmten Sulfatphasen zugeordnet werden. So korrelieren z.B. die hohen Anhydritgehalte zu Beginn des Rauchgasweges mit den hohen Ca-Gehalten (Abb. 18).

**Chlor** ist zu Beginn des Rauchgasweges in einigen Proben angereichert und deutet auf die  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KCl}$ -Anreicherungen in den einzelnen Belägen hin (Abb. 18).

**Schwefel** zeigt mit Gehalten von bis zu 20% die höchsten Werte und verläuft über das gesamte Spektrum mit nur einigen Ausnahmen nahezu einheitlich. Dies geht auf die Dominanz der Sulfate in den Belägen zurück (Abb. 18).

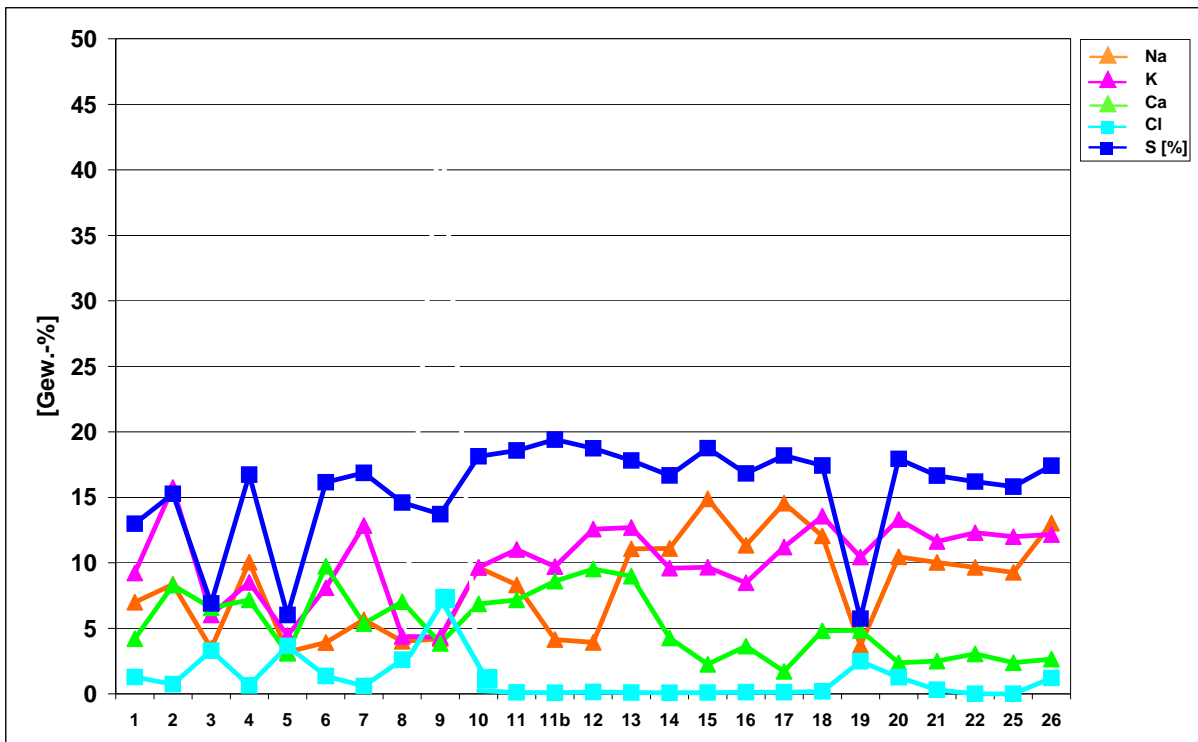


Abb. 18 Hauptelementverteilung in den Belägen: MHKW Mannheim, MK 2

Die **Eisen**gehalte liegen weitgehend zwischen 1% und 2%. Im Bereich des Überhitzers Ü2a bis zum Überhitzer Ü2a-D (Proben 13-19) werden höhere Eisengehalte bis 8% festgestellt, die möglicherweise auf eine probenahmebedingte Anreicherung von Eisenmineralen aus der Korrosionsschicht zurückgehen (Abb. 19).

Die **Zink**gehalte liegen zwischen 1% und nahezu 3% und lassen keine Korrelation zu belagsaufbauenden Mineralphasen erkennen (Abb. 19). Zink kann die Mineralphase  $K_2Zn(SO_4)_2$  aufbauen oder in Sulfatstrukturen mit eingebaut werden.

Die **Blei**gehalte liegen zwischen 0,06% und ca. 3% und zeigen im Bereich des oberen Überhitzerpaketes und im Bereich der Economizer das Auftreten der Mineralphase  $K_2Pb(SO_4)_2$  an (Abb. 19).

**Chrom** und **Nickel** sind ab dem Überhitzer 2b-C bis zum Überhitzer 2a-D (Proben 11-19) teilweise deutlich angereichert. Diese lokalen Anreicherungen gehen vermutlich auf die probenahmebedingten Anteile der korrosiven Schutzschicht in den Belägen zurück (Abb. 20).

Die **Kupfer**werte zeigen in Rauchgasrichtung mit einer Ausnahme einen einheitlichen Verlauf zwischen 0,05% und 0,2% (Abb. 20).

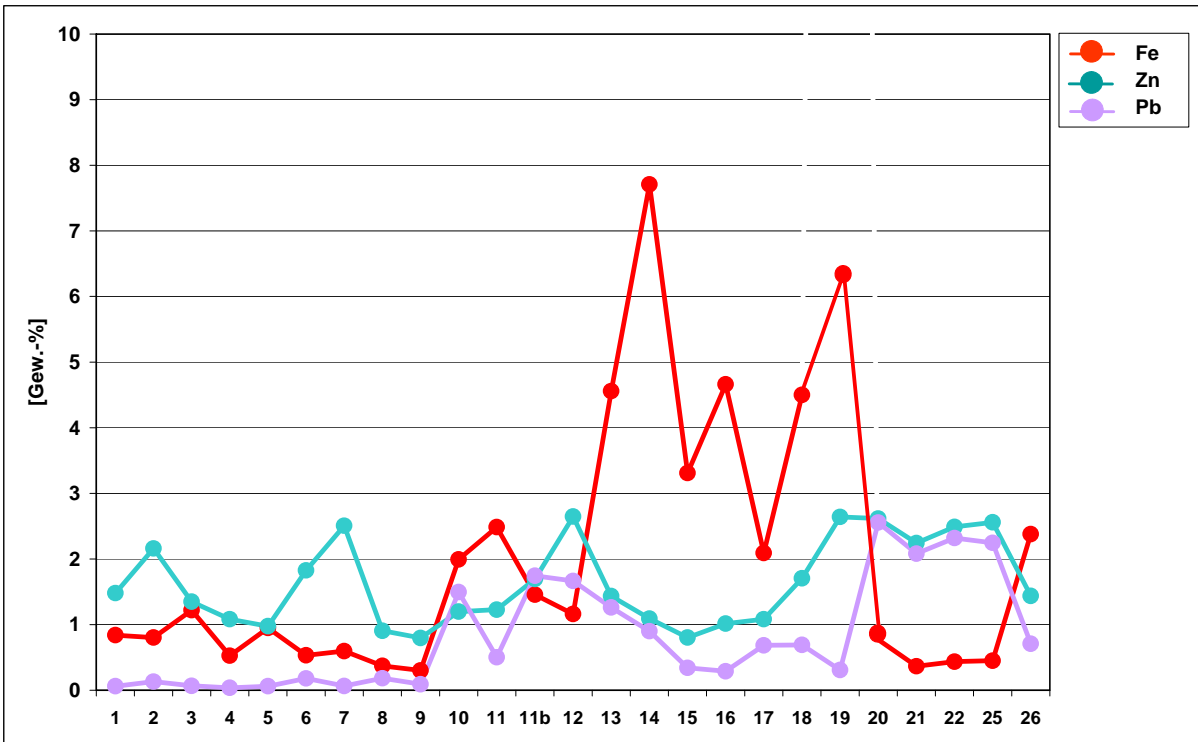


Abb. 19 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: MHW Mannheim, MK 2

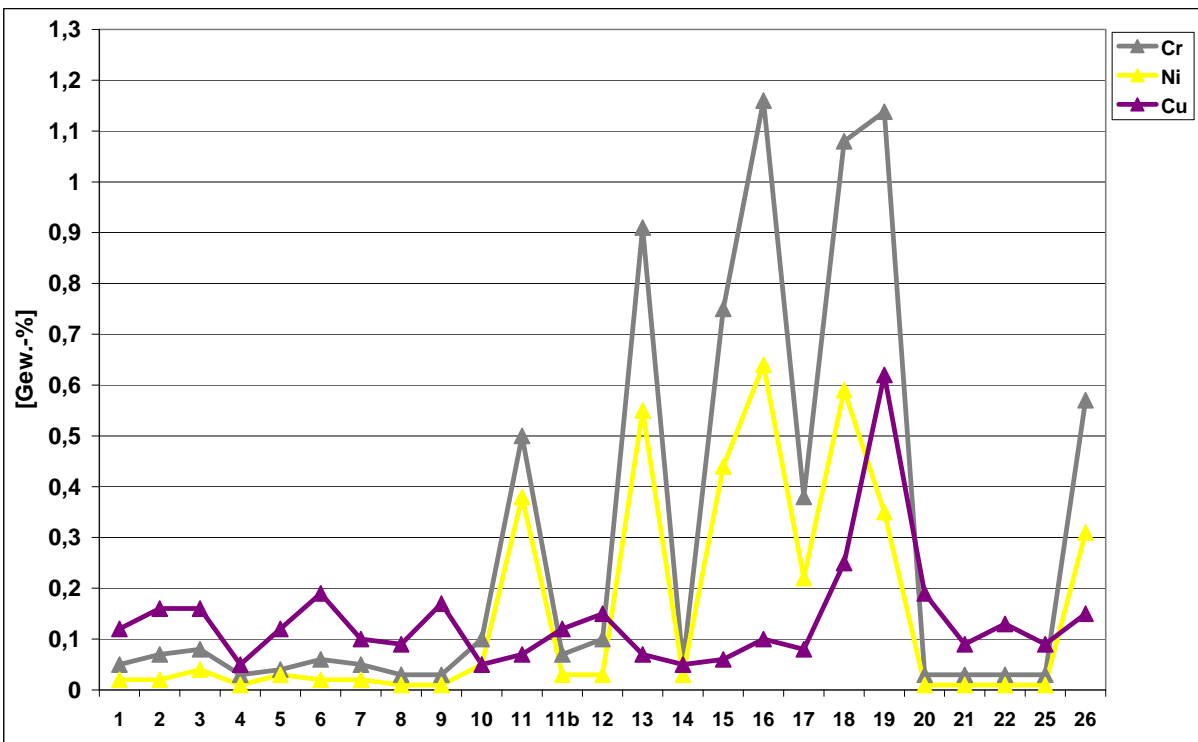


Abb. 20 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: MHW Mannheim, MK 2

## 4.2 Belagsbildung im MHKW Mannheim: Müllkessel 4

Der Müllkessel 4 (MK 4) des MHKW Mannheim ist als Hochdruck-Dampferzeuger mit 120 bar/520°C ausgelegt, damit elektrische Energie mit einem möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrad erzeugt werden kann. Der Müll wird auf einem Vorschubrost ohne Zufeuerung fossiler Energieträger bei Temperaturen von bis zu 1.200°C verbrannt.

### 4.2.1 Probenahme

Der MK 4 des MHKW Mannheim wurde zweimal beprobt, wobei die erste Probenahme zu einem Zeitpunkt erfolgte, in dem eine verstärkte Wechtenbildung im unteren Paket des ECO 2.3 unten festgestellt wurde und der Kessel zur Abreinigung der starken Belagsbildung bis zu viermal jährlich abgefahren werden musste. Die zweite Probenahme wurde nach einer von den Autoren empfohlenen Umbaumaßnahme zur Steigerung der Energieeffizienz durchgeführt, wobei im Hinblick auf eine Reduzierung der Belagsbildung im kritischen Wärmetauscherpaket „ECO 2.3 unten“ eine doppelte Teilung des Rohrsystems vorgenommen wurde, um die Rohrfläche zu verringern, an der vorher große Mengen klebriger Rauchgaspartikel auftrafen und voluminöse, harte Beläge ausbildeten, die schlecht abzureinigen waren. Eine Gegenüberstellung der Untersuchungsergebnisse der ersten und zweiten Probenahme erfolgt im Kapitel 13.1 „Umgesetzte Maßnahmen zur Belagsreduzierung im Müllkessel 4“.

Die Probenahmepunkte der Beläge und Wechten im MHKW Mannheim im 3. Zug des MK 4 gehen aus Abb. 21 hervor. Die Beläge wurden auf der An- und Abströmseite der Economizer entlang des Rauchgasweges beprobt und mineralogisch-chemisch sowie zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht.

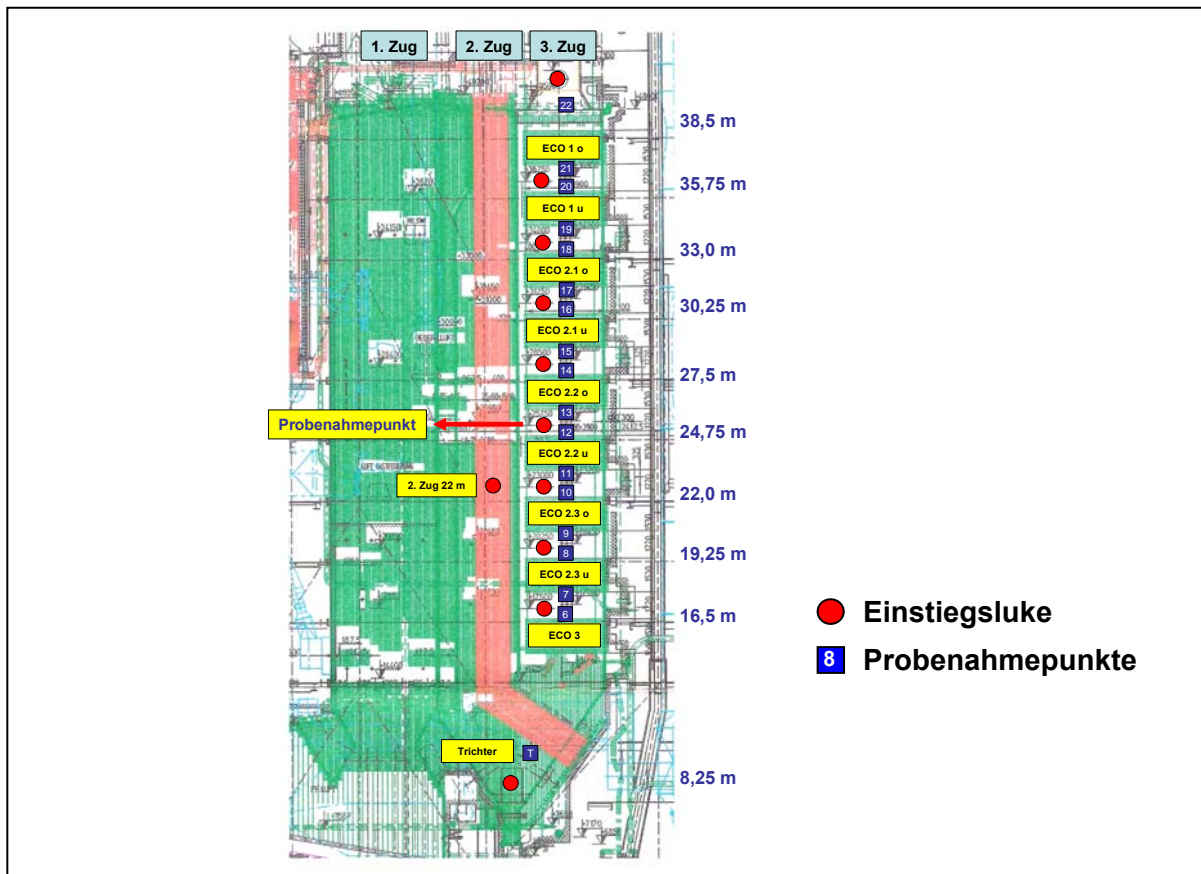


Abb. 21 Fließschema und Probenahmepunkte: MHKW Mannheim, MK 4



## 4.2.2 Untersuchungsergebnisse 1. Probenahme

### 4.2.2.1 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Die makroskopische Gefügeanalyse der Beläge auf den Wärmetauscherflächen zeigt einen differenzierten Schichtaufbau der einzelnen Beläge, der sich entlang der Rauchgasrichtung ändert. Im MK 4 des MHKW Mannheim können vier unterschiedliche Bereiche auskartiert werden. Im 1. Bereich erreichen die Wechten eine Größe von bis zu mehreren Dezimetern, wobei die Mächtigkeit der Beläge vom ECO 2.3 unten zum ECO 2.3 oben abnimmt. Im 2. Bereich bilden die Beläge keine großen Wechten mehr aus, sondern bestehen aus unterschiedlichen Schichten im Zentimeterbereich, die in Rohrnähe sehr dünn (mm-Bereich) und rohrfern mächtiger ausgebildet sind. Im 3. und 4. Bereich geht die Belagsmächtigkeit stark zurück, sodass im 4. Bereich lediglich dünne, rohnahe Schichten im Millimeterbereich festgestellt werden (Abb. 22).

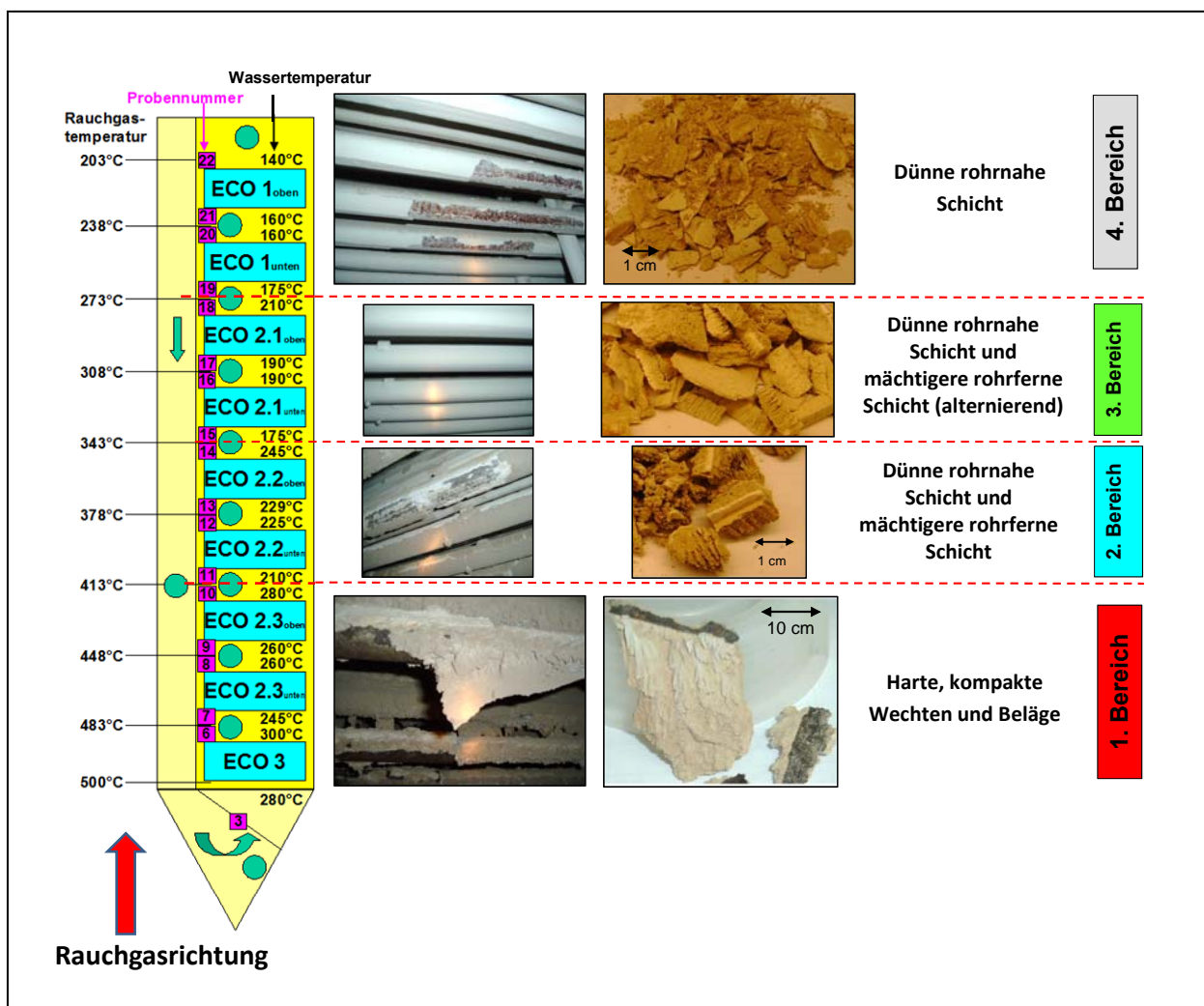


Abb. 22 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

Entlang des Rauchgasweges werden drei deutliche Fazieswechsel innerhalb der Beläge festgestellt. Der erste Fazieswechsel tritt zwischen der Abströmseite im Bereich des ECO 2.3 oben und der Anströmseite des ECO 2.2 unten auf. Hier wechseln harte voluminöse Wechten und Beläge im Dezimeterbereich (1. Bereich) zu Belägen, die aus einer dünnen rohrnahen weißen Schicht und einer mächtigeren sandigen grauen Schicht im Zentimeterbereich aufgebaut sind (2. Bereich).

Der zweite Fazieswechsel tritt zwischen der Abströmseite im Bereich ECO 2.2 oben und der Anströmseite ECO 2.1 unten auf. Ab diesem Bereich kommt es zu einem alternierenden Auftreten eines Belages von einer Schichtdicke von einigen Millimetern, der aus einer dünnen weißen rohrnahen Schicht mit grauen Aufwachsungen sowie einem Belag, der lediglich aus einer weißen tonigen Schicht besteht, aufgebaut ist (3. Bereich).

Der dritte Fazieswechsel folgt zwischen der Abströmseite des ECO 2.1 oben und der Anströmseite des ECO 1 unten. Ab hier treten nur noch Beläge im Millimeterbereich auf, die sich aus einer dünnen weißen tonigen Schicht aufbauen.

#### **4.2.2.2 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge**

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, die im MK 4 des MHKW Mannheim sowohl an der An- als auch an der Abströmseite der Wärmetauscherflächen beprobt wurden, geht aus Abb. 23 hervor. Es werden 4 verschiedene Bereiche entlang der Rauchgasrichtung auskartiert, in denen sich die mineralogische Phasenzusammensetzung der einzelnen Beläge sehr deutlich voneinander unterscheiden und mit den Ergebnissen der makroskopischen Gefügebildungen korreliert werden kann.

Im 1. Bereich (500°C bis 413°C) setzen sich die großen und harten Wechten größtenteils aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und weiteren Sulfatphasen, wie  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  /  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  sowie in geringerem Umfang aus Chloriden ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) zusammen. Außerdem enthalten die Beläge Partikel aus der Ofenschlacke, die aus Silikaten ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) und Oxiden ( $\text{SiO}_2$ ) bestehen, und während des Wachstums der Beläge in die Struktur mit eingebaut werden. Die Sulfatphase  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  /  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$  bildet lediglich eine dünne Schicht aus.

Im 2. Bereich (413°C bis 343°C) wird ein deutlicher Wechsel sowohl im makroskopischen Gefüge als auch in der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge festgestellt. Der in den Wechten des 1. Bereiches dominierende Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) nimmt zugunsten von  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  deutlich ab.

Im 3. Bereich (343°C bis 273°C) und im 4. Bereich (273°C bis 206°C) nehmen die Chloridgehalte temperaturbedingt auf Kosten der unterschiedlichsten Sulfatphasen deutlich zu und die Belagsmächtigkeit geht stark zurück.

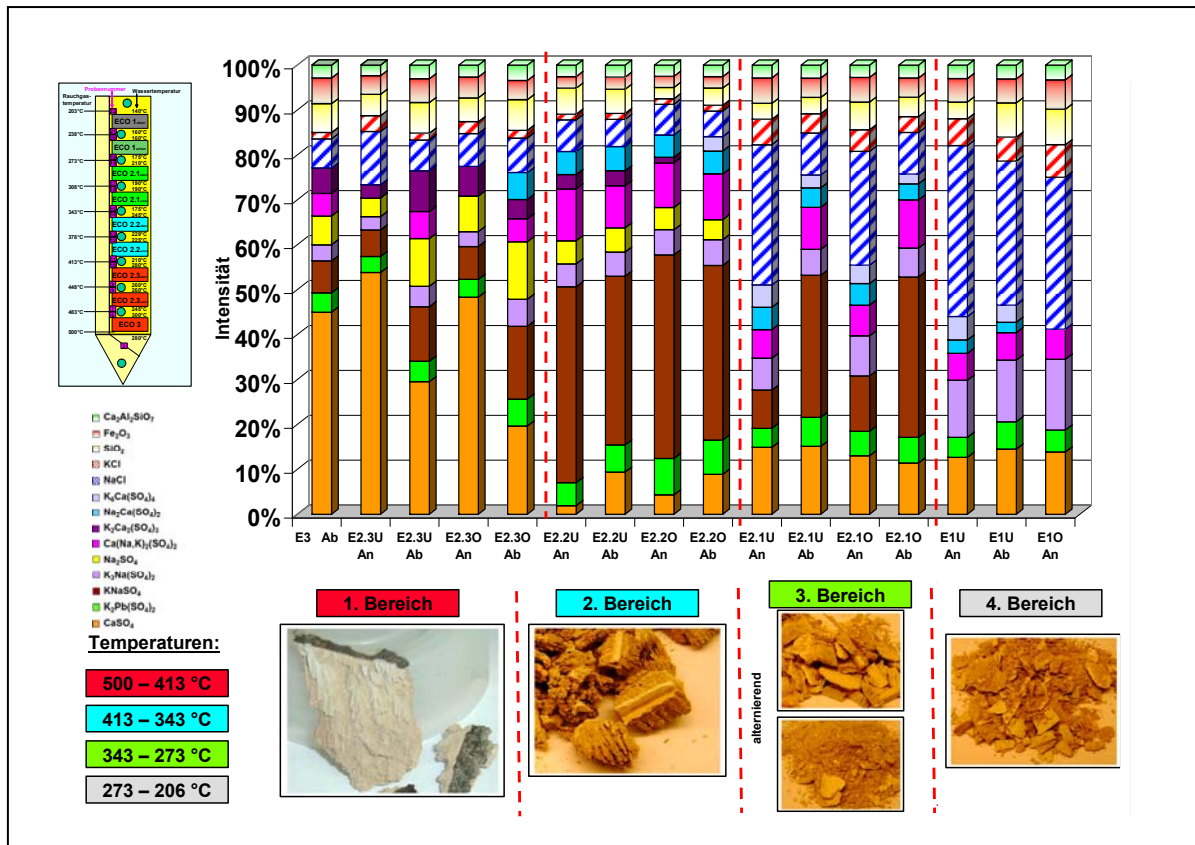


Abb. 23 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

#### 4.2.2.3 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Da die einzelnen Beläge des MK 4 sehr starke Änderungen in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild aufweisen und sehr häufig Beläge mit mehreren Schichten oder Zonen auftreten, wurden die Beläge zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht. Die mineralogisch-stratigraphischen Untersuchungsergebnisse an den Belägen der An- und Abströmseite zwischen dem ECO 3 und dem ECO 2.2 oben gehen aus den Abb. 24 bis 31 hervor.

Während im **ECO 3** an der Rohrseite die Beläge aus Calcium-, Kalium-Calcium-, Kalium-Blei-, Natrium- und Bleisulfatphasen sowie aus einer geringen Menge an Chlorid-, Oxid-, und Silikatphasen aufgebaut sind, wird an der Rauchgasseite in den Belägen als Sulfatphase ausschließlich Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) festgestellt (Abb. 24).

Im **ECO 2.3 unten Anströmseite** sind die Beläge zwischen der Rohrseite und der Rauchgasseite sehr einheitlich aufgebaut und setzen sich im Wesentlichen aus Calciumsulfat- und Chloridphasen sowie aus Silikatphasen der Ofenschlacke zusammen. Direkt am Rohr ist eine dünne Korrosionsschicht ausgebildet, die in geringen Mengen auch Bleisulfat enthält. Im **ECO 2.3 unten Abströmseite** wird ein sehr deutlicher Unterschied in der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge zwischen der Rohr- und Rauchgasseite festgestellt. Während in den Belägen auf der Rohrseite  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  sowie weniger deutlich ausgeprägt  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  /  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$  angereichert sind und direkt am Rohr in der dünnen Korrosionsschicht  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden konnte, treten in den Belägen der Rauchgasseite deutlich höhere Gehalte an  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{SiO}_2$  auf. In geringem Umfang wird eine Zunahme der Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  festgestellt (Abb. 25, 26).

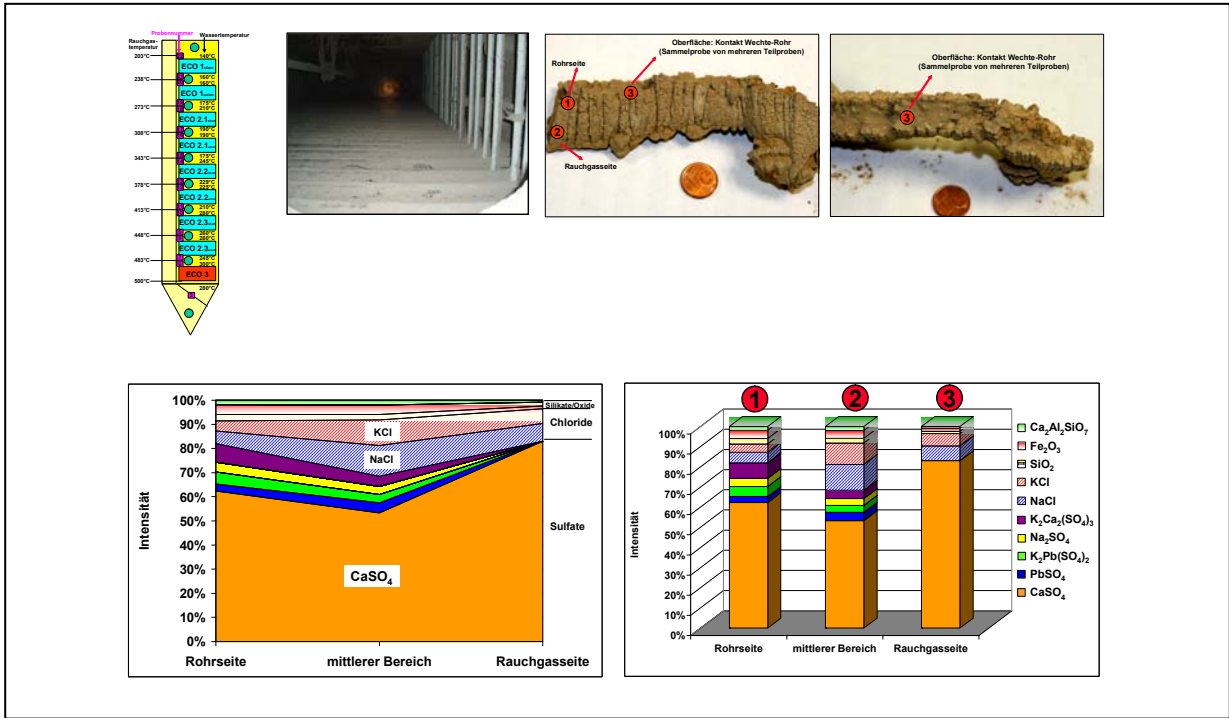


Abb. 24 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 3: MHW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

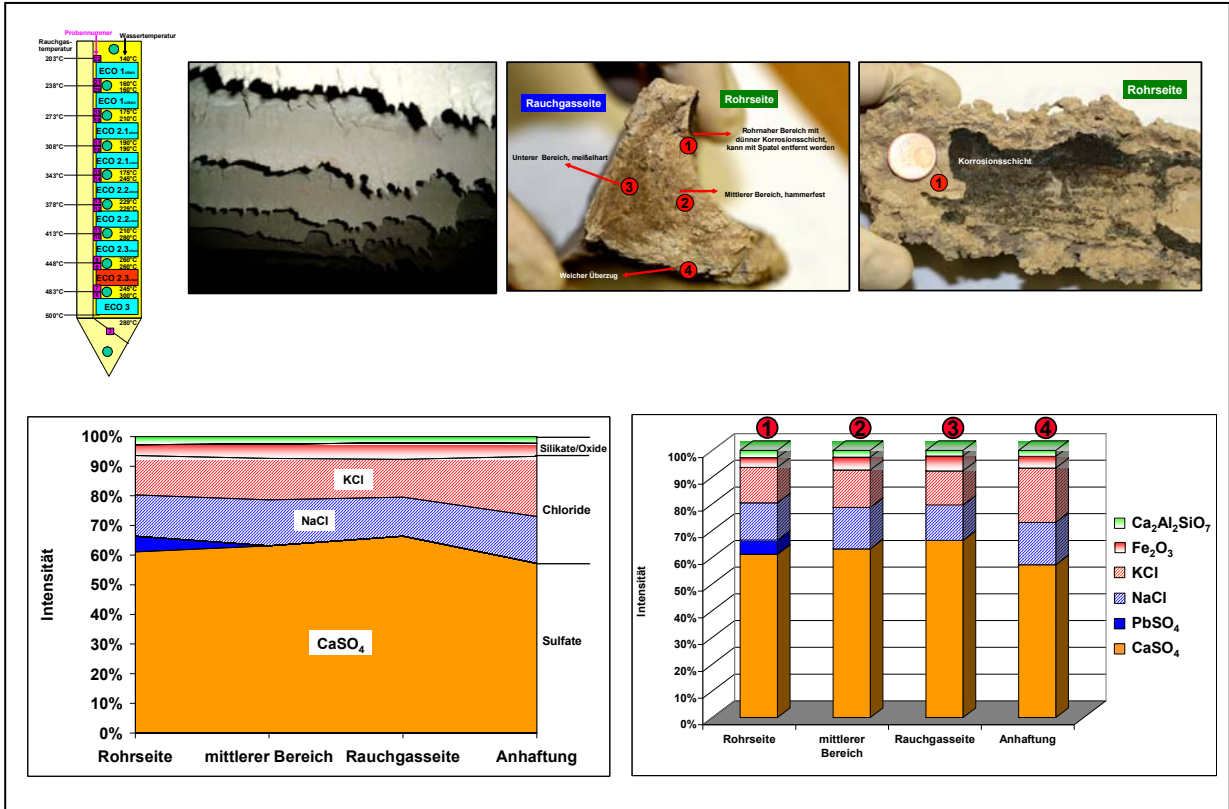


Abb. 25 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 unten Anströmseite: MHW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

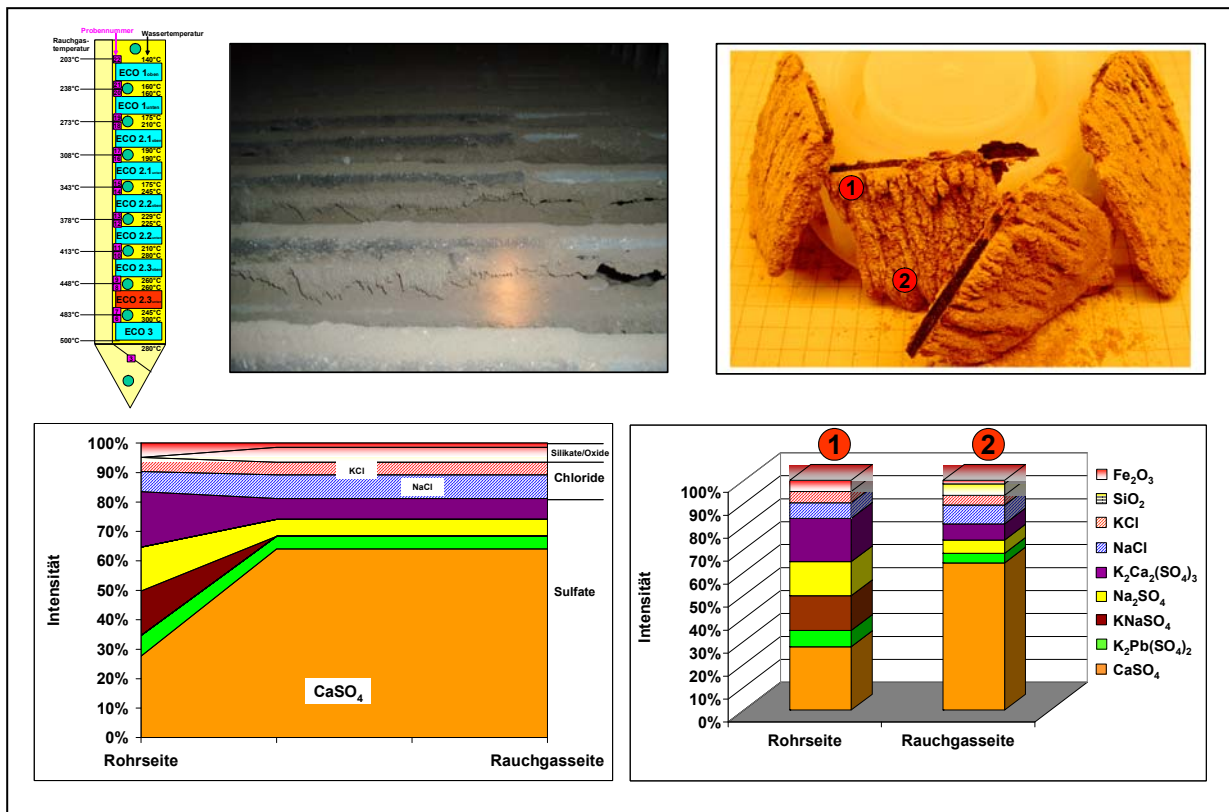


Abb. 26 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 unten Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

Während im **ECO 2.3 oben Anströmseite** die Beläge auf der Rohrseite neben der Hauptphase CaSO<sub>4</sub> aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sowie in geringerem Umfang aus Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / K<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sowie Chloriden bestehen und direkt am Rohr Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> festgestellt wird, zeigen die Beläge auf der Rauchgasseite vergleichsweise deutlich höhere Chloridgehalte und eine Abnahme natrium- und kaliumhaltiger Sulfatphasen. Die Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite des **ECO 2.3 oben Abströmseite** zeigen sehr deutliche Unterschiede in ihrer mineralogischen Phasenzusammensetzung. Auf der Rohrseite treten in dem sehr dünnen, weißen Bereich KNaSO<sub>4</sub> als Hauptphase sowie akzessorisch Ca(Na,K)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und im Spurenbereich PbSO<sub>4</sub> auf, während in den Belägen der Rauchgasseite CaSO<sub>4</sub> die Hauptphase darstellt und K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> angereichert ist (Abb. 27, 28).

Die Beläge im **ECO 2.2 unten Anströmseite** zeigen deutliche Unterschiede zwischen der sehr dünnen Schicht auf der Rohrseite und dem anschließenden mächtigeren Belag auf der Rauchgasseite. Auf der Rohrseite werden in den Belägen Anreicherungen von KNaSO<sub>4</sub> und Ca(Na,K)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> festgestellt, während der mächtigere Teil des Belages aus vergleichsweise höheren Anteilen aus CaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> aufgebaut ist. Auf der Abströmseite des **ECO 2.2 unten** werden sehr ähnlich aufgebaute Beläge auf der Rohr- und der Rauchgasseite festgestellt. Die Unterschiede ergeben sich aus den geringen Verschiebungen der Mengenverhältnissen zwischen KNaSO<sub>4</sub>, Ca(Na,K)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / K<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und im Auftreten von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das lediglich in den Belägen auf der Rohrseite nachgewiesen werden konnte (Abb. 29, 30).

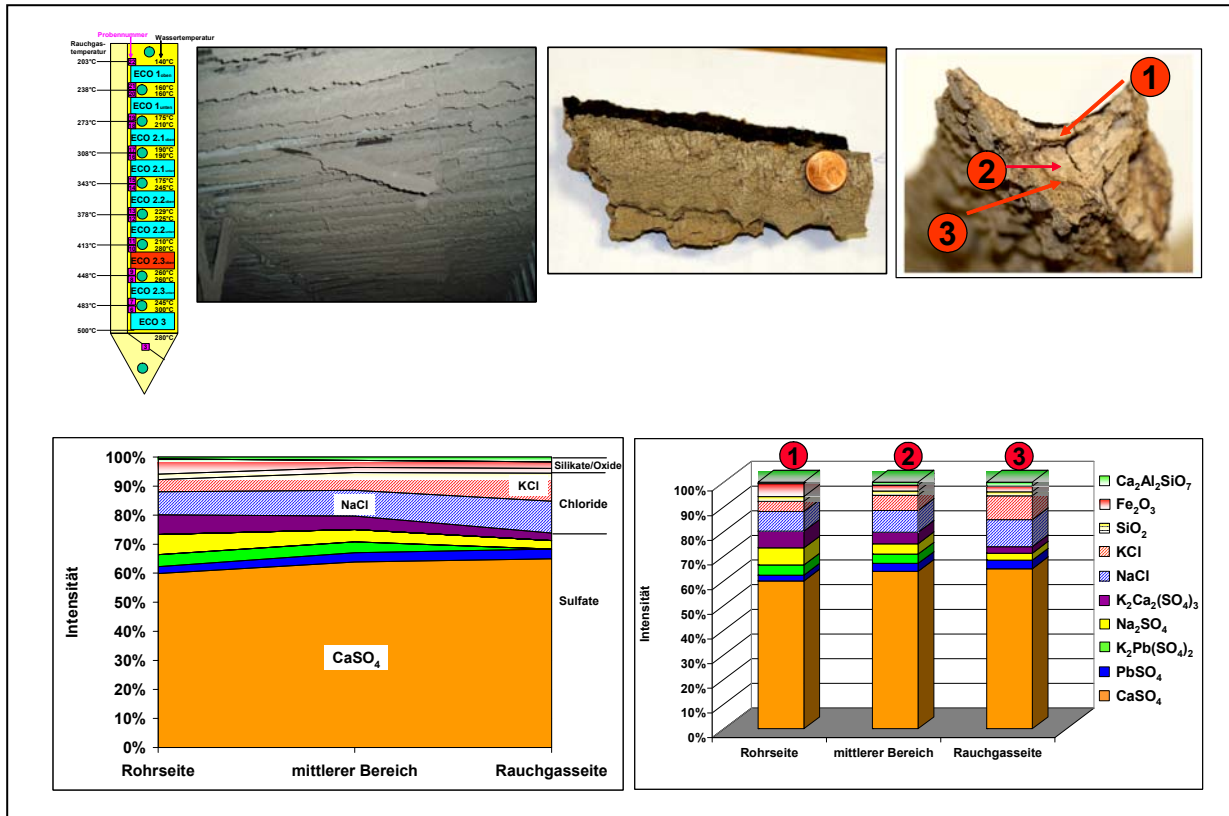


Abb. 27 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 oben Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

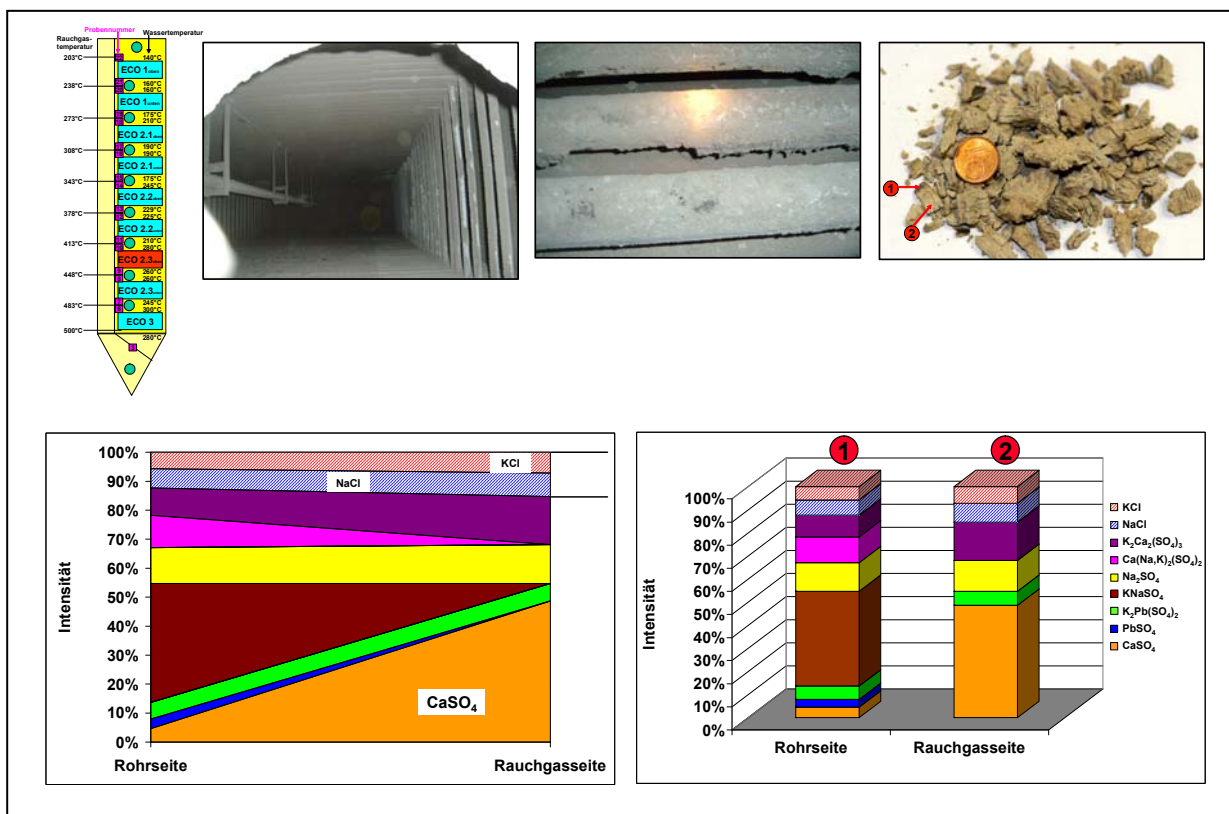


Abb. 28 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 oben Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

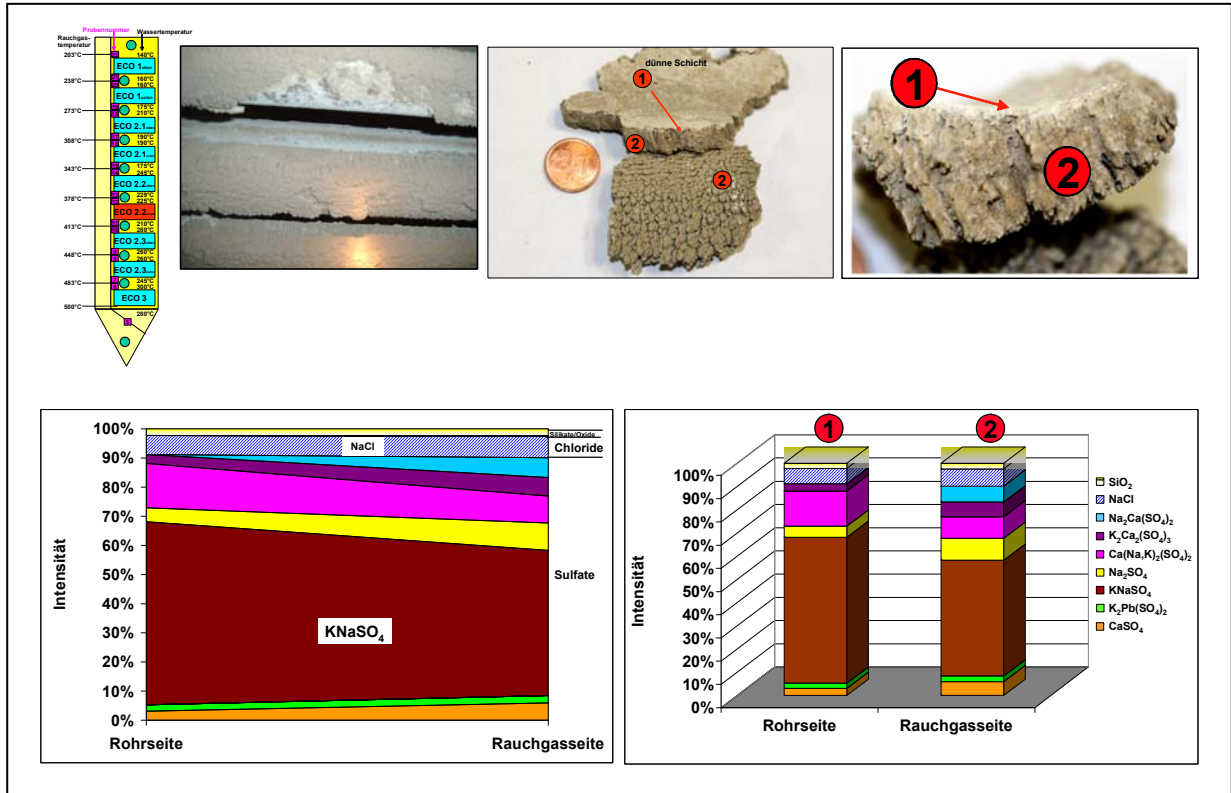


Abb. 29 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.2 unten Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

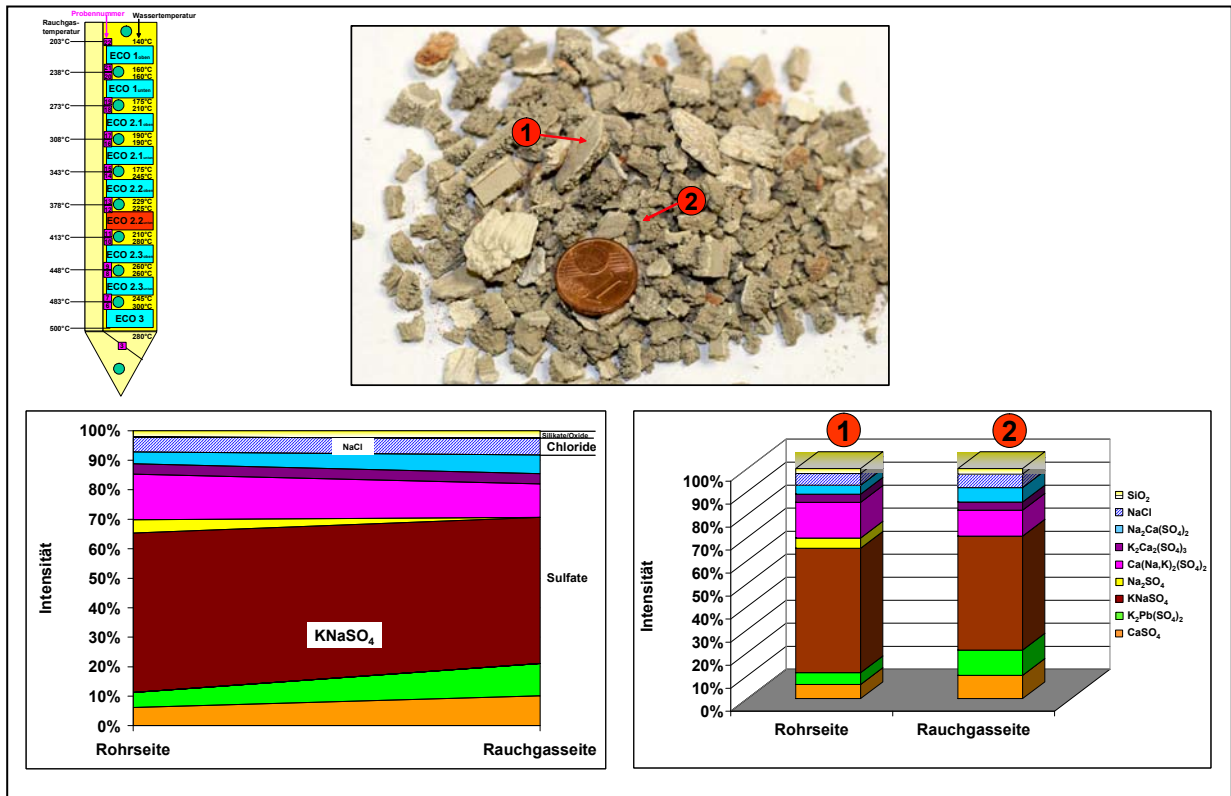


Abb. 30 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.2 unten Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

In den Belägen des **ECO 2.2 oben Anströmseite** werden sehr große Unterschiede zwischen den dünnen Blättchen auf der Rohrseite und dem darauf liegenden Staub festgestellt. Die Blättchen bestehen zum überwiegenden Teil aus  $\text{KNaSO}_4$ . Daneben treten  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$  und in geringem Umfang  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  /  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  und die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  auf. Der aufliegende Staub zeigt die mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube, wie sie an den verschiedenen Stellen des Abhitzekessels auftreten (siehe Kapitel 7 „Mineralogische Charakterisierung der Rauchgaspartikel“). Es werden hier vorwiegend die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  sowie das Sulfat  $\text{CaSO}_4$  festgestellt. Daneben treten in geringem Umfang Silikate und Oxide aus der Ofenschlacke auf (Abb. 31).

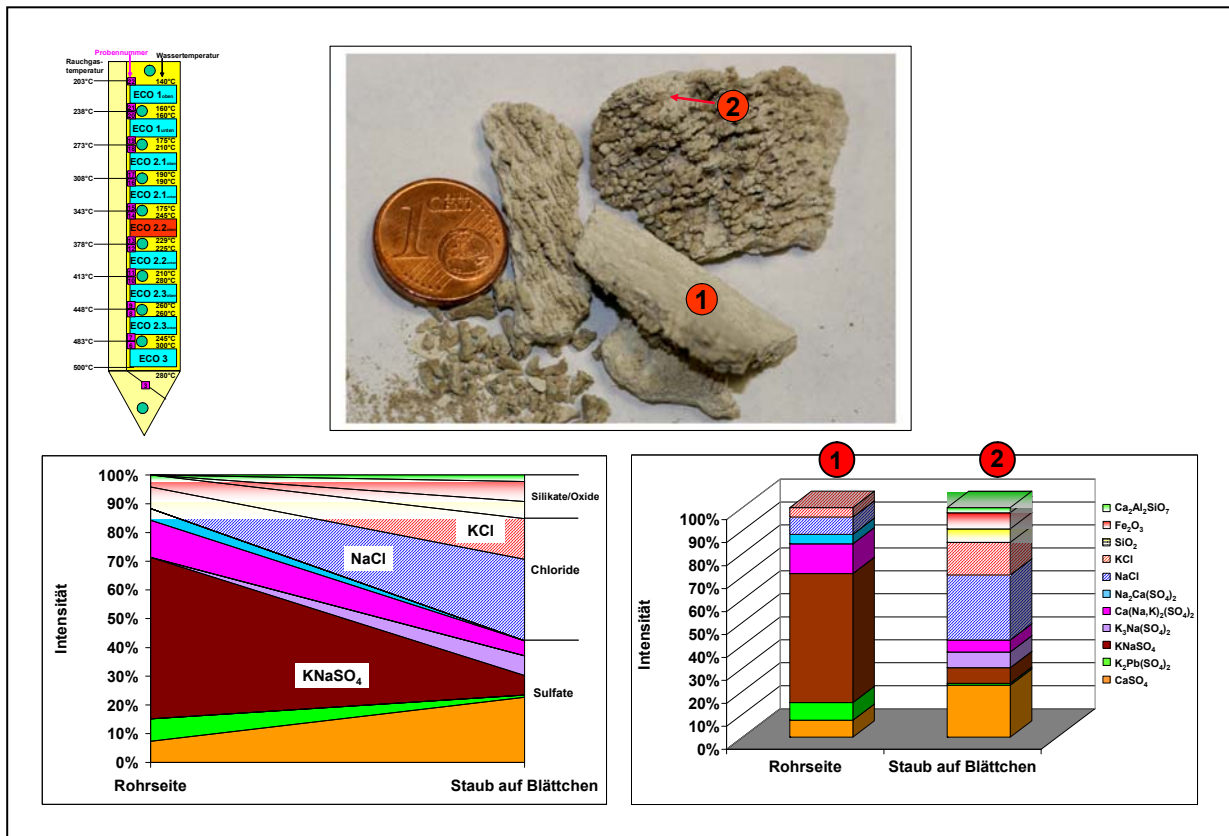


Abb. 31 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.2 oben Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

Zusammenfassend werden sehr große Unterschiede in der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge entlang des Rauchgasweges sowie zwischen der Rohr- und Rauchgasseite festgestellt, die insbesondere zwischen dem ECO 2.3 oben und dem ECO 2.2 unten auftreten (Abb. 32).



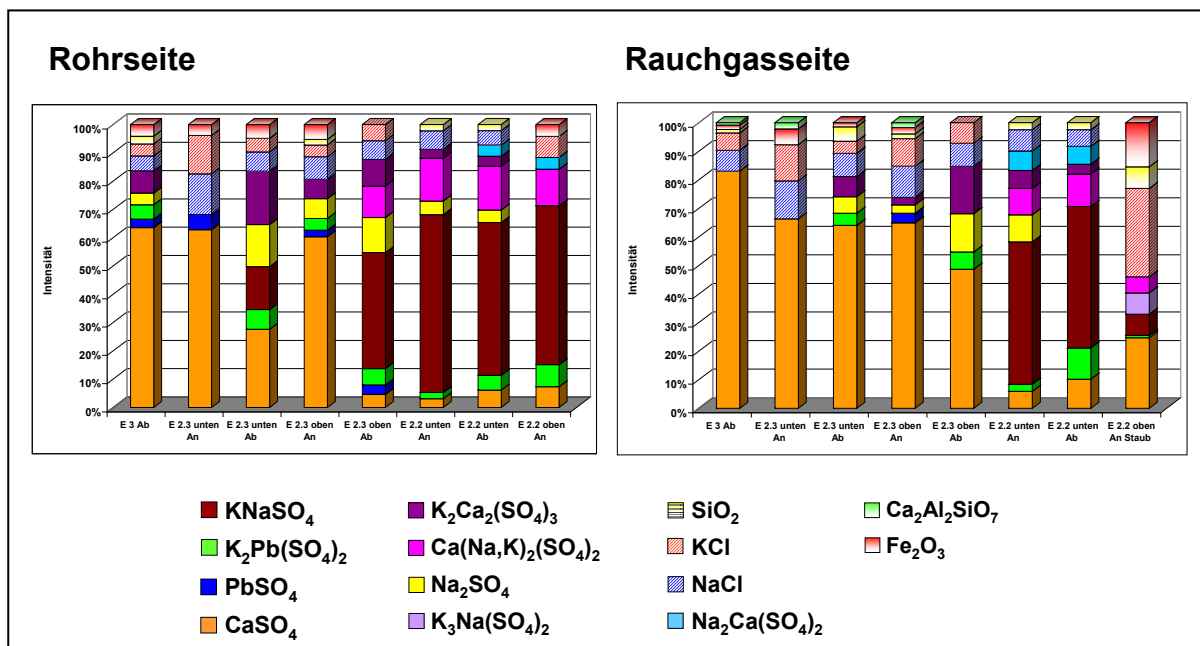


Abb. 32 Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

#### 4.2.2.4 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge des MK 4 und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im MK 4 bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 500°C (Kessel Eintritt) bis ca. 200°C (Bereich der Economizer) ab. Die dazugehörigen Sulfat- und Chloridphasen in den Belägen gehen aus Abb. 33 hervor.

Zwischen 500°C und 410°C dominiert die Calciumsulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), die zwischen 410°C und 270°C von natrium-kalium-reichen Sulfatphasen als Hauptphase in den Belägen abgelöst wird. Besonders auffällig ist das Auftreten von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  bei höheren Rauchgastemperaturen bis ca. 340°C, während diese bei niedrigeren Temperaturen verstärkt durch z.B.  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_6\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$  und  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  ersetzt werden. Insgesamt betrachtet treten in den Belägen bei hohen Rauchgastemperaturen calciumreiche Sulfatphasen auf, die in Richtung von niedrigeren Rauchgastemperaturen von natrium-kalium-reichen Sulfatphasen abgelöst werden. Bei den niedrigsten Rauchgastemperaturen am Kesselende werden bevorzugt kaliumhaltige Sulfatphasen festgestellt.

Ab Temperaturen von 320°C nimmt der Chloridanteil gegenüber den Sulfatphasen in den Belägen deutlich zu.

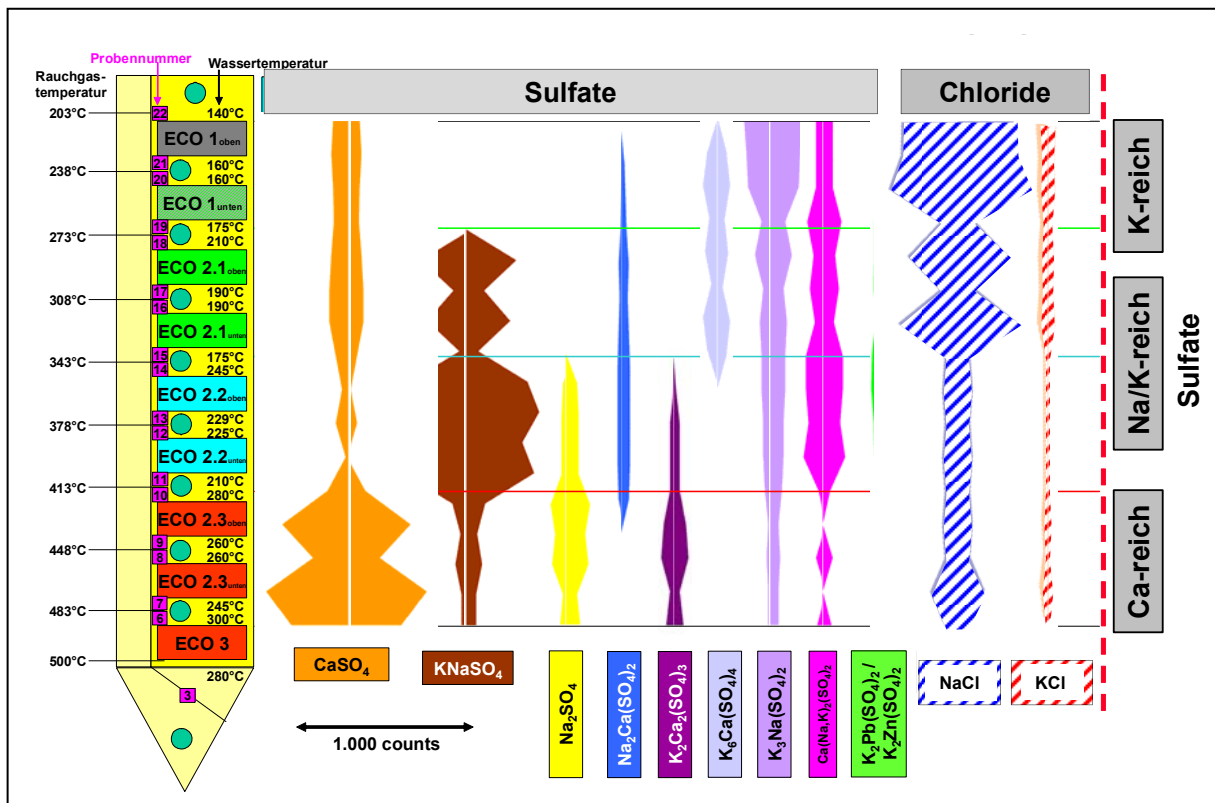


Abb. 33 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Economizerflächen: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

#### 4.2.2.5 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge im MK 4 gehen aus den Abb. 34 bis 36 hervor.

Die **Natrium**gehalte liegen zwischen 4% und 11% und zeigen im Bereich des ECO 2.2 unten und des ECO 2.2 oben eine deutliche Anreicherung, die auf das verstärkte Auftreten der Sulfatphase  $\text{KNaSO}_4$  im Mineralbestand der Beläge zurückgeführt werden kann (Abb. 34).

Die **Kalium- und Calcium**gehalte schwanken zwischen 1% und 19% (Kalium) und 1% und 9% (Calcium). Da Kalium und Calcium die unterschiedlichsten Mineralphasen in den Belägen mit aufbauen, kann keine eindeutige Korrelation zu bestimmten Mineralphasen hergestellt werden. Lediglich tendenziell können die höheren Kaliumgehalte mit dem verstärkten Auftreten von kalium-natriumhaltigen Mineralphasen korreliert werden (Abb. 34).

**Chlor** wird am Ende des Kessels sehr stark angereichert und kann auf die Kondensation von Chloriden im kälteren Kesselbereich zurückgeführt werden (Abb. 34).

**Schwefel** zeigt bis zum ECO 2.2. oben sehr einheitliche Werte zwischen 13% und 15%. Ab dem ECO 2.1 unten schwanken die Werte zwischen 6% und 14%. Die niedrigeren Schwefelgehalte korrelieren negativ mit den höheren Chloridgehalten (Abb. 34).

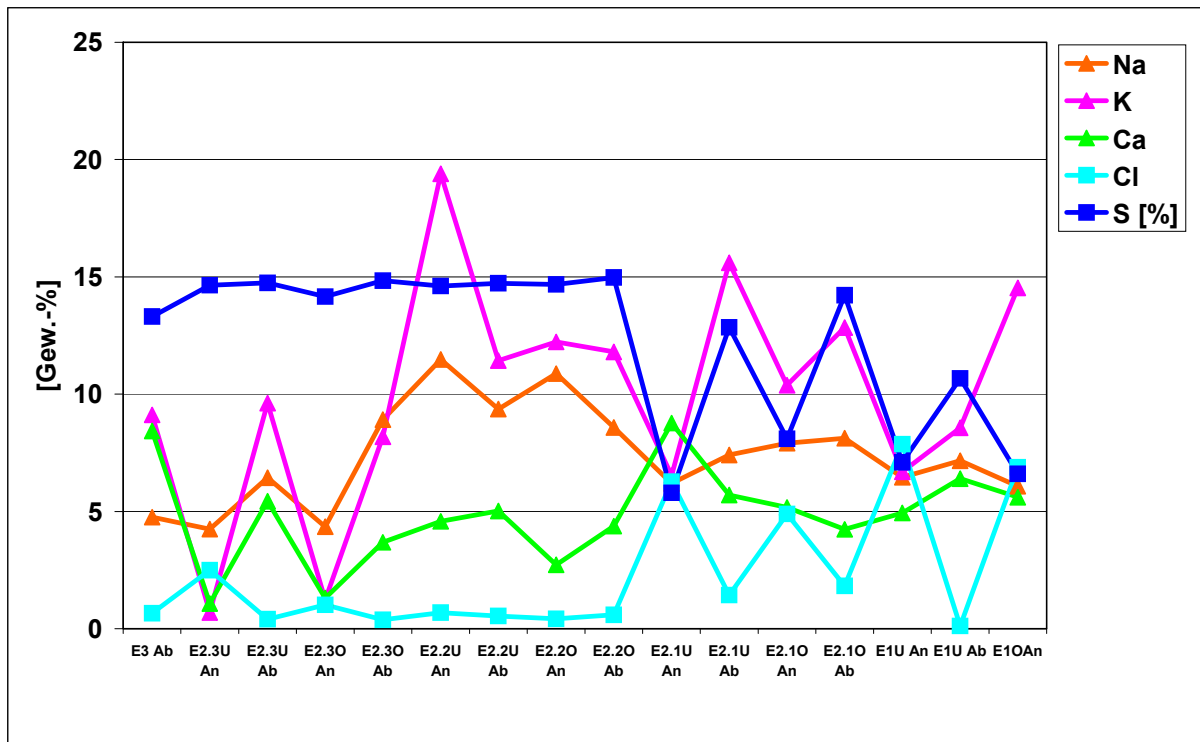


Abb. 34 Hauptelementverteilung in den Belägen: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

Die **Eisen**gehalte liegen zwischen 0,2% und 2%. Die punktuell höheren Werte gehen vermutlich auf probenahmebedingte Anreicherungen der korrosiven Schutzschicht zurück (Abb. 35).

Die **Zink**gehalte liegen zwischen 0,2% und 6% und nehmen mit Ausnahme des ersten Probenahmepunktes tendenziell in Richtung Kesselende zu (Abb. 35).

Die **Blei**gehalte liegen zwischen 0,1% und nahezu 3% und zeigen keine eindeutige Tendenz. In der Regel werden bei erhöhten Zinkgehalten auch erhöhte Bleigehalten festgestellt. Dies geht auf das Auftreten von Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2 / K_2Zn(SO_4)_2$ ), einer sulfatischen Mineralphase, die sowohl Blei als auch Zink in ihr Kristallgitter einbauen kann, zurück (Abb. 35).

**Chrom** und **Nickel** treten nur in sehr geringem Umfang von  $< 0,26\%$  in den Belägen auf und sind im ECO 3 und ECO 2.3 unten leicht angereichert (Abb. 36).

Die **Kupfer**werte zeigen in Rauchgasrichtung eine ansteigende Tendenz. Sie können jedoch nicht mit belagsaufbauenden Mineralphasen korreliert werden, da bei den mineralogischen Untersuchungen (Nachweisgrenze  $< 2\%$ ) keine Kupferminerale in den Belägen festgestellt wurden (Abb. 36).

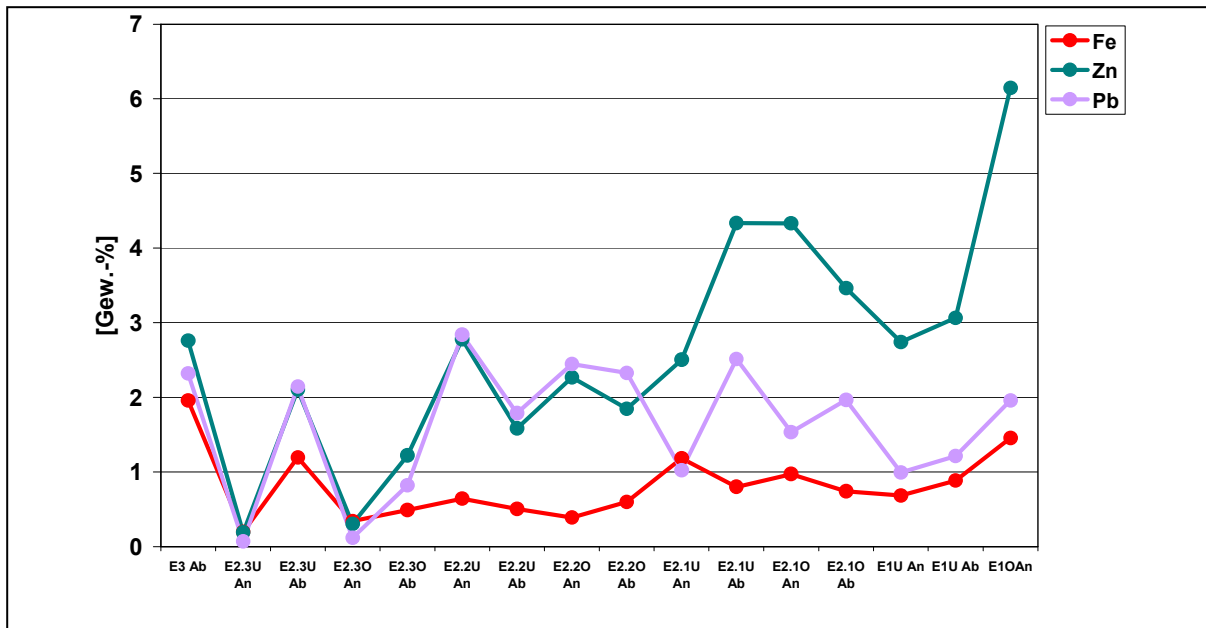


Abb. 35 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: MHKW Mannheim, MK4, 1. Probenahme

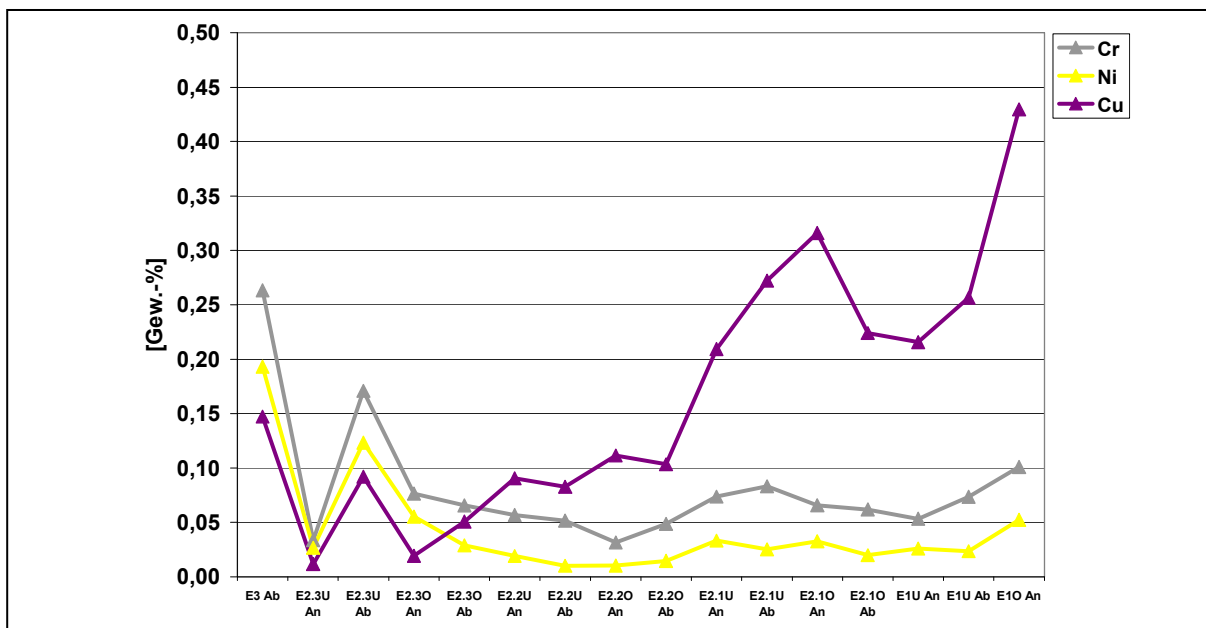


Abb. 36 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: MHKW Mannheim, MK 4, 1. Probenahme

### 4.2.3 Untersuchungsergebnisse 2. Probenahme

Die zweite Probenahme wurde nach einer von den Autoren empfohlenen Umbaumaßnahme zur Reduktion der Belagsbildung im kritischen Paket ECO 2.3 unten zur Steigerung der Energieeffizienz durchgeführt, die im Kapitel 13.1 „Umgesetzte Maßnahmen zur Belagsreduzierung im Müllkessel 4“ näher beschrieben wird.

#### 4.2.3.1 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Die makroskopische Gefügeanalyse der Beläge auf den Wärmetauscherflächen zeigt einen differenzierten Schichtaufbau der einzelnen Beläge, der sich entlang der Rauchgasrichtung ändert. Bei der 2. Probenahme können 3 unterschiedliche Bereiche auskartiert werden (Abb. 37).

Im 1. Bereich zu Beginn des Rauchgasweges treten sandige, mäßig harte, kompakte bis 20 cm mächtige Beläge auf, die im 2. Bereich in weniger harte bis tonige dünne Schichten übergehen und am Kesselende nur noch aus vorwiegend tonigen Stäuben bestehen (3. Bereich).

Die voluminösen, mehrschichtig aufgebauten Beläge zu Beginn des Rauchgasweges, gehen über zweischichtig aufgebaute Beläge in dünne einschichtig aufgebaute Beläge über, sodass eine Abnahme der Belagsmächtigkeit und der Schichtanzahl in Rauchgasrichtung festgestellt wird.

Entlang des Rauchgasweges treten zwei deutliche Fazieswechsel innerhalb der Beläge auf. Der erste Fazieswechsel wird zwischen der An- und Abströmseite im Bereich des ECO 2.3 oben und ECO 2.2 unten festgestellt. Hier gehen härtere voluminöse Wechten und Beläge im Dezimeterbereich (1. Bereich) in Beläge über, die aus einer dünnen rohrnahen weißen Schicht und einer mächtigeren grauen Schicht mit Aufwachsungen im Zentimeterbereich bestehen (2. Bereich).

Der zweite Fazieswechsel tritt zwischen der An- und Abströmseite im Bereich ECO 2.1 oben und ECO 1 unten auf. In diesem Bereich kommt es zu einem Wechsel von einer dünnen weißen rohrnahen Schicht mit grauen Aufwachsungen zu einem Belag, der lediglich aus einer weißen tonigen bis staubförmigen Schicht besteht (3. Bereich).

So werden auch bei der 2. Probenahme entlang der Rauchgasrichtung sowohl eine Abnahme der Belagsmächtigkeit und der Anzahl der Schichten als auch eine Reduktion der Belagshärte deutlich.

#### 4.2.3.2 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, die im MK 4 des MHKW Mannheim sowohl an der An- als auch an der Abströmseite der Wärmetauscherflächen beprobt wurden, geht aus Abb. 38 hervor. Es können 3 verschiedene Bereiche entlang der Rauchgasrichtung auskartiert werden, in denen die mineralogische Phasenzusammensetzung der einzelnen Beläge sehr deutlich voneinander abweicht und mit den Ergebnissen der makroskopischen Gefügebeschreibungen korreliert werden kann.

Im 1. Bereich (500°C bis 413°C) bauen sich mäßig harte, 10cm bis 20cm große Wechten auf, die größtenteils aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und weiteren Sulfaten wie  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ / $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  zusammengesetzt sind. Im Gegensatz zur 1. Probenahme tritt in den Belägen der 2. Probenahme zusätzlich das Sulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf. Außerdem werden in den Belägen in geringerem

Umfang Chloride (NaCl, KCl) sowie Partikel aus der Ofenschlacke festgestellt, die aus Silikaten ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) und Oxiden ( $\text{SiO}_2$ ) bestehen und während des Belagwachstums in die Struktur mit eingebaut werden.

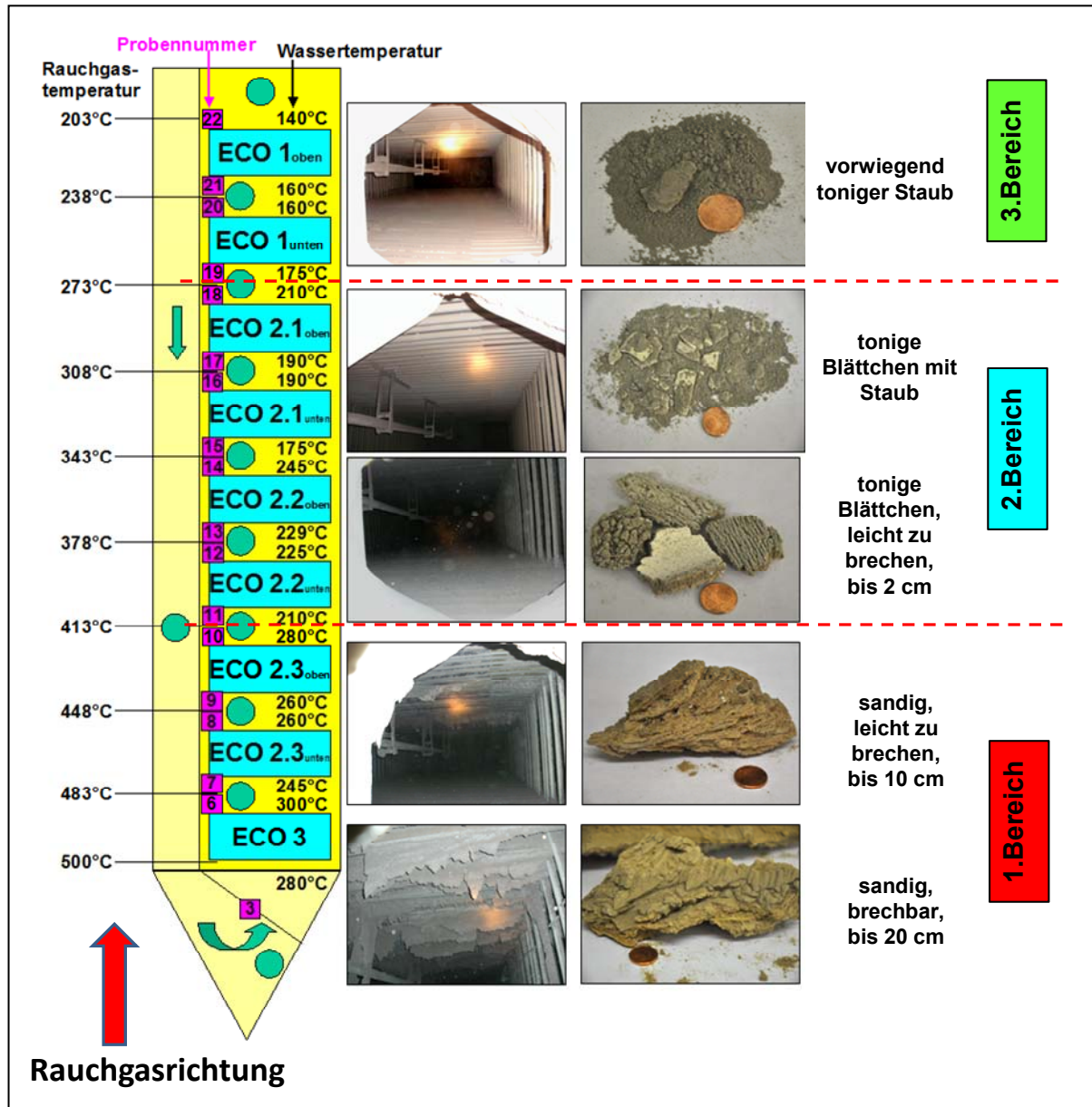


Abb. 37 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK4, 2. Probenahme

Im 2. Bereich (413°C bis 273°C) wird ein deutlicher Wechsel sowohl im makroskopischen Gefüge als auch in der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge festgestellt. Der in den Wechten im 1. Bereich dominierende Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) nimmt zugunsten von  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  deutlich im Bereich der Anströmseiten ab, während im Bereich der Abströmseiten im Bereich der dünnen Beläge große Mengen an Chloriden, Silikaten und Oxiden festgestellt werden. Außerdem treten ab dem 2. Bereich im Mineralbestand Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und teilweise Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) auf. Die Beläge bilden keine großen Wechten mehr aus, sondern bestehen aus unterschiedlichen Schichten, die in Rohrnähe sehr dünn (mm-Bereich) und rohrfern mächtiger (cm-Bereich) ausgebildet sind und eine unterschiedliche mineralogische Phasenzusammensetzung aufweisen (siehe Kap. 4.2.2.3).

Im 3. Bereich (273°C bis 203°C) geht die Belagsmächtigkeit deutlich zurück, sodass am Ende des Rauchgasweges nur noch tonige Stäube vorliegen, die hauptsächlich aus silikatischen und oxidischen Rauchgaspartikeln sowie zu einem geringeren Anteil aus Chloriden, Sulfaten und dem Carbonat Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) bestehen.

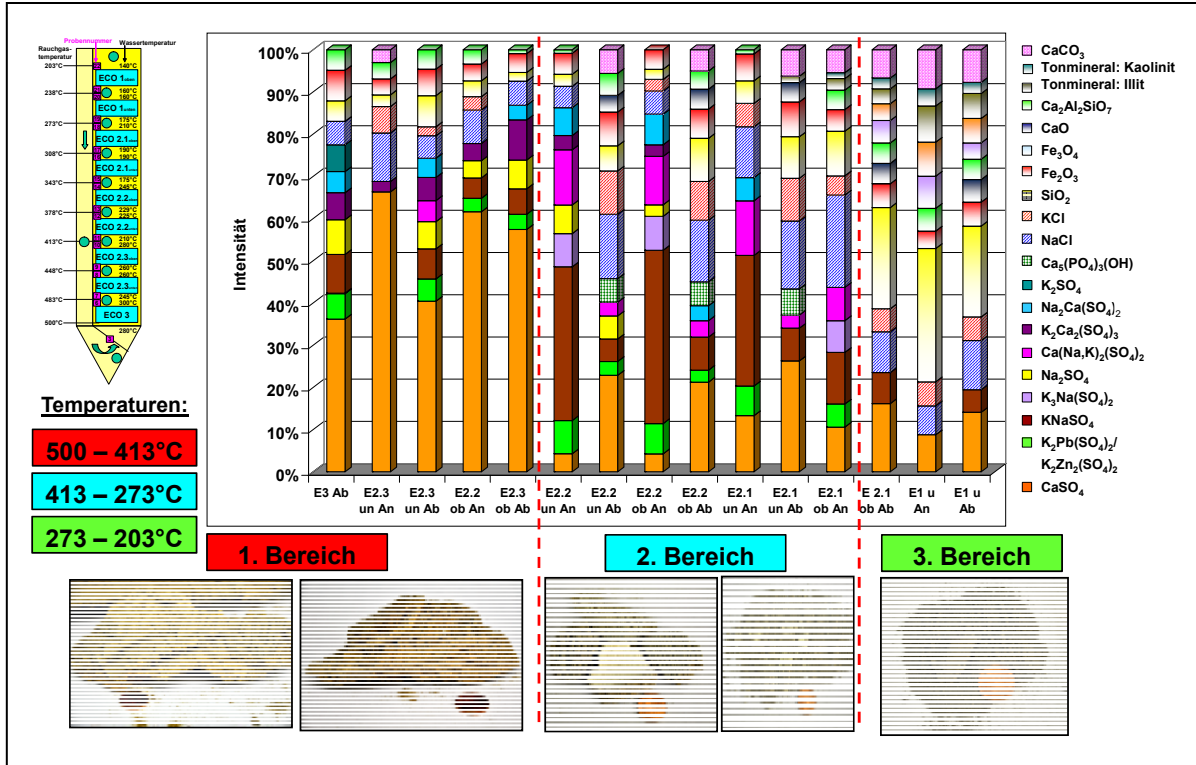


Abb. 38 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

Der Mineralbestand der Beläge an der An- und Abströmseite unterscheidet sich ebenfalls sehr deutlich, wobei in den Belägen der Anströmseiten die unterschiedlichsten Sulfate (z.B.  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ) und in den Belägen der Abströmseiten Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), und insbesondere ab dem ECO 2.2 Chloride, Oxide, Silikate und Carbonat dominieren (Abb. 39).

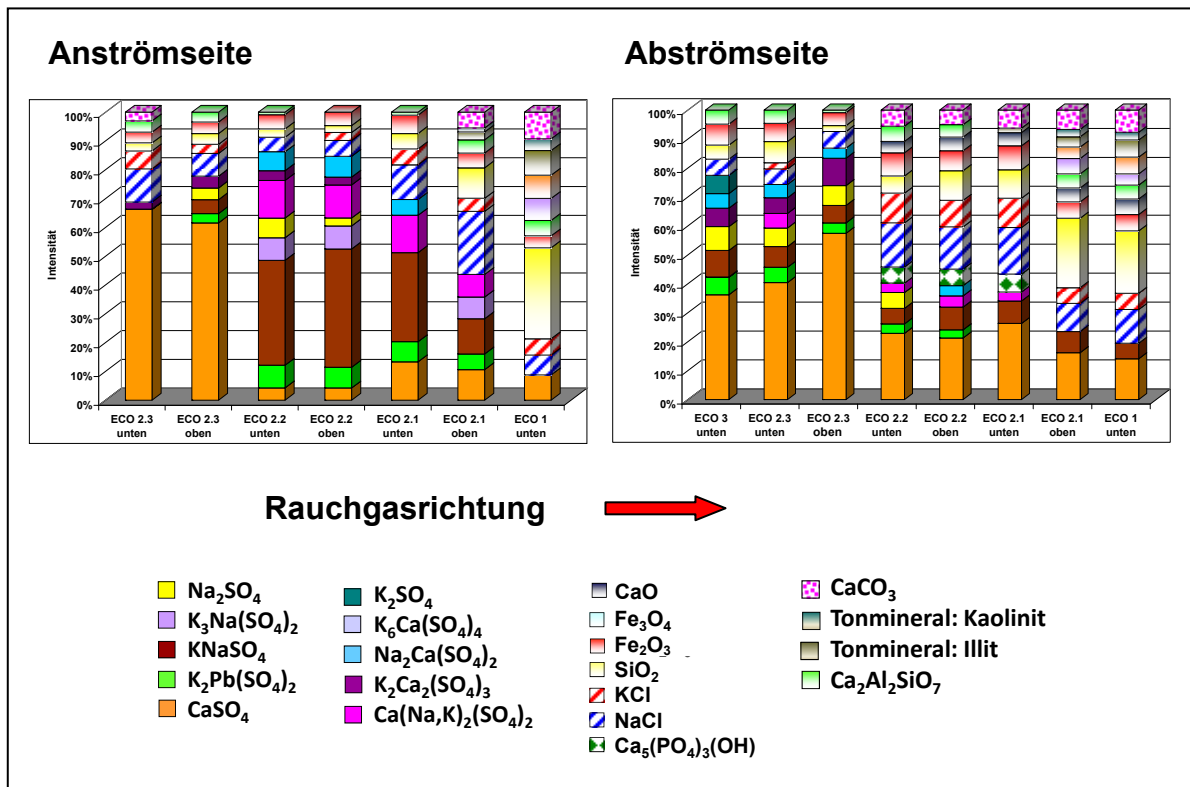


Abb. 39 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite: MKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

#### 4.2.3.3 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Da die einzelnen Beläge des MK 4 sehr starke Änderungen in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild aufweisen und sehr häufig Beläge mit mehreren Schichten oder Zonen auftreten, wurden die Beläge zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht. Die mineralogisch-stratigraphischen Untersuchungsergebnisse an den Belägen der An- und Abströmseite zwischen dem ECO 2.3 unten und dem ECO 2.1 unten gehen aus den Abb. 40 bis 43 hervor.

Die Beläge des **ECO 2.3 unten Anströmseite** zeigen an der Rohrseite im Gegensatz zur Rauchgasseite niedrigere Gehalte an  $\text{CaSO}_4$  und höhere Chloridgehalte. Außerdem treten die Sulfate  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lediglich im Belag an der Rohrseite auf (Abb. 40).

Im ehemals kritischen Paket **ECO 2.3 oben Anströmseite** ist die mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge zwischen der Rohr- und Rauchgasseite nahezu identisch. In den Belägen dominiert die Calciumsulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Makroskopisch konnten keine unterschiedlichen Bereiche festgestellt werden (Abb. 41).

Die rohrnahe dünne weiße Schicht der Beläge im **ECO 2.2 unten Anströmseite** sowie die darüberliegende graue Schicht zeigen eine nahezu identische mineralogische Phasenzusammensetzung und bestehen zum größten Teil aus  $\text{KNaSO}_4$  sowie in deutlich geringeren Mengen aus den Sulfaten  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , und  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$  sowie aus dem Chlorid  $\text{NaCl}$ . Ein Unterschied liegt lediglich in einer geringeren Anreicherung von  $\text{KNaSO}_4$  sowie im Fehlen von Silikaten und Oxiden in der rohrnahen Schicht, die in der Durchschnittsprobe in geringen Mengen festgestellt wurden (Abb. 42).



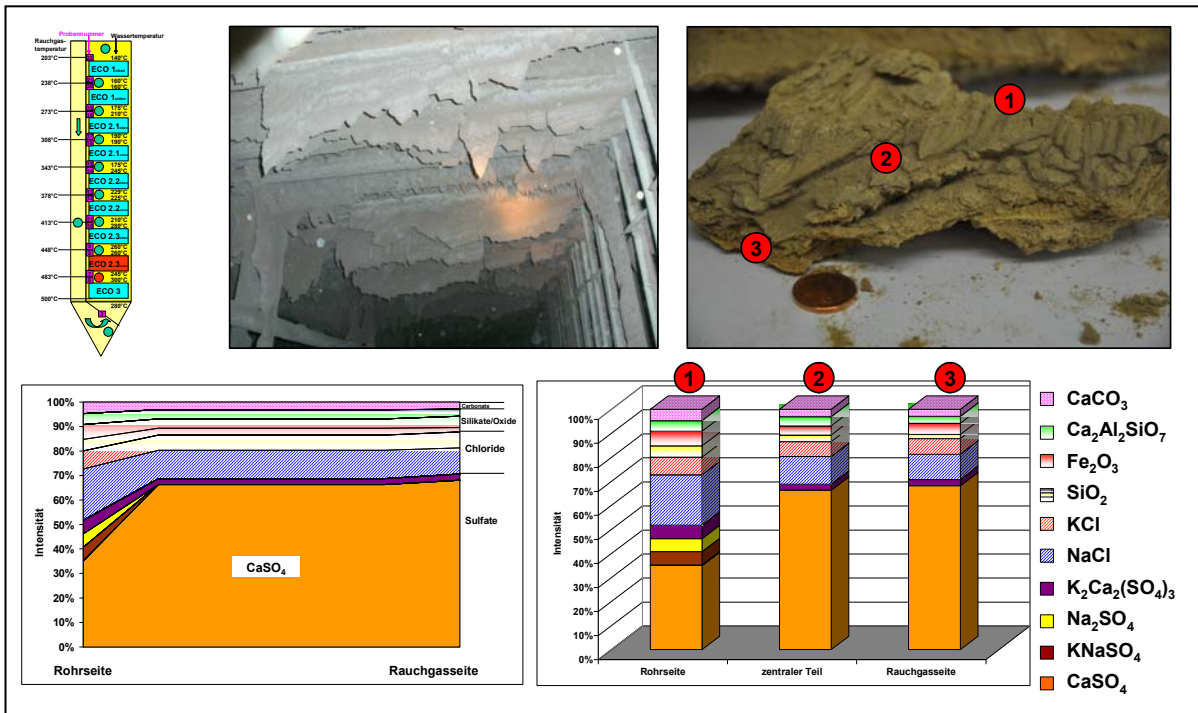


Abb. 40 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 unten, Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

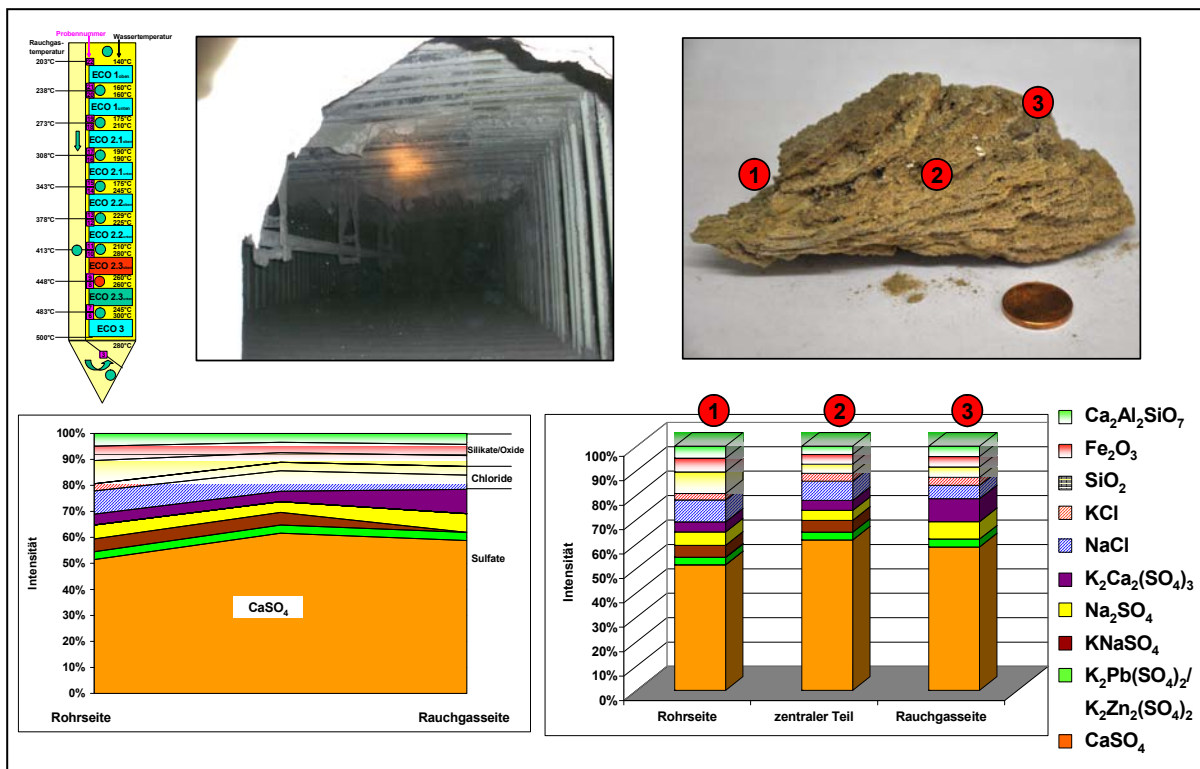


Abb. 41 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.3 oben, Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

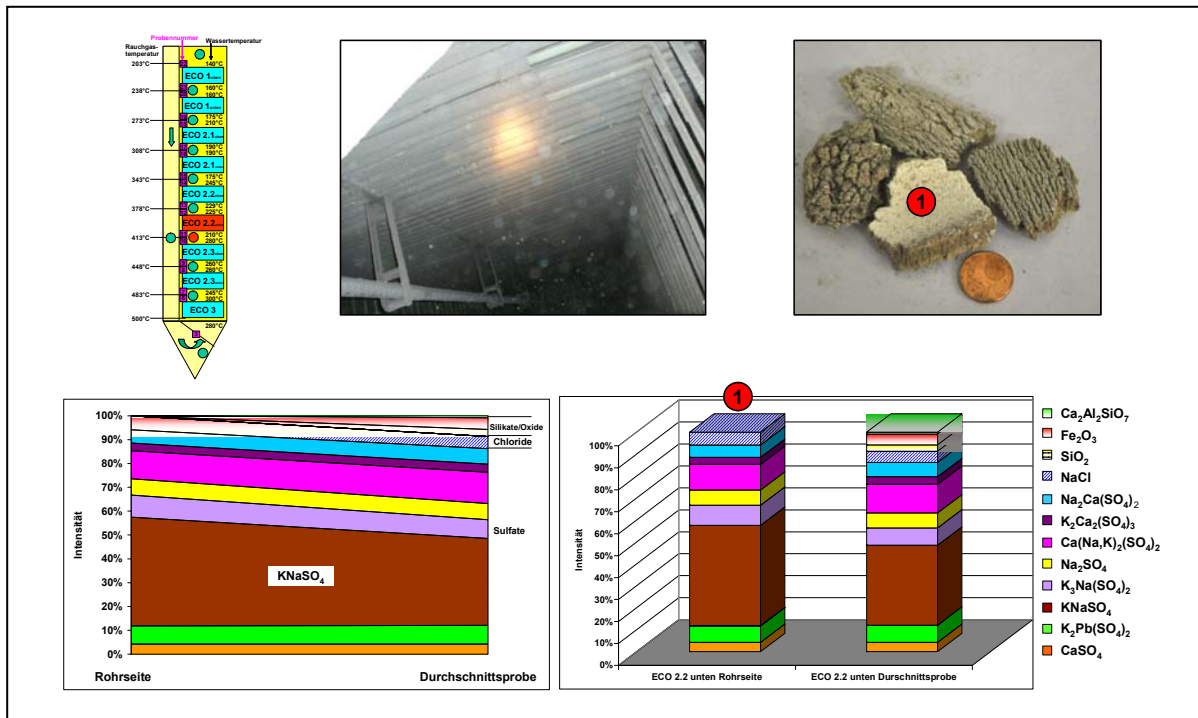


Abb. 42 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.2 unten, Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge der Probennahmepunkte **ECO 2.1 unten Anströmseite** zeigen eine nahezu identische Ausbildung wie die Beläge im ECO 2.2 unten Anströmseite. Bei den Belägen des ECO 2.1 unten Anströmseite konnte eine rohrnahe Schicht aus tonigen Blättchen herauspräpariert werden, die im Vergleich zu der Durchschnittszusammensetzung eine höhere Anreicherung der kaliumhaltigen Sulfate  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  sowie eine geringe Abnahme des Chlorides  $\text{NaCl}$  aufweist (Abb. 43).

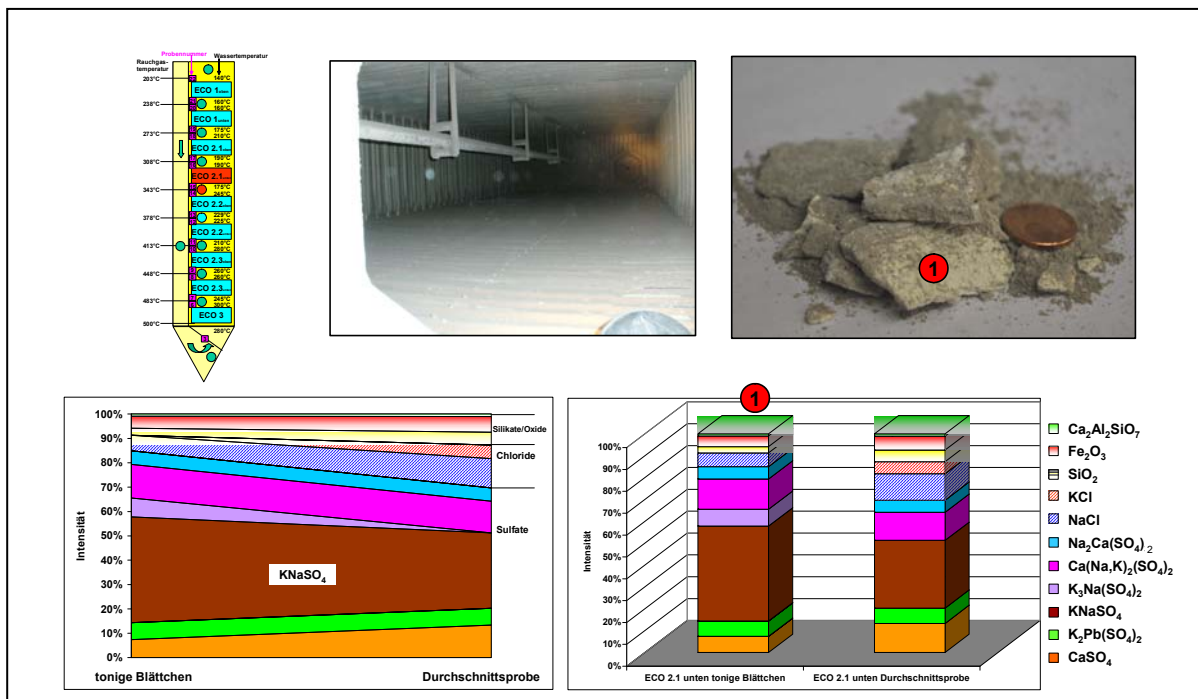


Abb. 43 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2.1 unten, Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

#### 4.2.3.4 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube

Die Phasenzusammensetzung der Stäube im Bereich der Einstiegsluken kann mit der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Feinanteile der Ofenschlacken aus dem Verbrennungsraum verglichen werden. Hier treten neben  $\text{CaSO}_4$  und den Chloriden Halit ( $\text{NaCl}$ ) und Sylvit ( $\text{KCl}$ ) verschiedene Silikate und Oxide sowie Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  und Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) auf (Abb. 44).

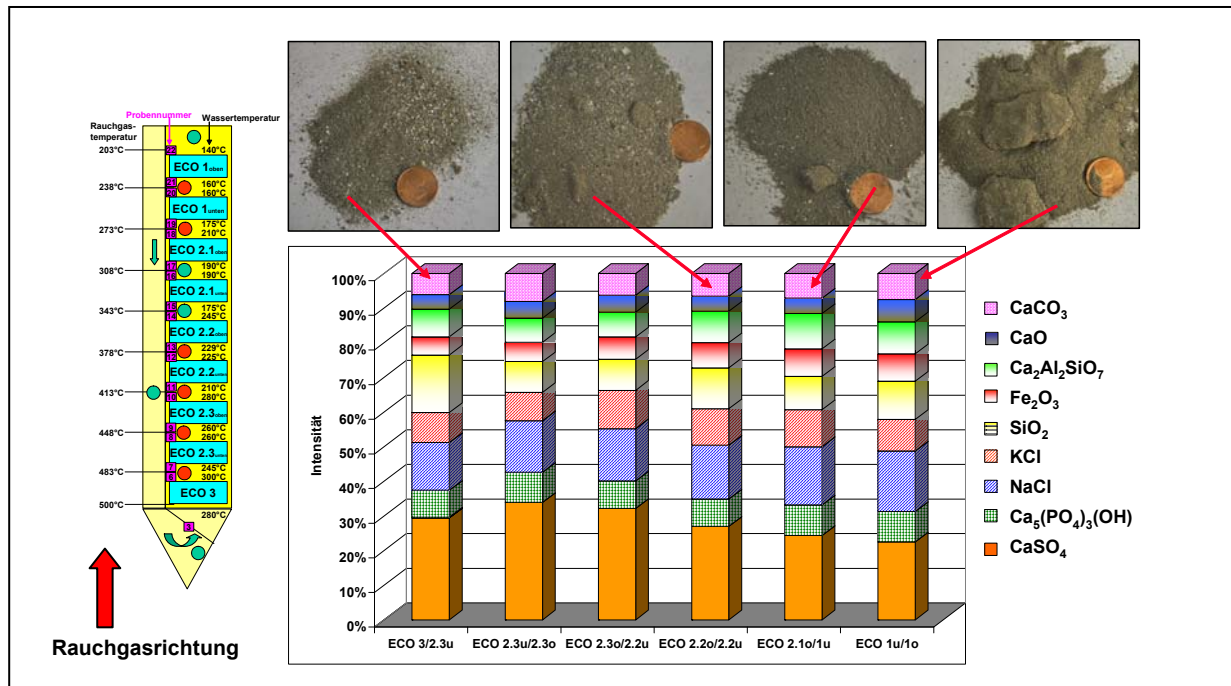


Abb. 44 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

#### 4.2.3.5 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge des MK 4 und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im MK 4 bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 500°C (Kessel Eintritt) bis ca. 240°C ab. Die dazugehörigen Sulfat- und Chloridphasen in den Belägen gehen aus Abb. 45 hervor.

Zwischen 500°C und 410°C dominiert das Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Daneben werden weitere Sulfatphasen in geringerem Umfang festgestellt. Unter 410°C nehmen die Anhydrianteile ab und es treten verstärkt kalium-, natrium- und calciumreiche Mischsulfatphasen auf.

Außerdem werden im gesamten Temperaturprofil die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  festgestellt, die punktuelle Anreicherungen zeigen.

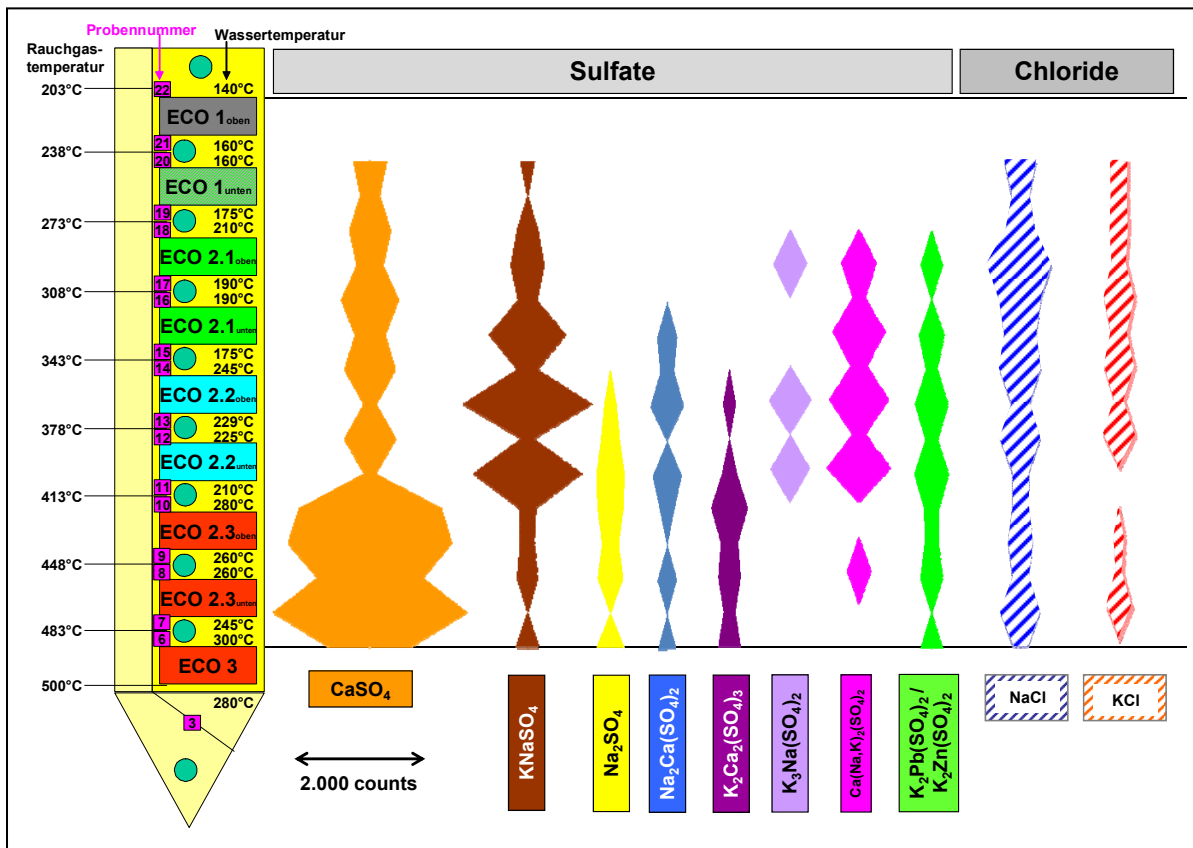


Abb. 45 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: MKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

#### 4.2.3.6 Chemische Untersuchungsergebnisse

Im Folgenden werden die chemischen Untersuchungsergebnisse getrennt für die Beläge der An- und Abströmseite dargestellt (Abb. 46 bis 51).

Die **Natrium**gehalte liegen zwischen 2% und 6% und zeigen im Bereich des ECO 2.1 oben eine deutliche Anreicherung in den Belägen der Anströmseite, die auf das verstärkte Auftreten des Sulfates  $\text{KNaSO}_4$  im Mineralbestand der Beläge zurückgeführt werden kann. In den Belägen der Abströmseite liegen die Gehalte lediglich zwischen 2% und 4%, wobei kaum signifikante Anreicherungen zu erkennen sind (Abb. 46, 47).

Das gleiche Bild zeigen dementsprechend die **Kalium**gehalte, die in den Belägen der Anströmseite zwischen 2% und 9% und in den Belägen der Abströmseite zwischen 2% und 4% variieren (Abb. 46, 47).

Die **Calcium**gehalte schwanken zwischen 5% und 16% in den Belägen der Anströmseite und zwischen 11% und 16% in den Belägen der Abströmseite und lassen sich mit dem unterschiedlichen Auftreten des Calciumsulfates Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) näherungsweise korrelieren (Abb. 46, 47).

**Chlor** tritt in den Belägen bis ca. 2% auf und ist am Ende des Kessels sehr stark angereichert und kann dort auf die Kondensation von Chloriden im kälteren Kesselbereich zurückgeführt werden (bis 3%) (Abb. 46, 47).

**Schwefel** zeigt in den Belägen der An- und Abströmseite (ECO 2.3 Ab) bis zur Mitte des Kessels Werte zwischen 12% und 17%, wobei die Schwefelgehalte am Ende des Kessels deutlich abnehmen (2% bis 9%). Die unterschiedlichen Schwefelgehalte können mit dem Auftreten der verschiedensten Sulfate im Mineralbestand der Beläge korreliert werden (Abb. 46, 47).

Die **Phosphorgehalte** sind sehr gering und liegen meist unter 0,5% (Abb. 46, 47).

Die **Eisengehalte** liegen zwischen 1% und 2% und erreichen nur am Ende des Kessels Werte bis 6%. In diesem Bereich gehen die erhöhten Gehalte jedoch nicht auf verstärkte korrosive Effekte zurück, sondern auf die Mitbeprobung der korrosiven Schutzschicht, die von den staubförmigen Belägen nicht entfernt werden konnte (Abb. 48, 49).

Die **Zinkgehalte** liegen zwischen 0,5% und 4,5% und die **Bleigehalte** zwischen 0,2% und 2,5% und zeigen einen vergleichbaren Verlauf. Die Anreicherungen, insbesondere in den Belägen der Anströmseiten im mittleren Kesselbereich, können mit dem verstärkten Auftreten von Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn_2(SO_4)_2$ ) im Mineralbestand erklärt werden (Abb. 48, 49).

Die **Nickel-** und **Chromgehalte** sind sehr gering und liegen deutlich unter 0,1%. Die **Kupfergehalte** schwanken zwischen ca. 0,1% und 0,4%. Korrelationen zu festgestellten Mineralphasen lassen sich jedoch auf Grund der gerätespezifischen Nachweisgrenze von ca. 2% nicht erkennen (Abb. 50, 51).

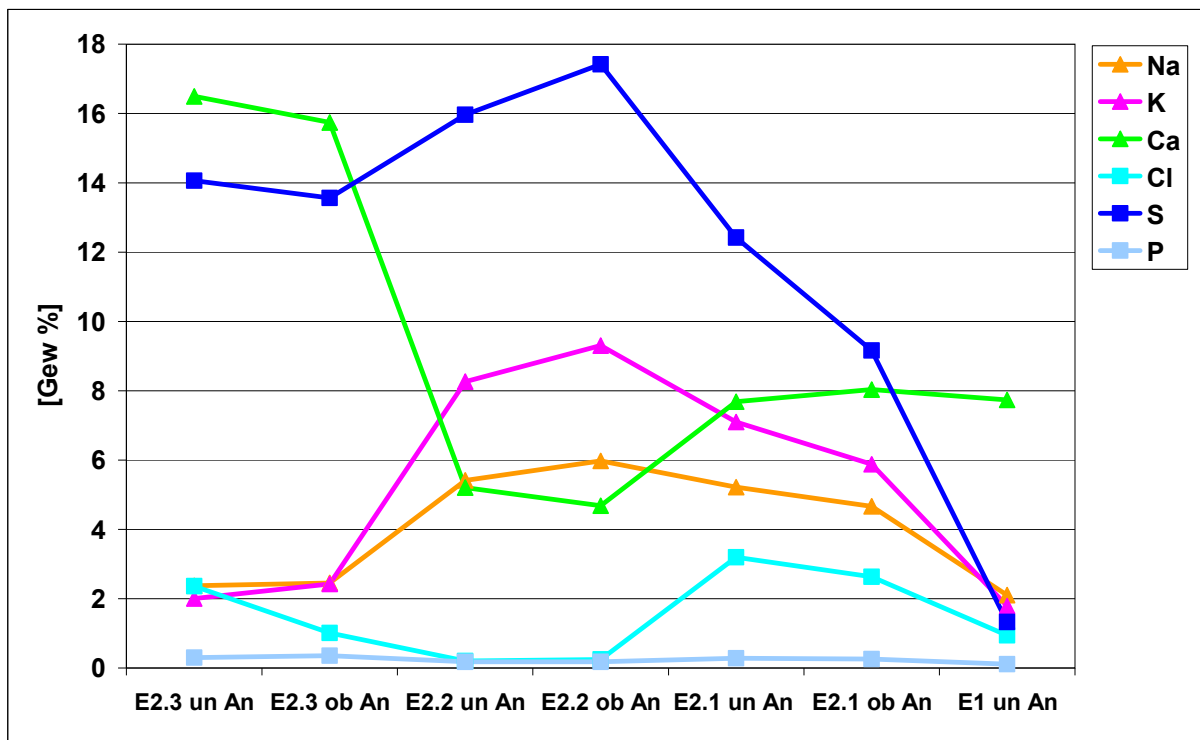


Abb. 46 Hauptelementverteilung in den Belägen der Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

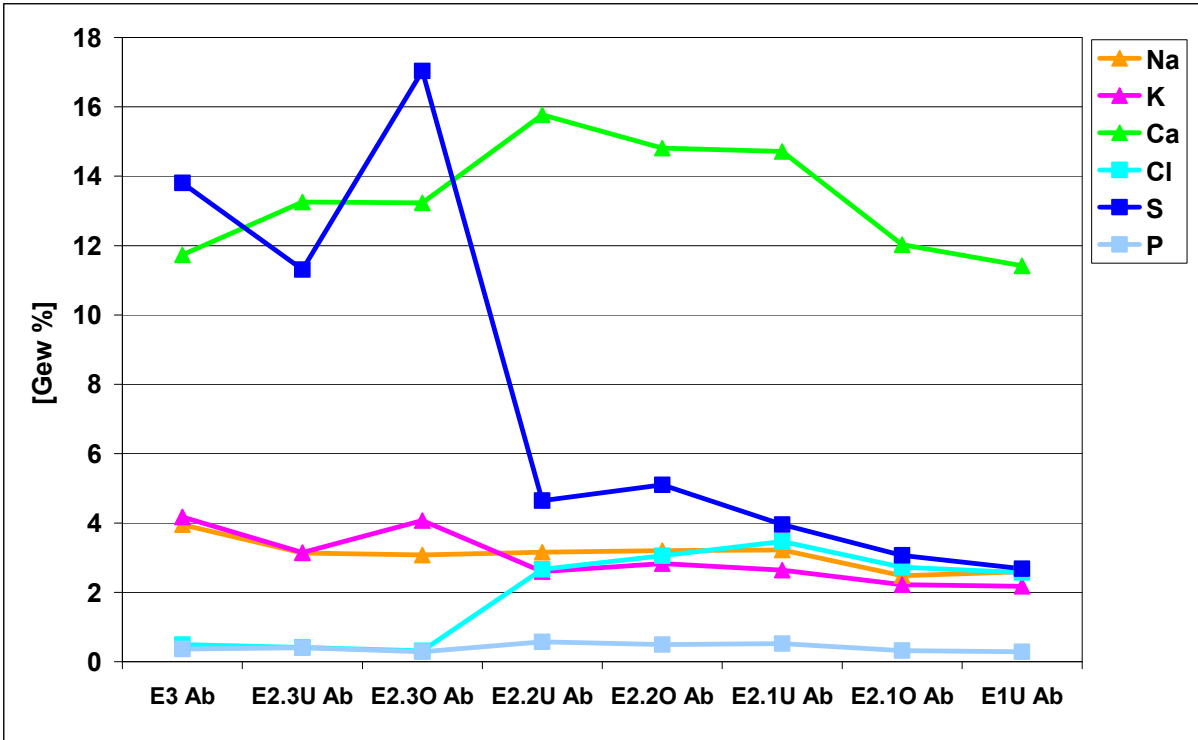


Abb. 47 Hauptelementverteilung in den Belägen der Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

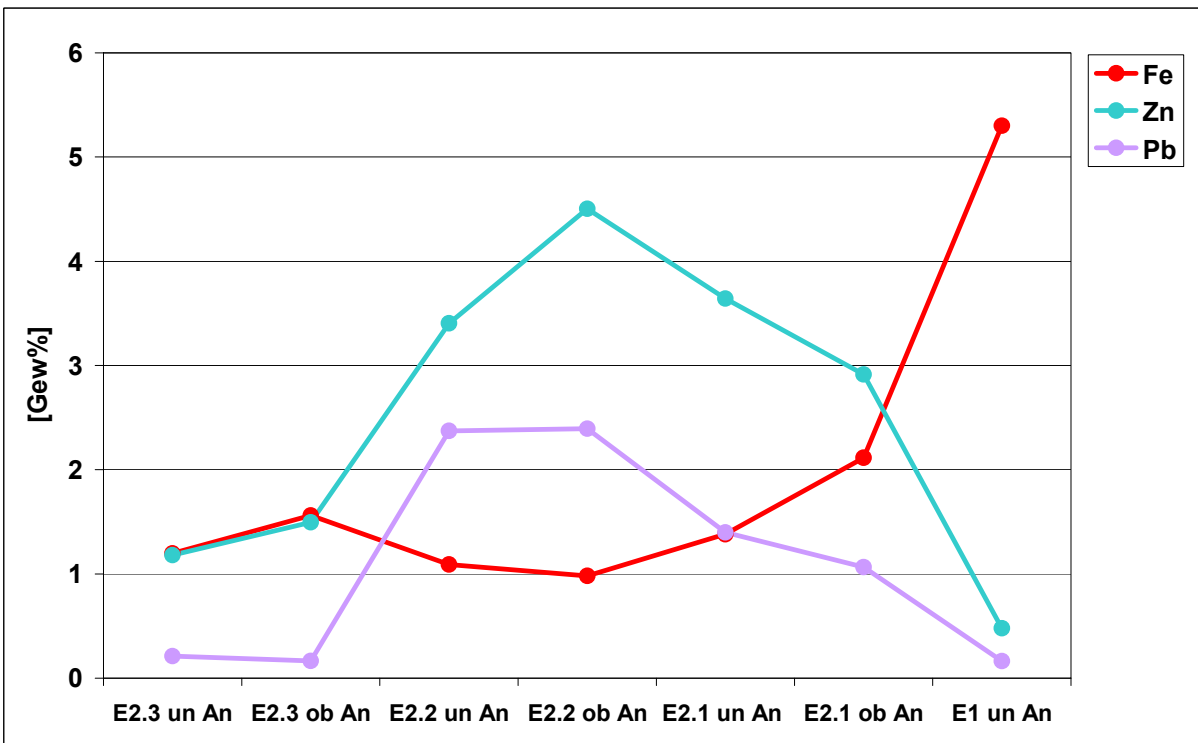


Abb. 48 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

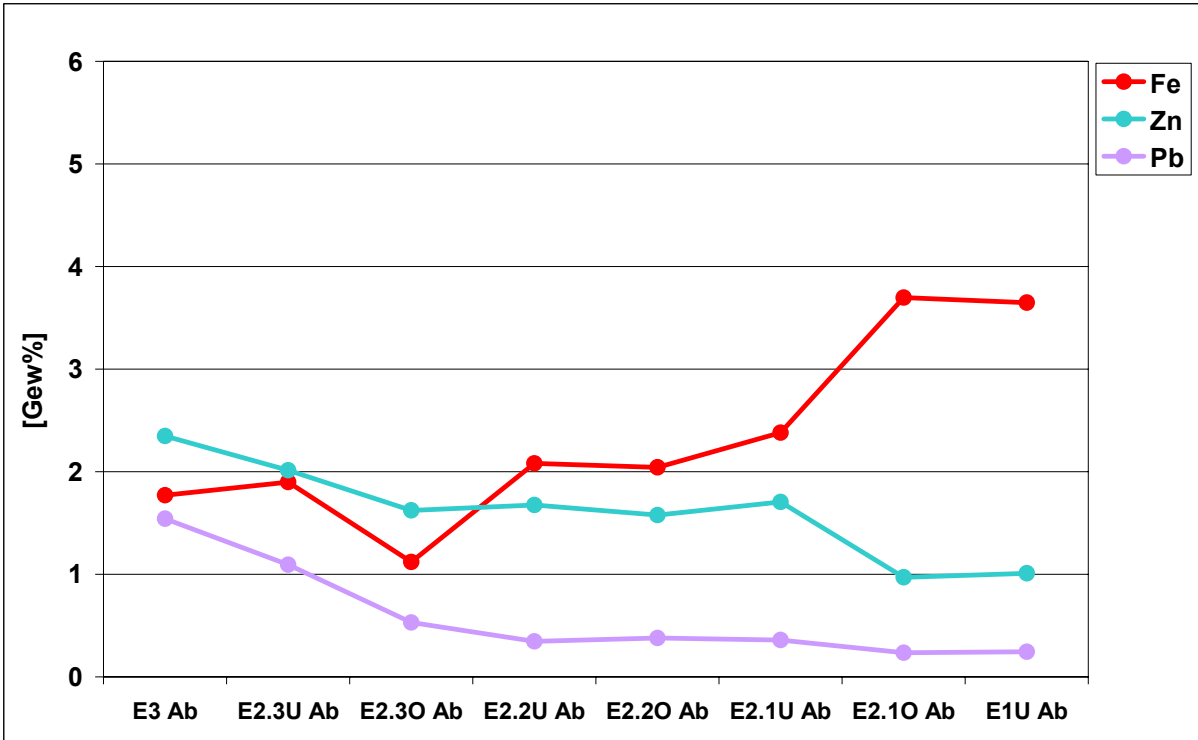


Abb. 49 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Beläge der Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme



Abb. 50 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Beläge der Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme

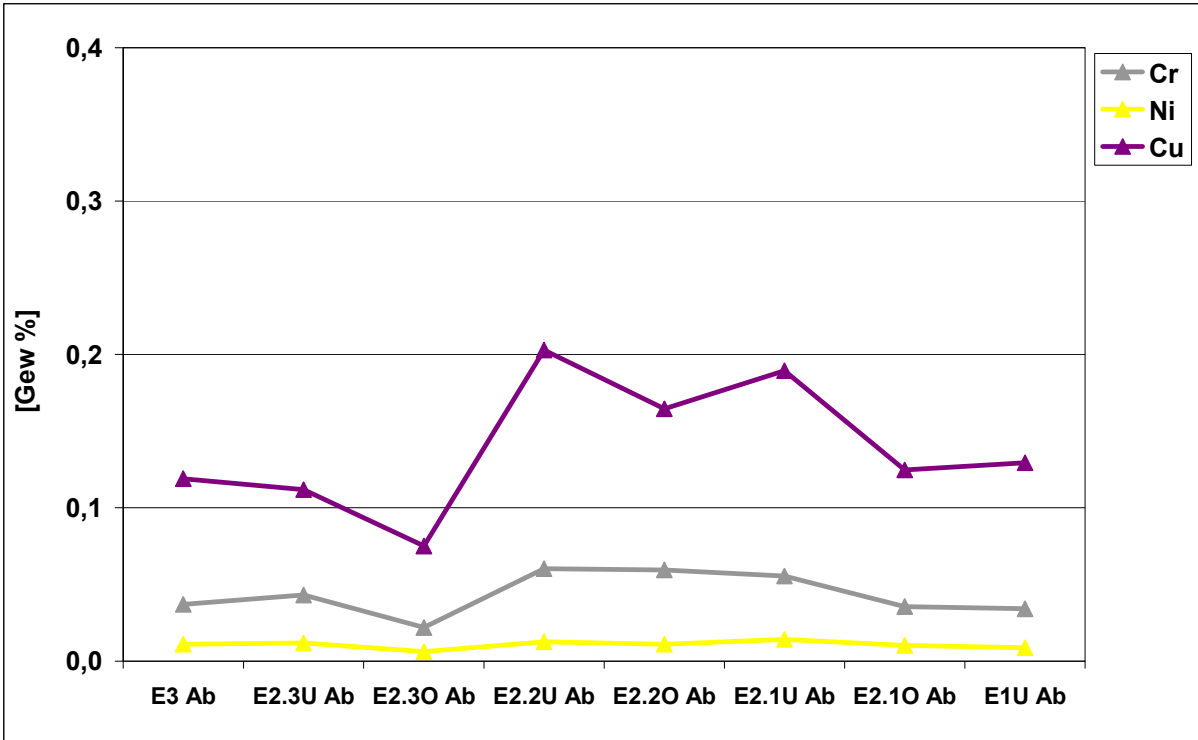


Abb. 51 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Beläge der Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4, 2. Probenahme



### 4.3 Belagsbildung im MHKW Mannheim: Müllkessel 5

Der Müllkessel 5 (MK 5) ist ein Horizontalkessel mit einem liegenden 3. Zug. Das Rostsystem besteht aus einem Vorschubrost mit Stößelaufgabe. Eine Neuerung bildet ein Prisma im oberen Abschluss der Feuerung zur optimierten Durchmischung der Verbrennungsgase. Die freigesetzte Wärme wird direkt als Prozessdampf an den Kunden weitergegeben. Der Mülldurchsatz liegt im Auslegungsheizwert bei 25t/h. Die Dampfleistung beträgt 89t/h, der Heißdampfdruck 28bar, die Heißdampftemperatur 268°C, die Speisewassertemperatur 136°C, die Abgastemperatur 240°C.

#### 4.3.1 Probenahme

Die Probenahme der Beläge erfolgte während der Stillstandszeiten des MK 5 jeweils an der Anströmseite und an der Abströmseite auf den Rohren der Verdampfer, Überhitzer und Economizer in Höhe der Einstiegsluken in zwei unterschiedlichen Probenahmeebenen, wobei von jedem Probenahmepunkt möglichst viele Einzelproben entnommen wurden (Abb. 52). Durch die konstruktive Auslegung des MK 5 (Prisma im oberen Abschluss der Feuerung) trifft im oberen Eingangsbereich des Kessels das Rauchgas zusammen mit den im Rauchgas mitgeführten Partikeln direkt auf die Wärmetauscher auf, die dort gemeinsam zur Belagsbildung beitragen. Unterhalb des Prismas fehlen größtenteils die Anwehungen aus festen Partikeln und die Beläge werden in erster Linie durch Reaktionen der Rauchgase an der Oberfläche der Wärmetauscher gebildet. Um beide Bildungsmechanismen untersuchen zu können, wurden Proben aus einer **oberen** und einer **unteren** Probenahmeebene gezogen. Außerdem wurden die Beläge im Bereich der Trichterwände sowie Stäube im Bereich der Einstiegsluken beprobt.

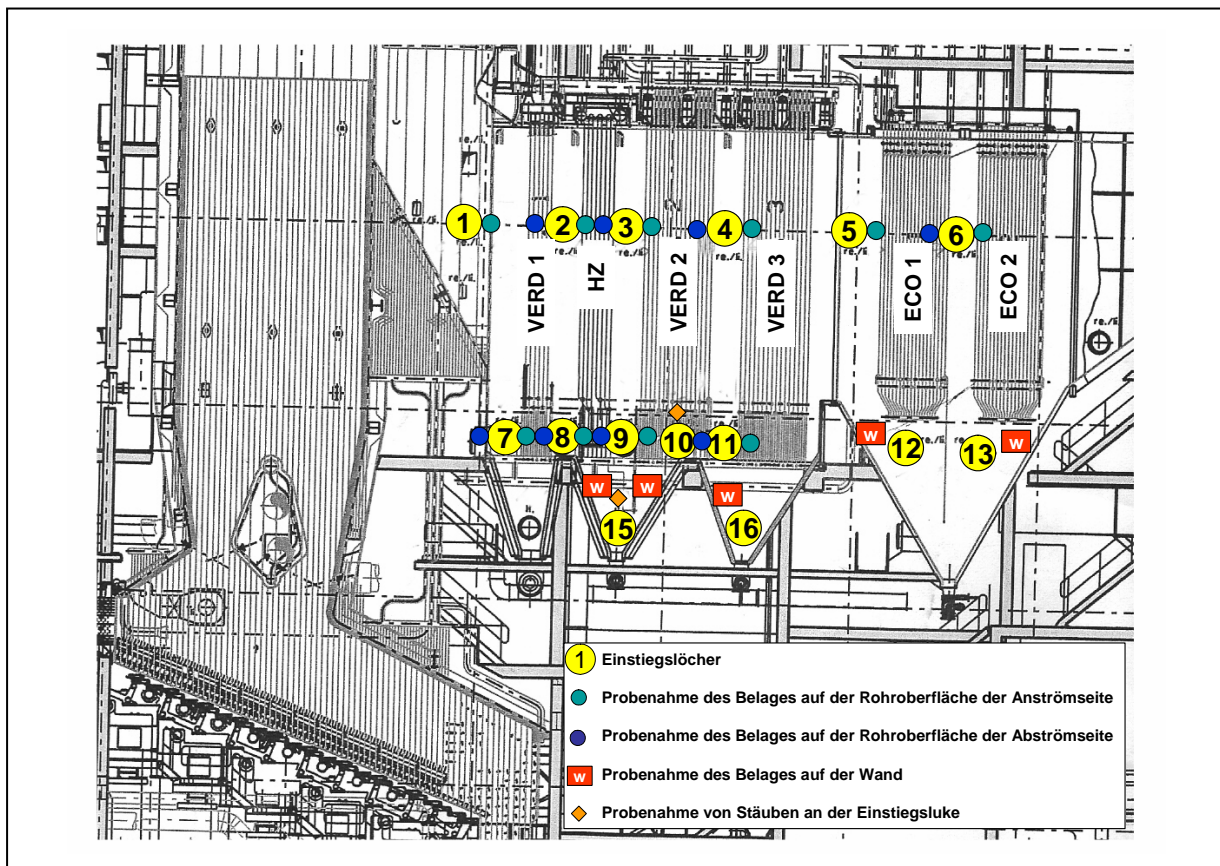


Abb. 52 Fließschema und Probenahmepunkte: MHKW Mannheim, MK 5

Der Einfluss eines unterschiedlichen Müllinputs und/oder einer geänderten Fahrweise der Anlage auf die Belagsbildung konnte anhand von zwei Probenahmeterminen im Abstand von einem Jahr ermittelt werden, wobei aus zeitlichen Gründen während der Stillstandsphase bei der zweiten Probenahme nur die Anströmseiten der Wärmetauscher ohne die Economizer beprobt werden konnten.

#### 4.3.2 Untersuchungsergebnisse 1. Probenahme

##### 4.3.2.1 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Die einzelnen Belagsproben zeigen entlang des Rauchgasweges starke Änderungen in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild, wobei größere Unterschiede sowohl in der Rauchgasrichtung als auch zwischen der **oberen** und **unteren** Probenahmeebene festgestellt werden (Abb. 53).

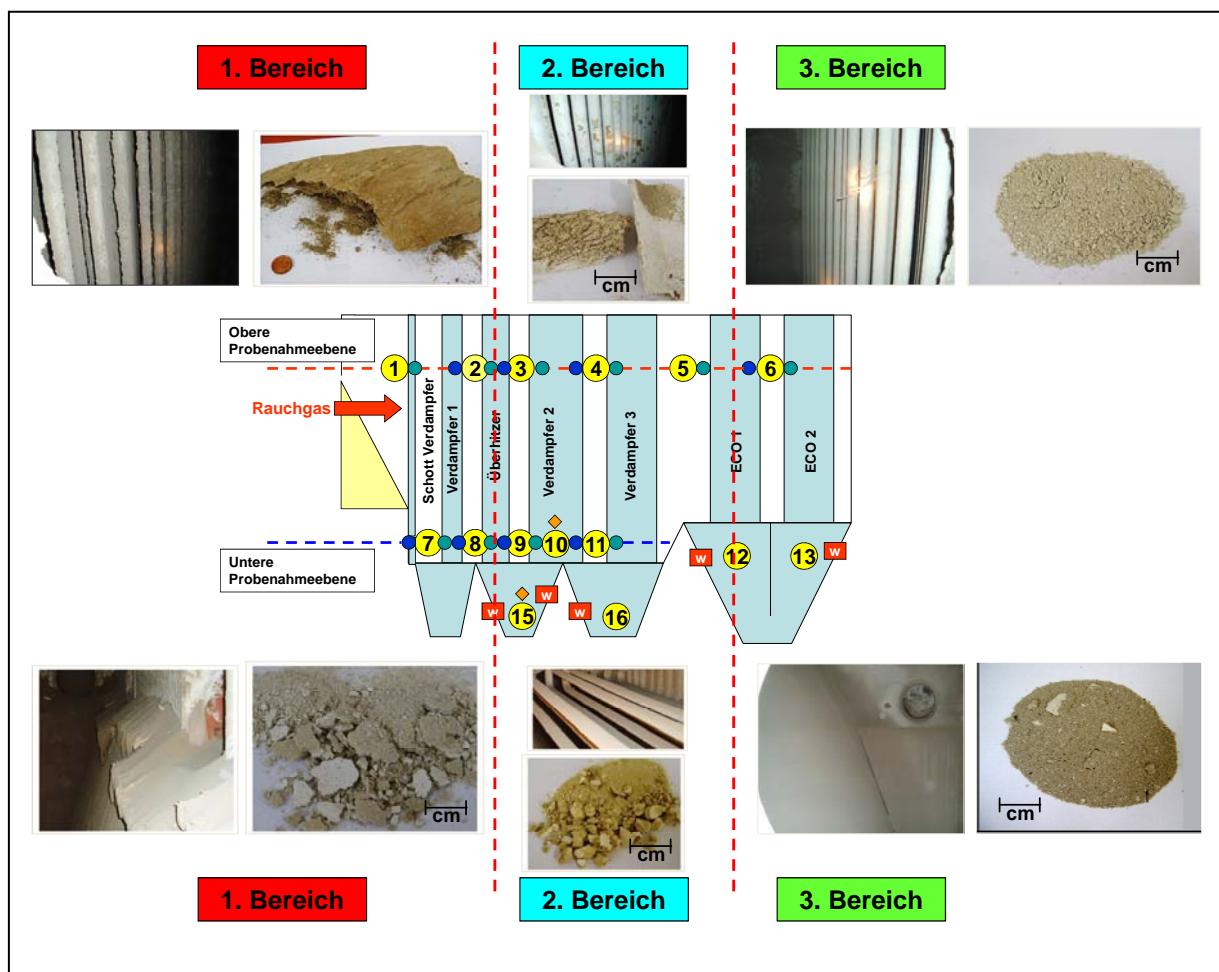


Abb. 53 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

In der **oberen Probenahmeebene** des MK 5 können entlang der Rauchgasrichtung drei unterschiedliche Bereiche bezüglich der Belagsbildung auskartiert werden, die in Abb. 53 zusammengefasst dargestellt sind. Zu Beginn des Rauchgasweges, beim Eintritt der Rauchgase in den Abhitzekessel, treten Beläge im Dezimeterbereich auf, die aus einer dünnen, weichen rohrnahen Schicht und einer voluminösen, sandigen braunen Schicht bestehen. Im weiteren Verlauf der Rauchgasrichtung nimmt die sandige Schicht immer weiter ab und die

Beläge setzen sich nur noch aus einer weichen weißen Schicht zusammen, die zunächst im Zentimeterbereich, danach nur noch im Millimeterbereich auftritt. Am Ende des Rauchgaszuges, im Bereich der Economizer, werden nur noch sehr dünne, staubförmige Beläge im Millimeterbereich festgestellt.

In der **oberen Probenahmeebene** tritt in den größeren Wechten zu Beginn des Rauchgasweges eine Schichtung auf, in der auf eine teilweise nur lokal ausgeprägte sehr dünne, weiche, weiße rohrnahe Schicht von max. einigen Millimetern (1), ein bis zu einigen Dezimetern ausgebildeter brauner, sandiger härterer Bereich folgt, der mit der Hand gebrochen werden kann (2), während der äußere rauchgasseitige Teil leicht absandet (3) (Abb. 54).



Abb. 54 Größere Wechten im Bereich des vorderen Rauchgaszuges (Verdampfer), obere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

Entlang des Rauchgasweges wird ein deutlicher Fazieswechsel in den Belägen erstmals zwischen der An- und Abströmseite des Überhitzers festgestellt (Abb. 55). In diesem Bereich nimmt der sandige bräunliche Teil des Belages deutlich ab, während gleichzeitig ein weißer weicher Anteil des Belages zunimmt. Auch geht ab diesem Kesselabschnitt die Belagsmächtigkeit im Allgemeinen deutlich zurück.

Der zweite Fazieswechsel tritt im hinteren Teil des Rauchgaszuges im Bereich der Economizer auf. Hier werden nur noch sehr dünne weiche Beläge festgestellt, die zwischen der An- und der Abströmseite des Economizers 1 einen leichten Farbwechsel von weiß zu weiß-beige aufweisen (Abb. 56). Ab diesem Bereich werden nur noch staubförmige Beläge auf den Economizern festgestellt.

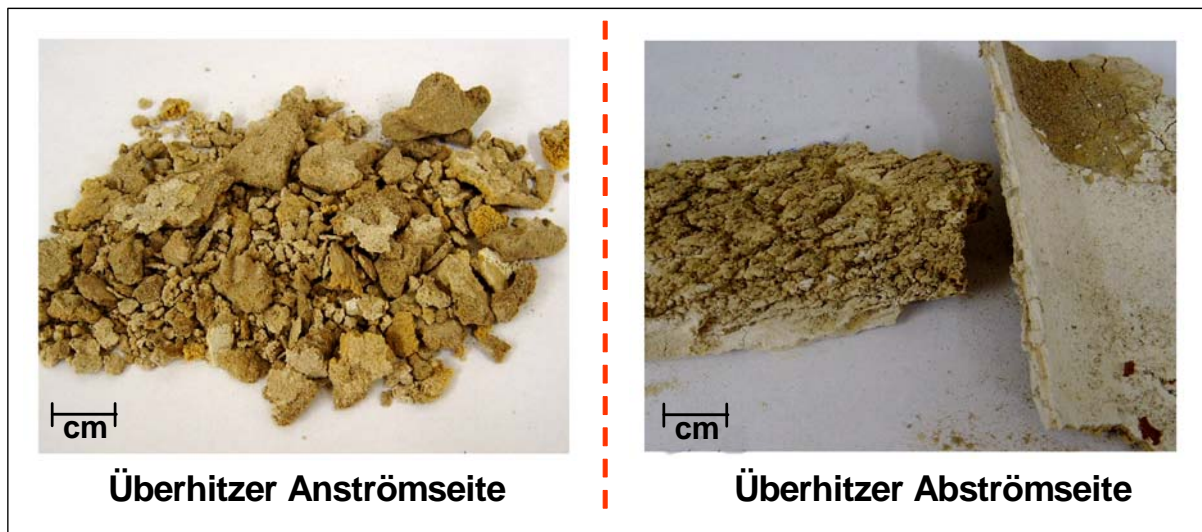


Abb. 55 Fazieswechsel zwischen der An- und Abströmseite des Überhitzers: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

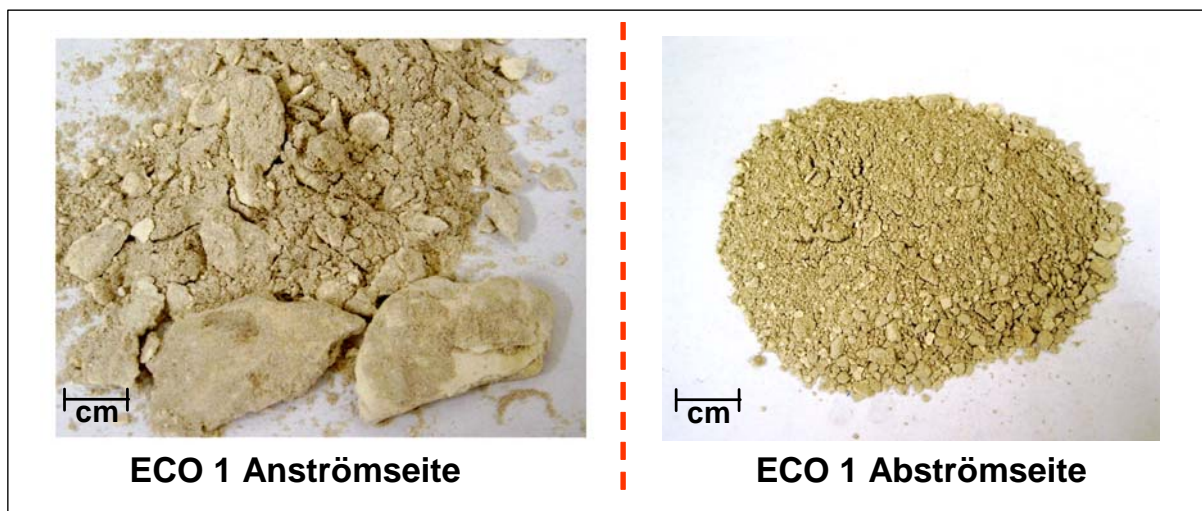


Abb. 56 Fazieswechsel zwischen der An- und Abströmseite des Economizer 1: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

Ein Vergleich der Beläge, die an den gleichen Wärmetauscherflächen an der **oberen** und **unteren** Probenahmeebene beprobt wurden, zeigt, dass die voluminösen bräunlich sandigen Schichten lediglich in den Belägen im vorderen Kesselbereich (Schott/Verdampfer 1 / Überhitzer) in der **oberen Probenahmeebene** auftreten, während die Beläge in der **unteren Probenahmeebene** nahezu ausschließlich aus dünnem, weichem und weißem Material aufgebaut sind (Abb. 53).

#### 4.3.2.2 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die verschiedenen Beläge bestehen hauptsächlich aus Mineralphasen aus den Gruppen der Silikate, Oxide, Phosphate, Carbonate, Chloride und Sulfate und treten in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auf, wobei jedoch die unterschiedlichsten Sulfatphasen wie Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ), der auch verstärkt Zink in seine Gitterstruktur mit einbauen

kann,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , Aphtitalit ( $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ),  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$  und Glauberit ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ) in den Belägen mengenmäßig den größten Anteil darstellen und somit auch die größte Auswirkung auf die Belagsbildung ausüben.

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge in der **oberen Probenahmeebene** geht aus Abb. 57 hervor.

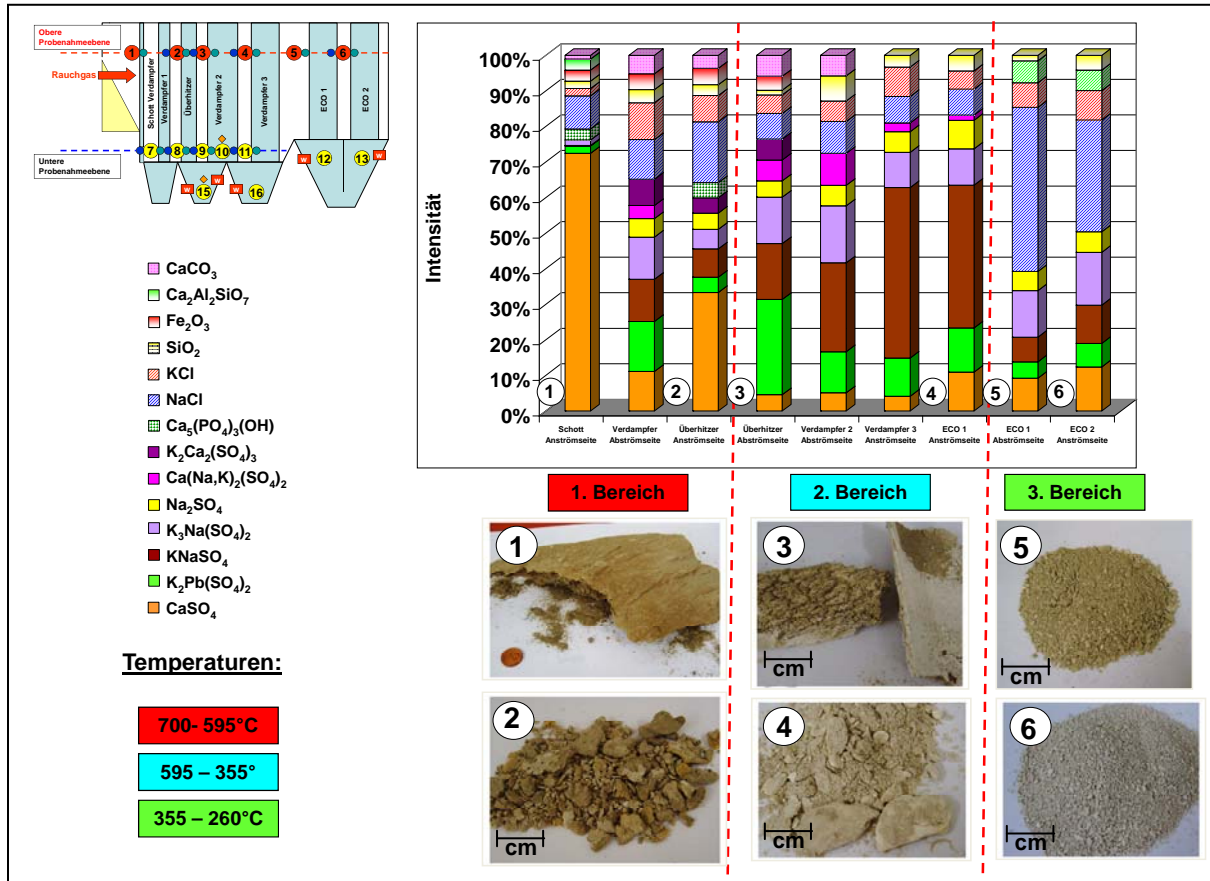


Abb. 57 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, obere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

Im 1. Bereich (700°C bis 595°C) bestehen die Beläge aus Sulfaten, Chloriden und Relikten aus der Ofenschlacke, die mit dem Rauchgasstrom aus dem Gutbett ausgetrieben wurden. Bei diesen Relikten handelt es sich um feste Partikel aus den Silikaten Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) und Kalifeldspat ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), dem Oxid Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), dem Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) und dem Carbonat Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ). Diese werden auch im Feinanteil von Hausmüllverbrennungsaschen angetroffen und stellen dort die Hauptbestandteile dar. Den Hauptbestandteil der Beläge bilden Sulfate, wobei im vorderen Bereich des Kessels die Sulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) dominiert und maßgeblich die großen Wechten zu Beginn des Rauchgasweges aufbaut. Als weitere Sulfate treten Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ),  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$  im Mineralbestand der Beläge auf, wobei diese Mineralphasen in der rohrnahen Schicht der Beläge angereichert sind. Im vorderen Bereich des Kessels werden im Bereich des Schotts und des Überhitzers die Chloride Halit ( $\text{NaCl}$ ) und Sylvit ( $\text{KCl}$ ) in den Belägen leicht angereichert.

Im 2. Bereich (595°C bis 355°C) nehmen die Relikte aus dem Gutbett und das Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) ab. In den Belägen dominieren nun die Sulfatphasen  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{KNaSO}_4$ . Daneben treten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  auf.

$\text{KNaSO}_4$  ist insbesondere in den hinteren, kälteren Teilen des Kessels bis zum ECO 1 deutlich angereichert. Auffällig ist, dass in der **oberen Probenahmeebene**  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  nur in den Belägen zu Beginn des Rauchgasweges in sehr geringen Mengen in Bereichen mit höherer Rauchgastemperatur auftritt.

Im 3. Bereich (355°C bis 260°C) treten im Abhitzeessel im Bereich des Economizers 2 neben den o.g. Sulfaten, die Chloride  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  auf, die hier die Hauptphasen im Mineralbestand der Beläge darstellen. In diesem kältesten Bereich des Abhitzeessels gehen die Chloridanreicherungen auf verstärkte Kondensationsreaktionen an den Rohren zurück.

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge der **unteren Probenahmeebene** geht aus Abb. 58 hervor.

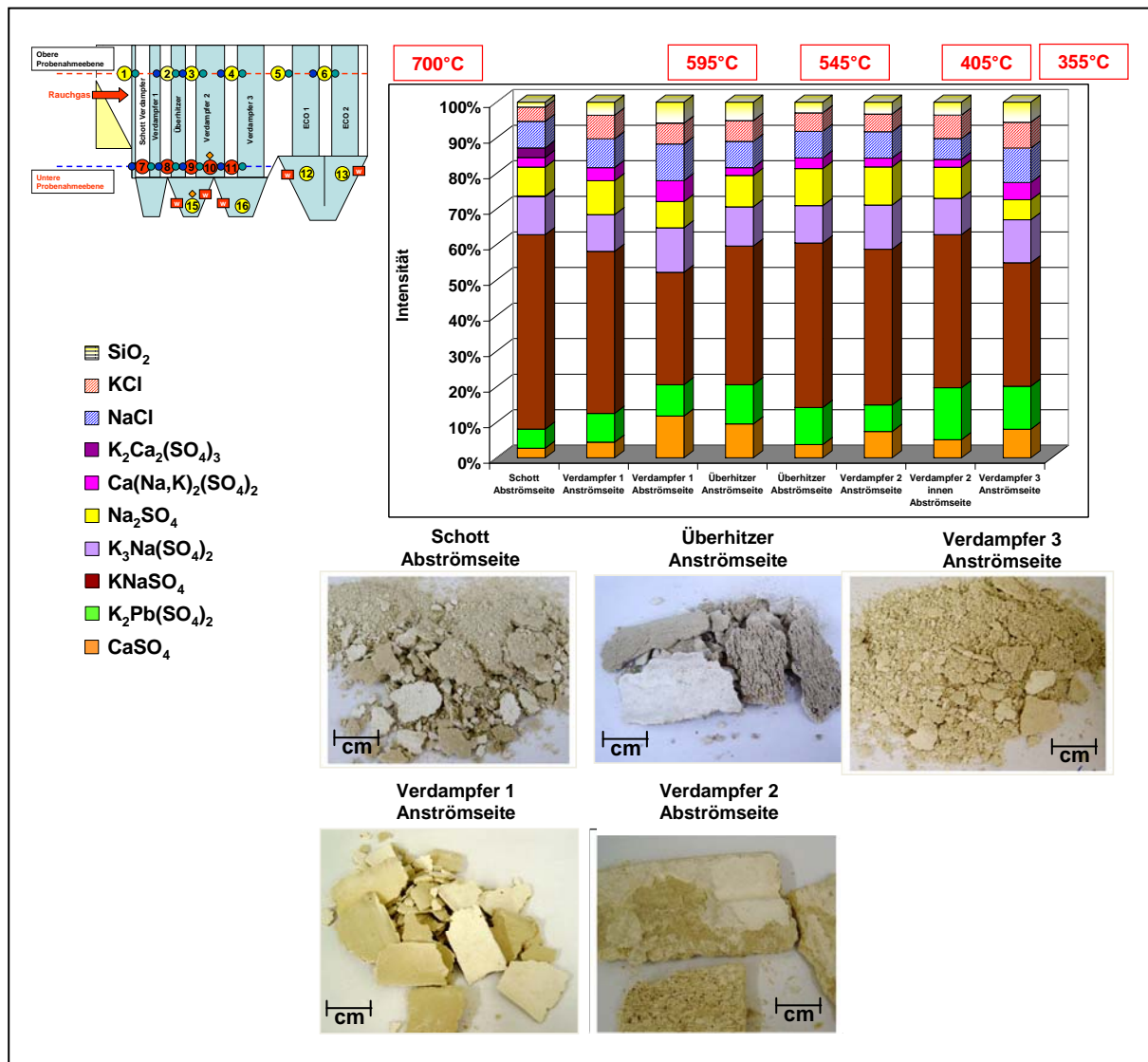


Abb. 58 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, untere Probenahmeebene: MKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

Die Beläge bestehen zum größten Teil aus Sulfaten, die direkt am Rohr entsprechend dem jeweiligen Temperaturprofil entstehen und/oder im Laufe der Belagsbildung aus dem vorhandenen Mineralbestand umgebildet und/oder neu gebildet werden. Die dominante Mineralphase ist  $\text{KNaSO}_4$ , daneben treten in geringerem Umfang  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$  auf. Außerdem werden in den Belägen ein geringer Anteil aus Relikten der Ofenschlacke, wie Silikate und Oxide, die mit dem Rauchgasstrom transportiert werden sowie die Rauchgasbestandteile Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und die Chloride Halit ( $\text{NaCl}$ ) und Sylvin ( $\text{KCl}$ ) festgestellt.

Die mineralogische Phasenzusammensetzung spiegelt in der oberen und **unteren Probenahmeebene** das makroskopische Erscheinungsbild der Beläge wider:

Im Gegensatz zu der **oberen Probenahmeebene** ist die Belagsmächtigkeit aus der **unteren Probenahmeebene** deutlich geringer ausgeprägt, da die größeren Mengen an Relikten aus der Ofenschlacke, wie Silikate, Oxide und Carbonate sowie Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) verfahrenstechnisch bedingt fehlen.

Ein Vergleich der mineralogischen Untersuchungsergebnisse zwischen der **oberen** und **unteren Probenahmeebene** zeigt, dass das auftretende Mineralspektrum in den Belägen identisch ist, jedoch die einzelnen Mineralphasen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auftreten, wobei in der **oberen Probenahmeebene** deutlich voluminösere Beläge festgestellt werden als in der **unteren Probenahmeebene** (Abb. 59).

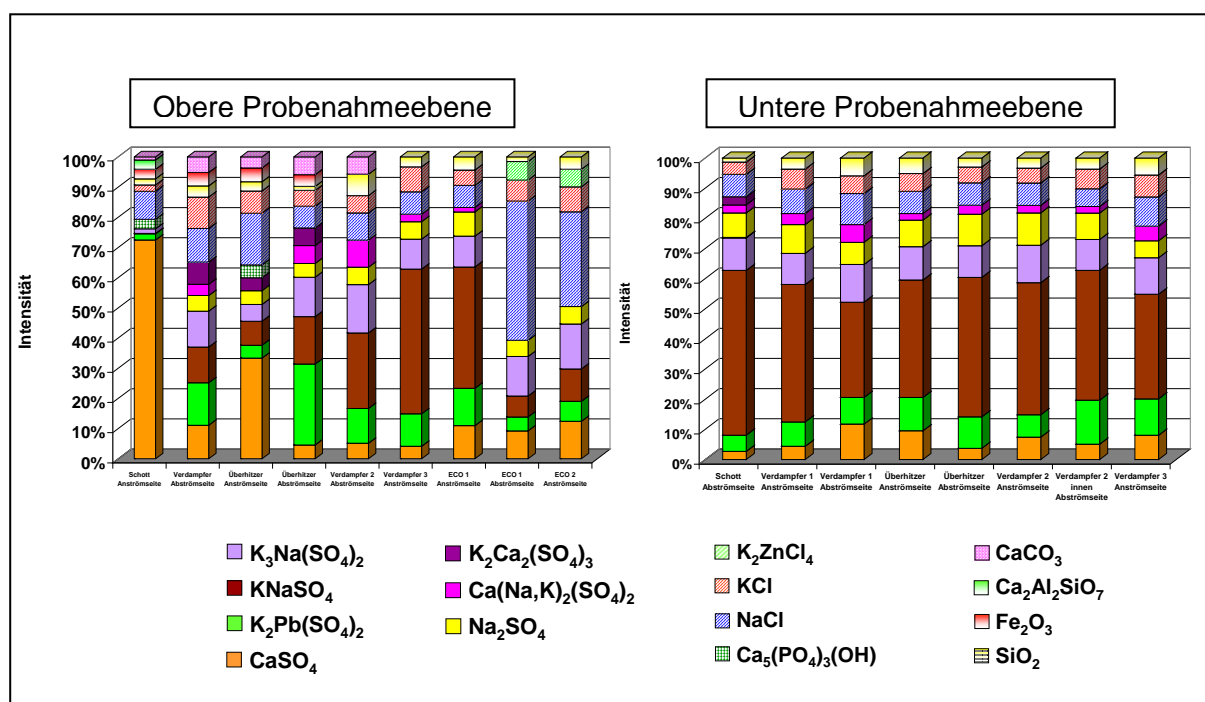


Abb. 59 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, obere und untere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

### 4.3.2.3 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge des MK 5 und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im MK 5 bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 700°C (Kesseleintritt) bis ca. 260°C (Bereich der Economizer) ab. Die dazugehörigen Sulfat- und Chloridphasen in den Belägen der **oberen** und **unteren Probenahmeebene** gehen aus Abb. 60 hervor.

In der **oberen Probenahmeebene** wird der Mineralbestand in den Belägen bis in den Bereich der Überhitzer im Wesentlichen von der Sulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bestimmt, die hier die voluminöse, durch Partikelanwehungen gebildete Komponente in den Belägen repräsentiert und somit das Verteilungsmuster der Mineralphasen in den Belägen entscheidend beeinflusst. Bei Rauchgastemperaturen von ca. 700°C am Kesseleintritt stellt Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bereits eine stabile Mineralphase dar.

An der Rohroberfläche werden die Sulfatphasen  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  gebildet, wobei  $\text{KNaSO}_4$  die dominierende Phase im Mineralbestand darstellt. Besonders gut sichtbar wird dies im Mineralbestand der Beläge der **unteren Probenahmeebene**, in der Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) nur noch akzessorisch auftritt und die Beläge im Wesentlichen von den o.g. Mineralphasen aufgebaut werden.

Über den im Bereich der Verdampfer und Überhitzer herrschenden Temperaturbereich (700°C bis 260°C) sind die Mineralphasen stabil und größtenteils annähernd homogen verteilt, wobei tendenziell im heißeren Bereich der Verdampfer und Überhitzer die Mineralphase  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  bevorzugt auftritt.

Im Bereich der Economizer (ca. 300°C) kommt es temperaturbedingt zu verstärkten Kondensationsreaktionen der Chloride und somit zu einer Anreicherung von NaCl und KCl im Mineralbestand der Beläge, was im Wesentlichen in den Belägen der **oberen Probenahmeebene** sichtbar ist. Außerdem tritt hier zusätzlich  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  in geringen Mengen auf.



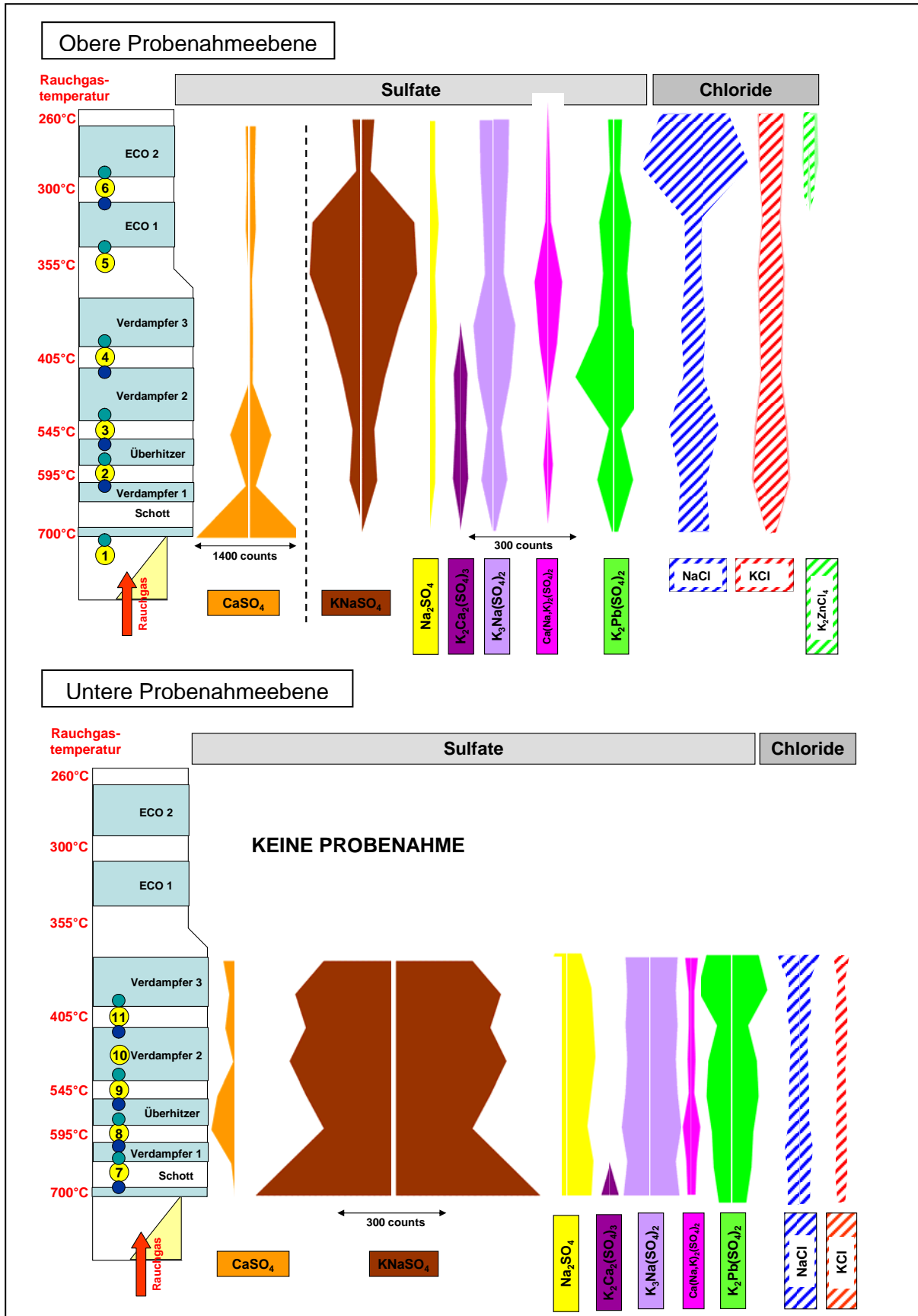


Abb. 60 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzer- und Verdampferflächen und Economizern auf der oberen und unteren Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

#### 4.3.2.4 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse zeigen zum großen Teil eine gute Korrelation zwischen den auftretenden Mineralphasen und den entsprechenden Feststoffgehalten in den Belägen. Im Folgenden wird lediglich auf die für die Belagsbildung relevanten Elemente näher eingegangen.

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge der **oberen Probenahmeebene** gehen aus den Abb. 61 bis 63 hervor.

Die **Natrium**gehalte liegen zwischen 2% und 12% und zeigen am Ende des Abhitzekeessels eine geringe Anreicherung, die auf das verstärkte Auftreten des Sulfates  $\text{KNaSO}_4$  und des Chlorides  $\text{NaCl}$  im Mineralbestand der Beläge in Rauchgasrichtung zurückgeführt werden kann (Abb. 61).

Die **Kalium**gehalte schwanken im Allgemeinen zwischen 7% und 15%. Im Belag des Verdampfers 3 (Anströmseite) wird jedoch ein Kaliumwert von über 30% festgestellt, der als Ausreißer betrachtet werden muss. Da Kalium die unterschiedlichsten Mineralphasen (insbesondere kaliumhaltige Sulfate) in den Belägen mit aufbaut, kann keine eindeutige Korrelation zu bestimmten Mineralphasen hergestellt werden (Abb. 61).

**Calcium** ist in den Belägen im Bereich des Schotts bis nahezu 30% angereichert, danach gehen die Werte auf ca. 2% bis 8% zurück. Dies bestätigt die mineralogischen Untersuchungsergebnisse und zeigt, dass zu Beginn des Rauchgaszuges das Sulfat  $\text{CaSO}_4$  die mineralogische Hauptphase in den Belägen darstellt (Abb. 61).

**Chlor** wird am Ende des Kessels stark angereichert und kann auf die Kondensation von Chloriden in diesem kältesten Kesselbereich zurückgeführt werden (Abb. 61).

**Schwefel** zeigt sehr einheitliche Werte zwischen 13% und 19%, die im Bereich der Economizer zurückgehen. Die niedrigen Schwefelgehalte am Kesselende resultieren in der dortigen Anreicherung von Chloriden (Abb. 61).

Die **Eisengehalte** liegen im Durchschnitt bei ca. 1% und zeigen eine Anreicherung von nahezu 4% im Bereich des Schotts (Abb. 62). Da im MK 5 augenscheinlich keine Korrosionerscheinungen auftreten, können sowohl der erhöhte Eisengehalt in den Belägen im Bereich des Schotts als auch die vereinzelt nachgewiesenen Eisenminerale in den Belägen in anderen Kesselbereichen auf probenahmebedingte Anteile der korrosiven Schutzschicht oder auf eisenhaltige Rauchgaspartikel in den Belägen zurückgeführt werden.

Die **Zink**gehalte zwischen 2% und 15% lassen keine Tendenz und auch keine Korrelation zu belagsaufbauenden Mineralphasen erkennen. Zink wird erfahrungsgemäß in den Belägen in Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ) oder in natrium- und kaliumreiche Sulfatphasen mit eingebaut (Abb. 62).

Die **Bleigehalte** liegen zwischen 0,5% und 11% und zeigen keine eindeutige Tendenz. In der Regel werden bei erhöhten Zinkgehalten auch erhöhte Bleigehalte festgestellt, jedoch ist eine Korrelation zu der blei- und zinkhaltigen Mineralphase Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ) in den vorliegenden Belägen nicht möglich (Abb. 62).

**Chrom** und **Nickel** treten nur in sehr geringen Mengen von  $< 0,25\%$  in den Belägen auf, wobei der höchste Chromgehalt im Belag am Schott gemessen wird, der auch die höchsten Eisengehalte aufweist (Abb. 63).

Die **Kupfer**gehalte zwischen 0,2% und 2,7% können nicht mit belagsaufbauenden Mineralphasen korreliert werden, da bei den mineralogischen Untersuchungen keine Kupferminerale in den Belägen festgestellt wurden (Nachweisgrenze ca. 2%) (Abb. 63).

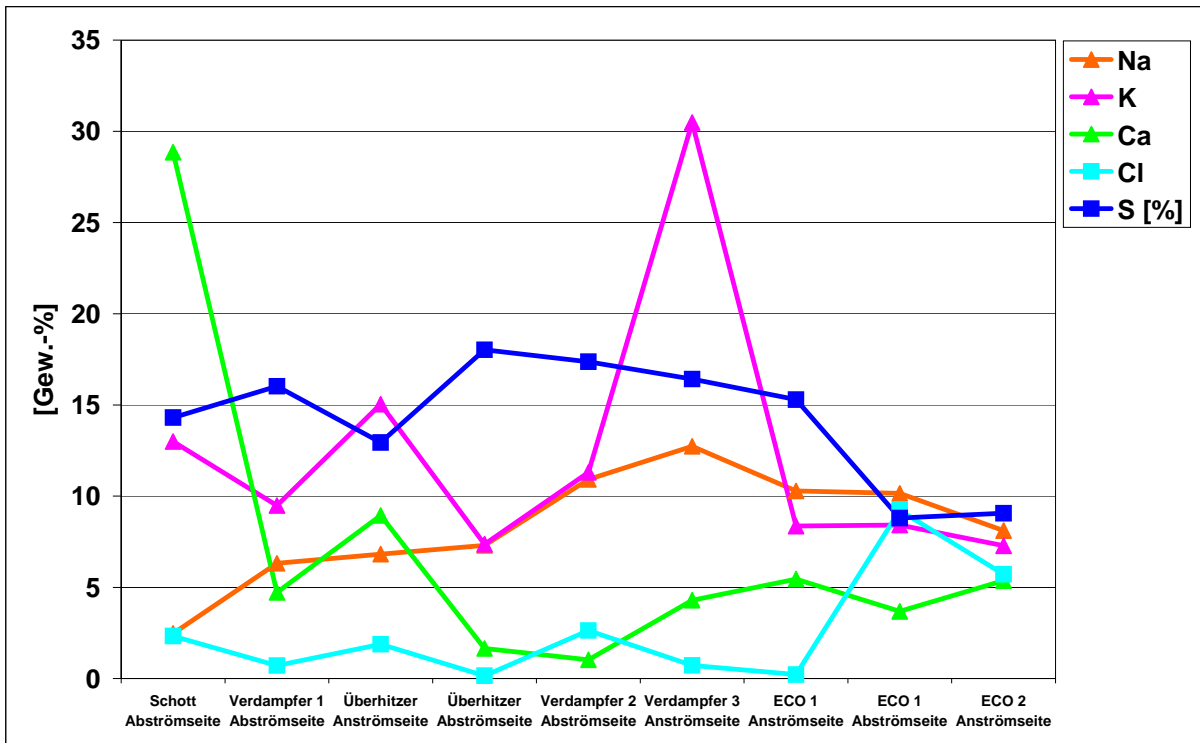


Abb. 61 Hauptelementverteilung in den Belägen der oberen Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

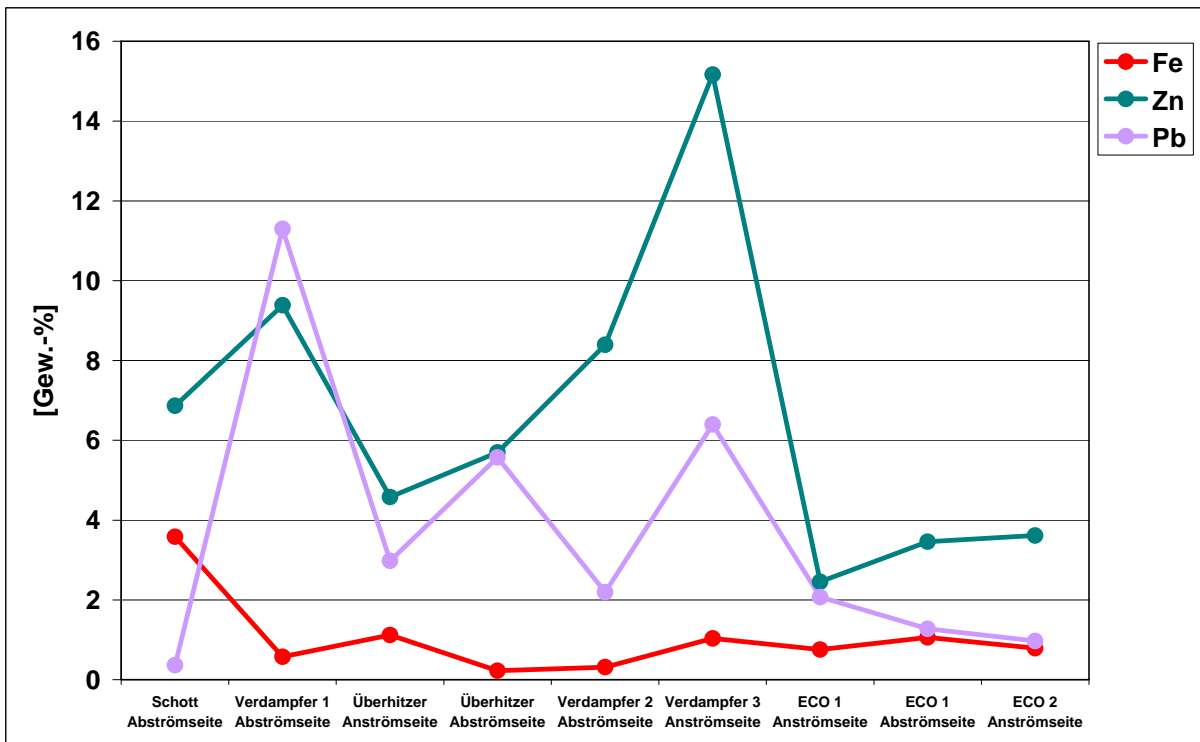


Abb. 62 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der oberen Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

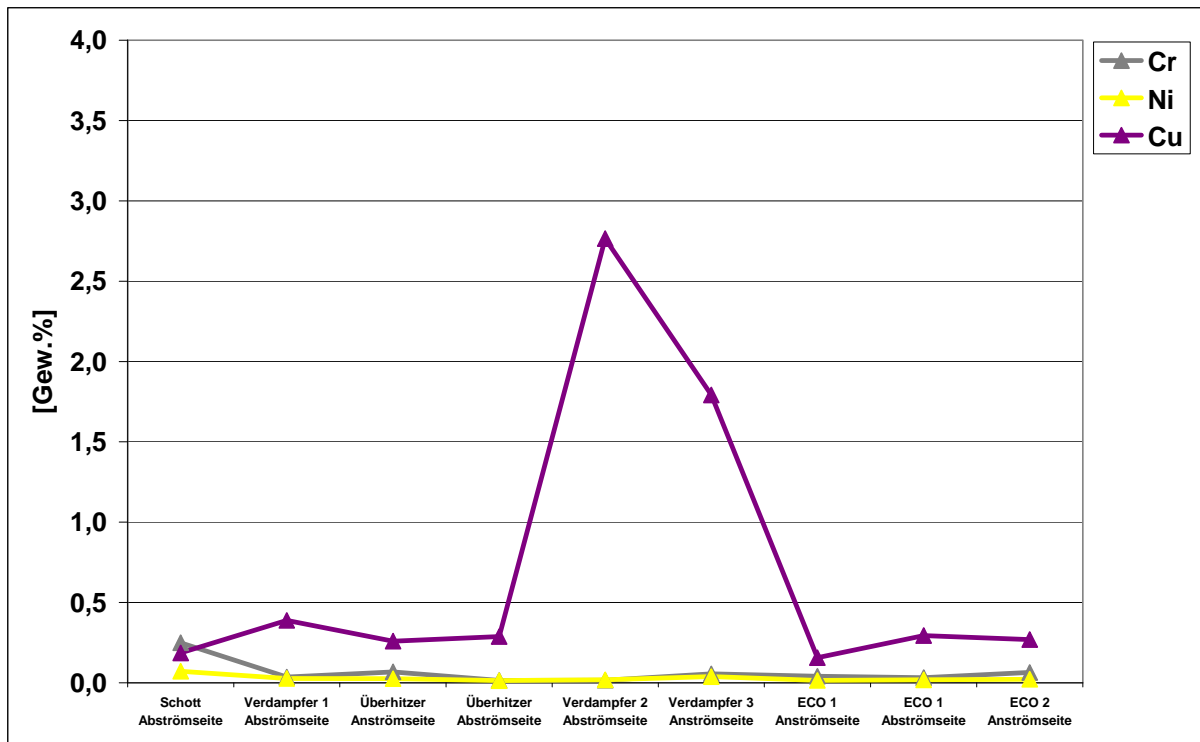


Abb. 63 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der oberen Probenahmeebene, MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge der **unteren Probenahmeebene** gehen aus Abb. 64 bis 66 hervor.

**Natrium** ist zwischen 9% und 14% in den Belägen angereichert und geht am Kesselende auf 4% zurück. Natrium tritt in vielen Sulfatphasen, die relativ homogen in den Belägen der **unteren Probenahmeebene** verteilt sind, auf. Der niedrigste Wert geht auf den niedrigsten  $\text{KNaSO}_4$ -Gehalt (Hauptbestandteil der Beläge) in den Belägen am Kesselende zurück (Abb. 64).

Die **Kalium**werte zwischen 7% und 24% zeigen keine eindeutige Tendenz und keine eindeutige Korrelation mit den vorhandenen Mineralphasen (Abb. 64).

Die **Calcium**werte liegen zwischen 1% und 8% und können mit den unterschiedlichen Anhydritgehalten korreliert werden (Abb. 64).

Die **Chlorgehalte** steigen in den Belägen am Kesselende (ECO 2) an, in denen die Chloride angereicht werden (Abb. 64).

**Schwefel** zeigt sehr einheitliche Werte zwischen 15% und 19%, die im Bereich der Economizer zurückgehen. Am Kesselende geht der Anteil der Sulfatphasen zugunsten der Chloridphasen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) zurück (Abb. 64).

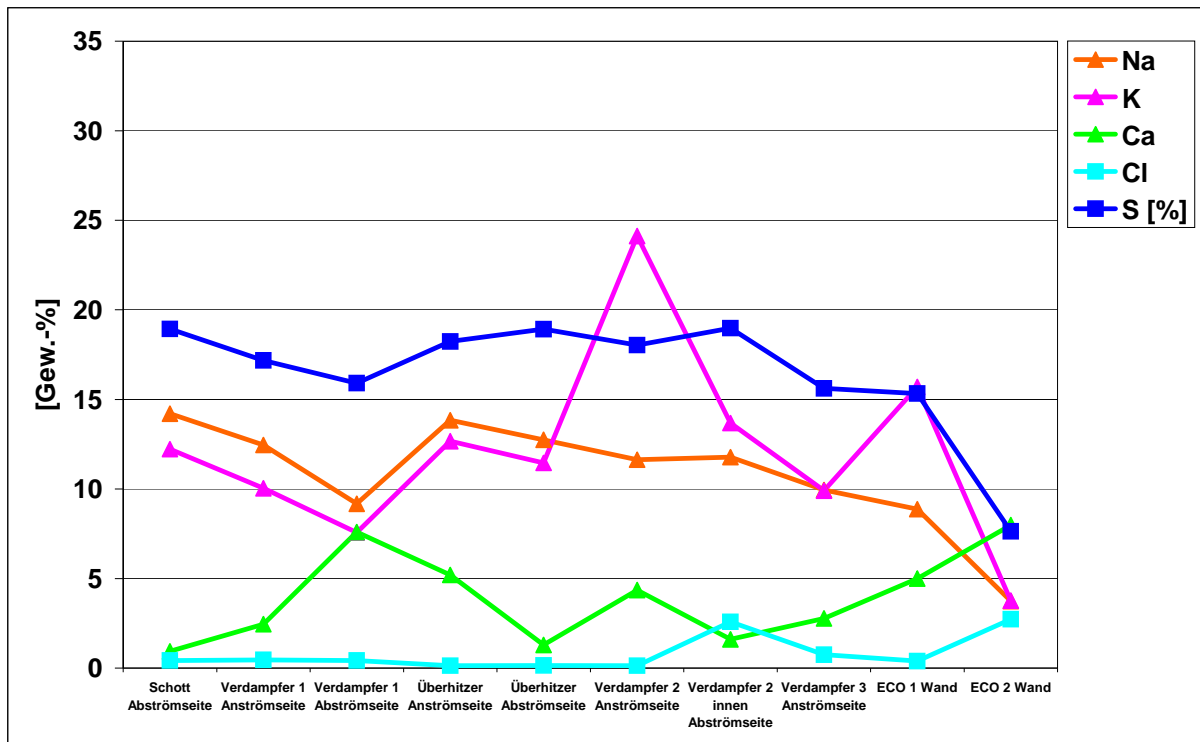


Abb. 64 Hauptelementverteilung in den Belägen der unteren Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

Die geringen **Eisengehalte** zwischen 0,2% und 0,7% in den Belägen **der unteren Probenahmeebene** spiegeln die mineralogischen Untersuchungsergebnisse wider, in denen keine Eisenminerale im Mineralbestand der Beläge nachgewiesen werden konnten. Die geringe Anreicherung von 1,4% im Verdampfer 1 lässt auf probenahmebedingte Anteile der korrosiven Schutzschicht oder auf eisenhaltige Rauchgaspartikel in der Belagsstruktur schließen (Abb. 65).

Die **Zinkgehalte** zwischen 3% und 6% und die **Bleigehalte** zwischen 1% und 5% verlaufen mit Ausnahme des Probenahmepunktes ECO 1 Wand nahezu synchron und können auf den Einbau dieser Elemente in die Mineralphase Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn(SO_4)_2$ ) zurückgeführt werden (Abb. 65).

**Chrom** und **Nickel** treten nur in sehr geringen Mengen von < 0,25% in den Belägen auf (Abb. 66).

Die **Kupferwerte** schwanken zwischen 0,1% und 1% in den Belägen und zeigen keine Tendenz (Abb. 66).

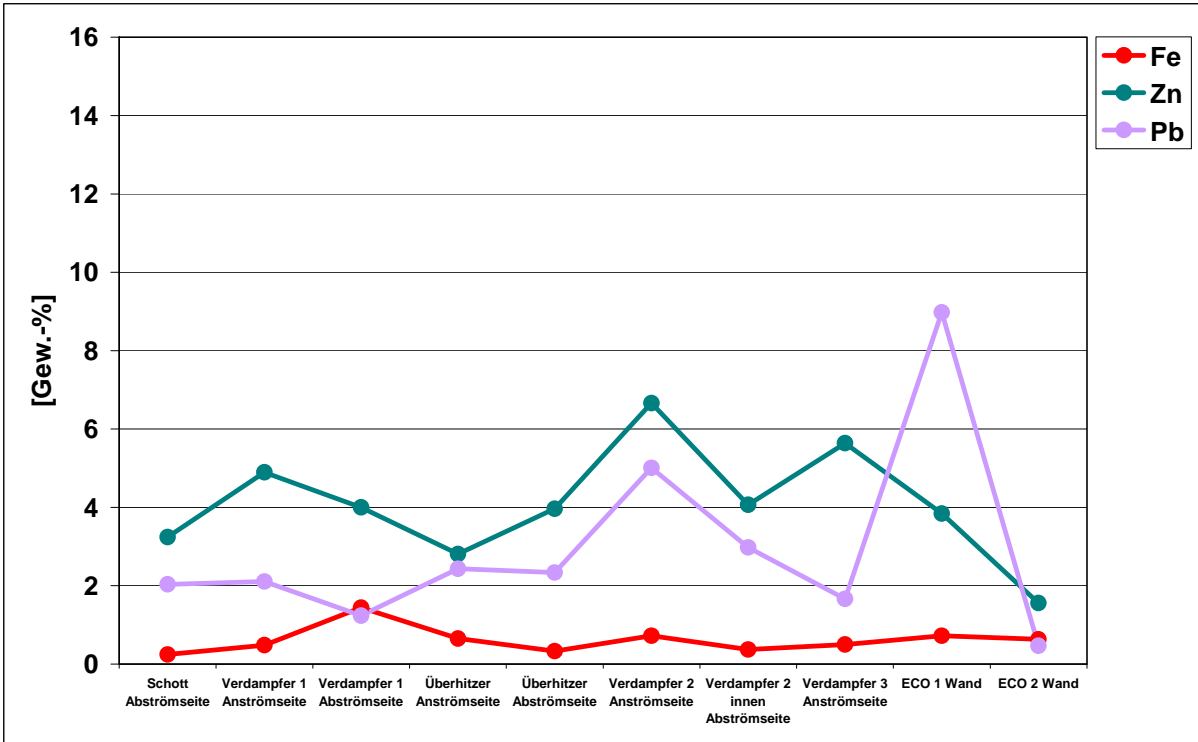


Abb. 65 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der unteren Probenahmeebene: MHW Mannheim, MK 5, 1. Probenahme

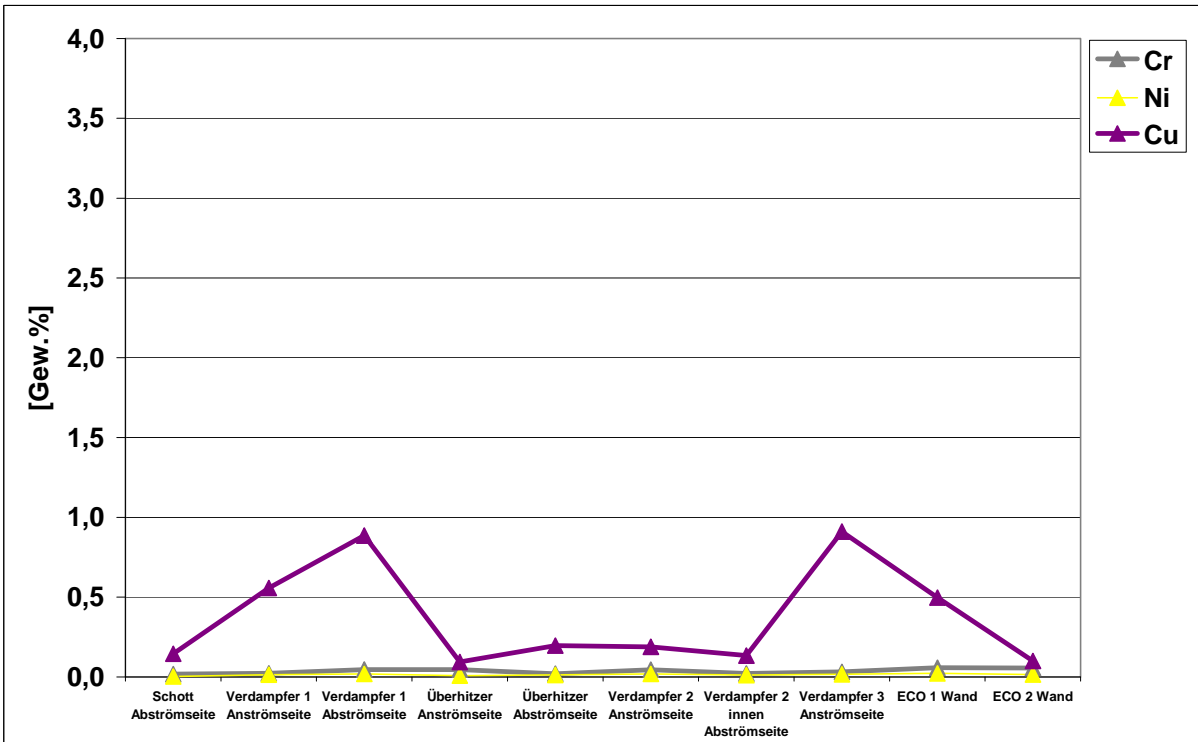


Abb. 66 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: MK 5, untere Probenahmeebene, 1. Probenahme

Zusammenfassend zeigen die chemischen Untersuchungen, dass das Auftreten und der Verlauf der Hauptelemente Natrium, Calcium, Chlor und Schwefel in den Belägen der **oberen** und **unteren Probenahmeebene** sehr gut mit den mineralogischen Untersuchungsergebnissen korreliert werden können. Dies geht auf das entsprechende Auftreten von Sulfatphasen, die aus den o.g. Elementen aufgebaut sind, zurück.

Eisen tritt lediglich in sehr geringen Mengen in den Belagsproben auf und zeigt eine geringe Anreicherung zu Beginn des Rauchgasweges im Bereich des Schotts. Dies kann möglicherweise auf Anteile der korrosiven Schutzschicht im Belag zurückgeführt werden.

Der Verlauf von Blei und Zink kann zumindest in der **unteren Probenahmeebene** sehr gut mit dem Verlauf von Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn(SO_4)_2$ ) korreliert werden.

Die Elemente Chrom, Nickel und Kupfer treten in den Belägen nur in sehr geringen Mengenverhältnissen auf und sind homogen über die Beläge verteilt. Korrelationen zu belagsbildenden Mineralphasen konnten nicht hergestellt werden.

### 4.3.3 Untersuchungsergebnisse 2. Probenahme

#### 4.3.3.1 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Die Beobachtungen zum makroskopischen Aufbau der Beläge im MK 5 des MHKW Mannheim bei der ersten Probenahme werden durch die zweite Probenahme bestätigt (Abb. 67). Allerdings war der Abhitzekessel bei der zweiten Beprobung deutlich stärker verunreinigt. Die braunen sandigen Beläge der **oberen Probenahmeebene**, die bei der ersten Beprobung lediglich bis zum Überhitzer auftraten, wurden nun bis zum Verdampfer 2 festgestellt. Somit war der Eintrag von Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und der festen Rauchgaspartikel in den Abhitzekessel bei der zweiten Betriebsphase stärker ausgeprägt.

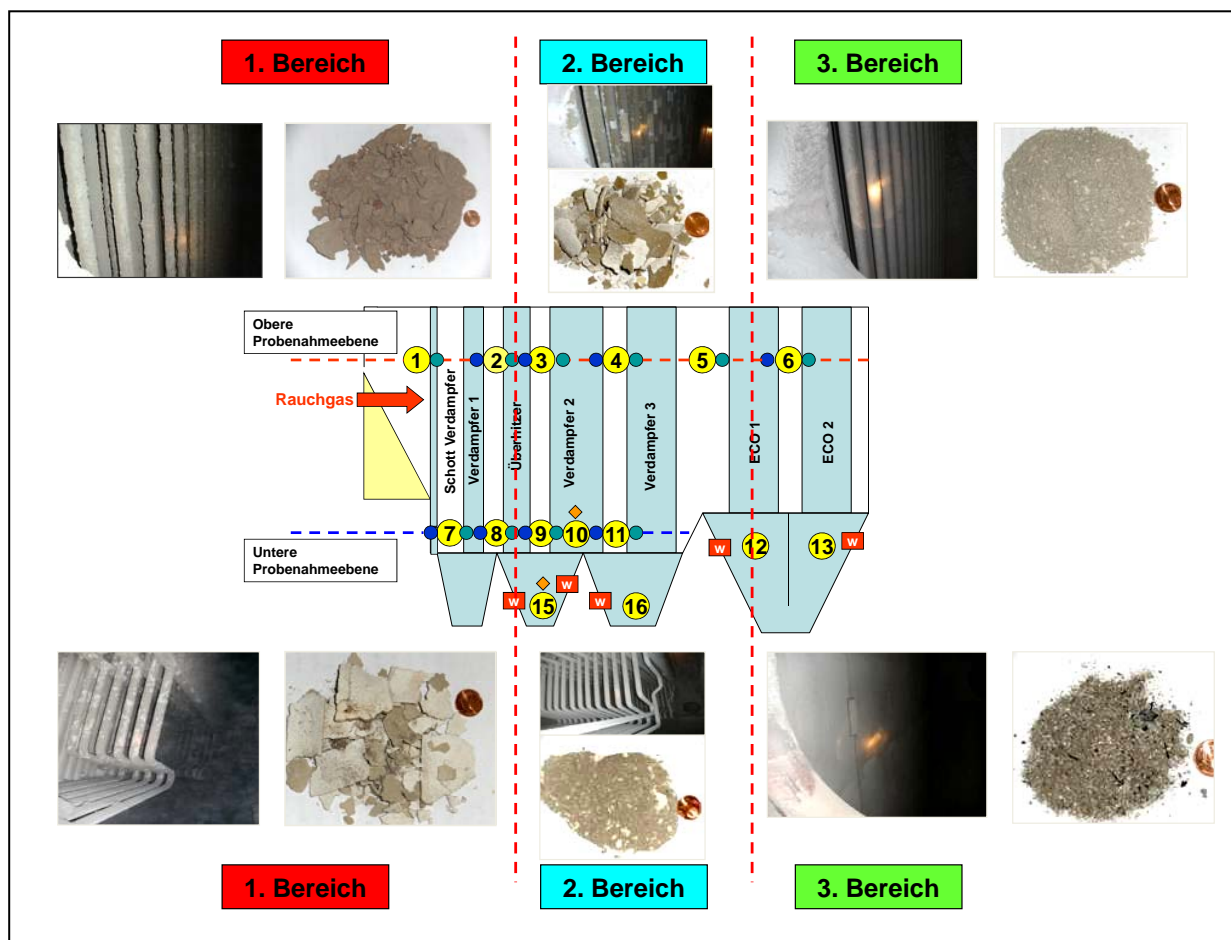


Abb. 67 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

#### 4.3.3.2 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge in der oberen und unteren Probenahmeebene sowie eine Gegenüberstellung beider Probenahmen gehen aus den Abb. 68 bis 70 hervor. Ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse zwischen der 1. und 2. Probenahme zeigt, dass in allen Belägen ein identisches Mineralspektrum auftritt und sowohl in der **oberen** als auch in der **unteren Probenahmeebene** ein vergleichbarer makroskopischer und mineralogischer Belagsaufbau vorliegt. Einzige Ausnahme stellt das Mineral Glauberit  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  dar, das zusätzlich im Mineralbestand der Beläge während der zweiten Beprobung festgestellt wird.



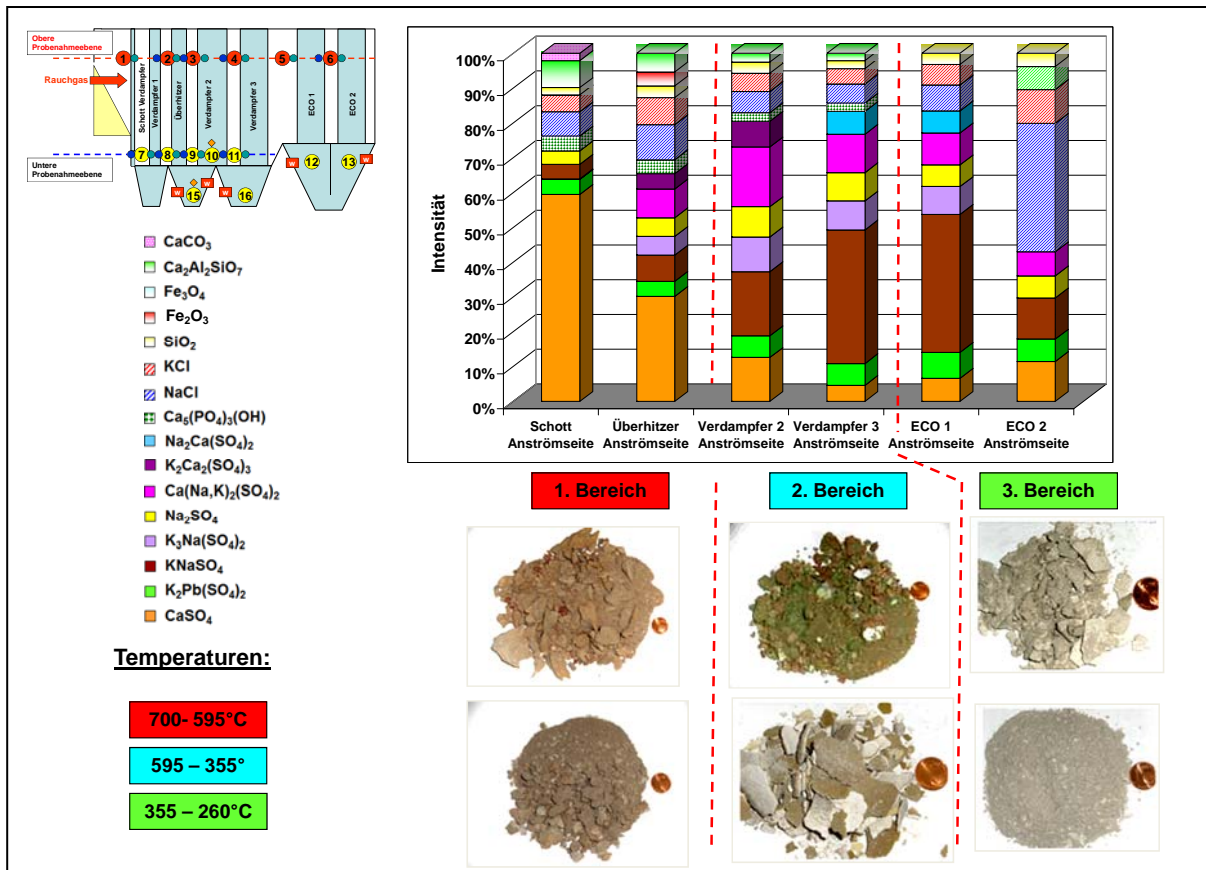


Abb. 68 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, obere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

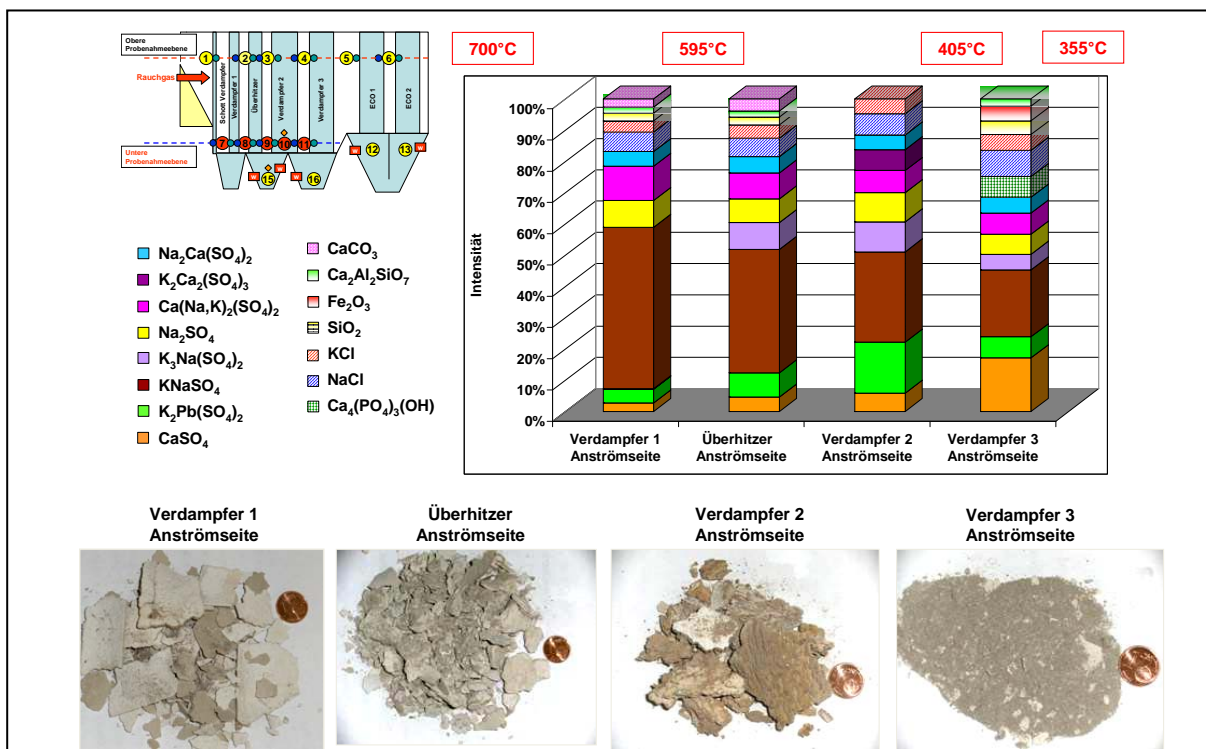


Abb. 69 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, untere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

Die Untersuchungsergebnisse der zweiten Beprobung des MK 5 bestätigen somit die Untersuchungsergebnisse der ersten Kesselbeprobung. Die Verfahrenstechnik wurde im Versuchszeitraum nicht geändert und die Änderungen beim Müllinput lagen innerhalb der üblichen Schwankungsbreiten.

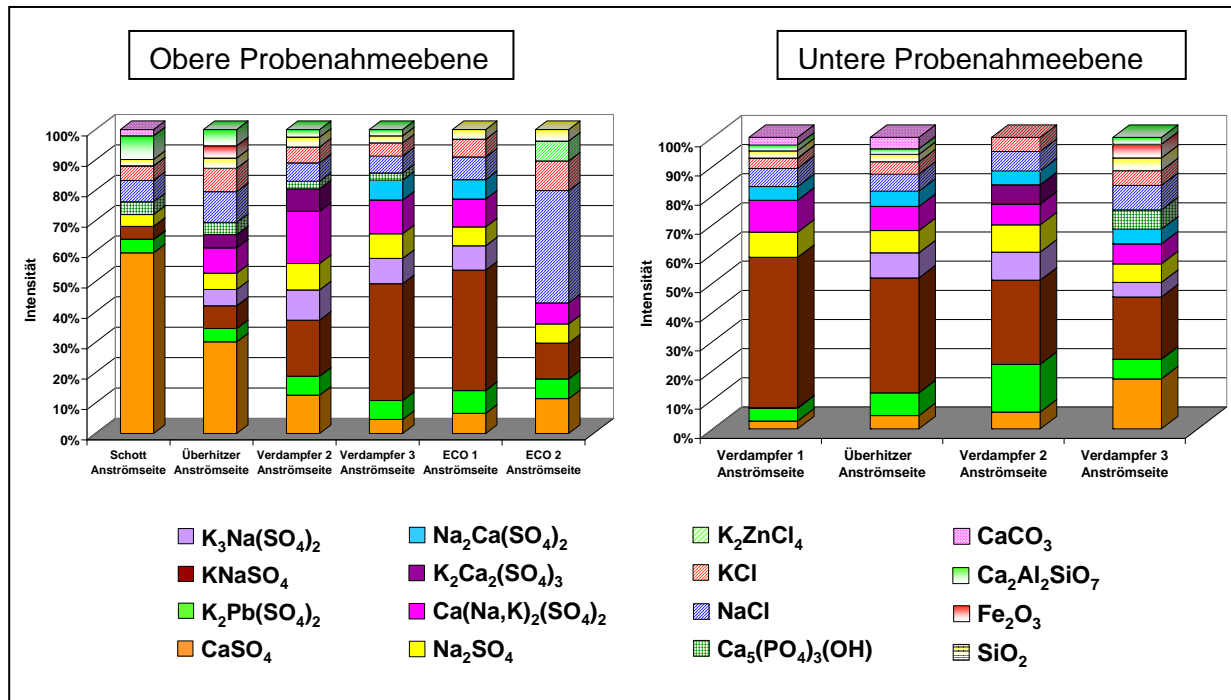


Abb. 70 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, obere und untere Probe-  
nahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

#### 4.3.3.3 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube

Im MK 5 sind aufgrund der Rauchgasführung schwerkraftbedingt lockere Stäube im Bereich der Einstiegsluken angereichert. Da die Stäube aus Mineralphasen zusammengesetzt sind, die mit den Rauchgasen an die Oberfläche der Wärmetauscher transportiert werden und hier den Belagsaufbau mit beeinflussen, wurden diese in unterschiedlichen Kesselbereichen beprobt und mineralogisch charakterisiert. Weitere Stäube werden im Bereich der Trichter angetroffen, die ebenfalls analysiert wurden (Abb. 71).

Die Stäube setzen sich zu einem großen Teil aus Relikten der Ofenschlacke, die aus dem Gutbett mit dem Rauchgas ausgetrieben werden, zusammen, wie z.B. das Silikat Gehlenit ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ), das Oxid Quarz ( $SiO_2$ ), das Phosphat Apatit  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  und das Carbonat Calcit ( $CaCO_3$ ). Daneben treten in wechselnden Mengenverhältnissen Chloride ( $NaCl$ ,  $KCl$ ) und das Sulfat Anhydrit ( $CaSO_4$ ) auf. Vereinzelt wird  $KNaSO_4$  in den Stäuben angetroffen, das jedoch wahrscheinlich auf die Abrasion von bereits gebildeten  $KNaSO_4$ -haltigen Belägen zurückgeht.

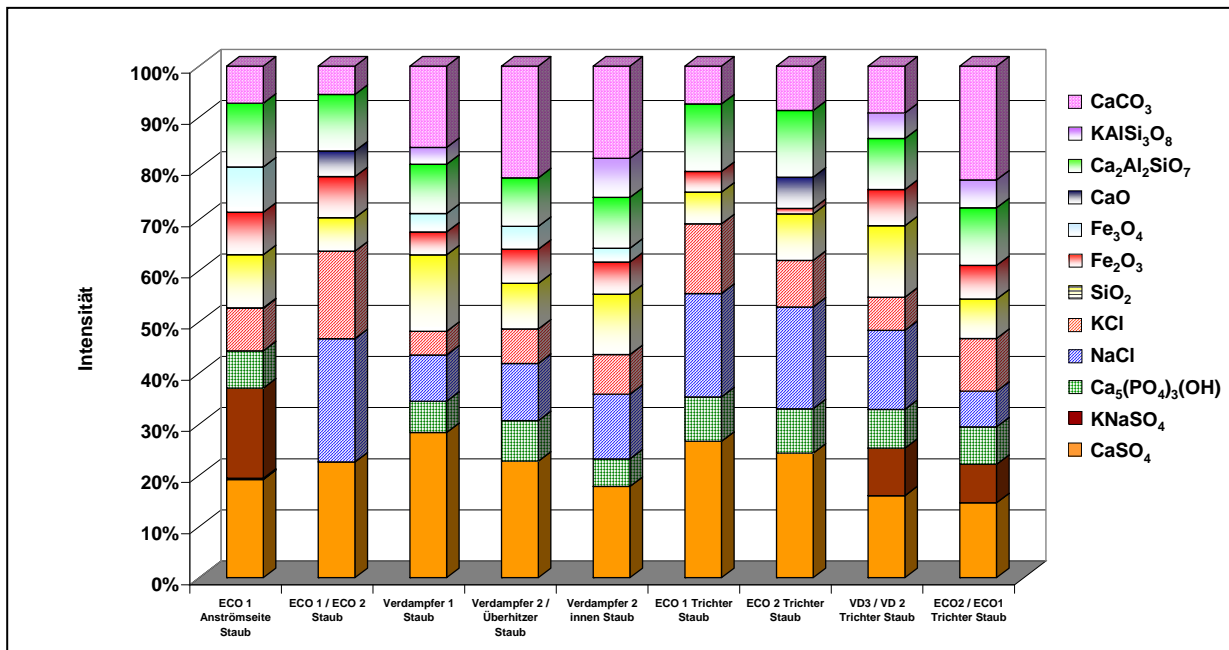


Abb. 71 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

Ein Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge mit der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Stäube erlaubt diejenigen Phasen zu bestimmen, die mit den Rauchgasen an die Oberfläche der Wärmetauscher transportiert werden und dort zusammen mit den Rauchgasinhalten die Beläge bilden (siehe Kapitel 7 „Mineralogische Charakterisierung der Rauchgaspartikel“).

#### 4.3.3.4 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge des MK 5 und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im MK 5 bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 700°C (Kesseleintritt) bis ca. 260°C (Bereich der Economizer) ab. Die dazugehörigen Sulfat- und Chloridphasen in den Belägen der oberen und unteren Probenahmeebene gehen aus Abb. 72 hervor.

In der **oberen Probenahmeebene** wird der Mineralbestand in den Belägen bis zum Verdampfer 2 im Wesentlichen von der Sulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bestimmt, die hier die voluminöse Komponente in den Belägen repräsentiert und somit das Verteilungsmuster der Mineralphasen in den Belägen entscheidend beeinflusst. Bei Rauchgastemperaturen von ca. 700°C am Kesseleintritt stellt Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bereits eine stabile Mineralphase dar.

An der Rohroberfläche werden temperaturgesteuert die Sulfatphasen  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  gebildet, wobei  $\text{KNaSO}_4$  die dominierende Phase im Mineralbestand darstellt. Besonders gut sichtbar wird dies im Mineralbestand der Beläge der **unteren Probenahmeebene**, in der Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) nur noch akzessorisch auftritt und die Beläge im Wesentlichen von den o.g. Mineralphasen aufgebaut werden.

Über dem im Bereich der Verdampfer und Überhitzer herrschenden Temperaturbereich (700°C bis 260°C) sind die Mineralphasen größtenteils stabil, wobei tendenziell im heißeren Bereich der Verdampfer und Überhitzer  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und im kälteren Bereich  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  bevorzugt auftreten.

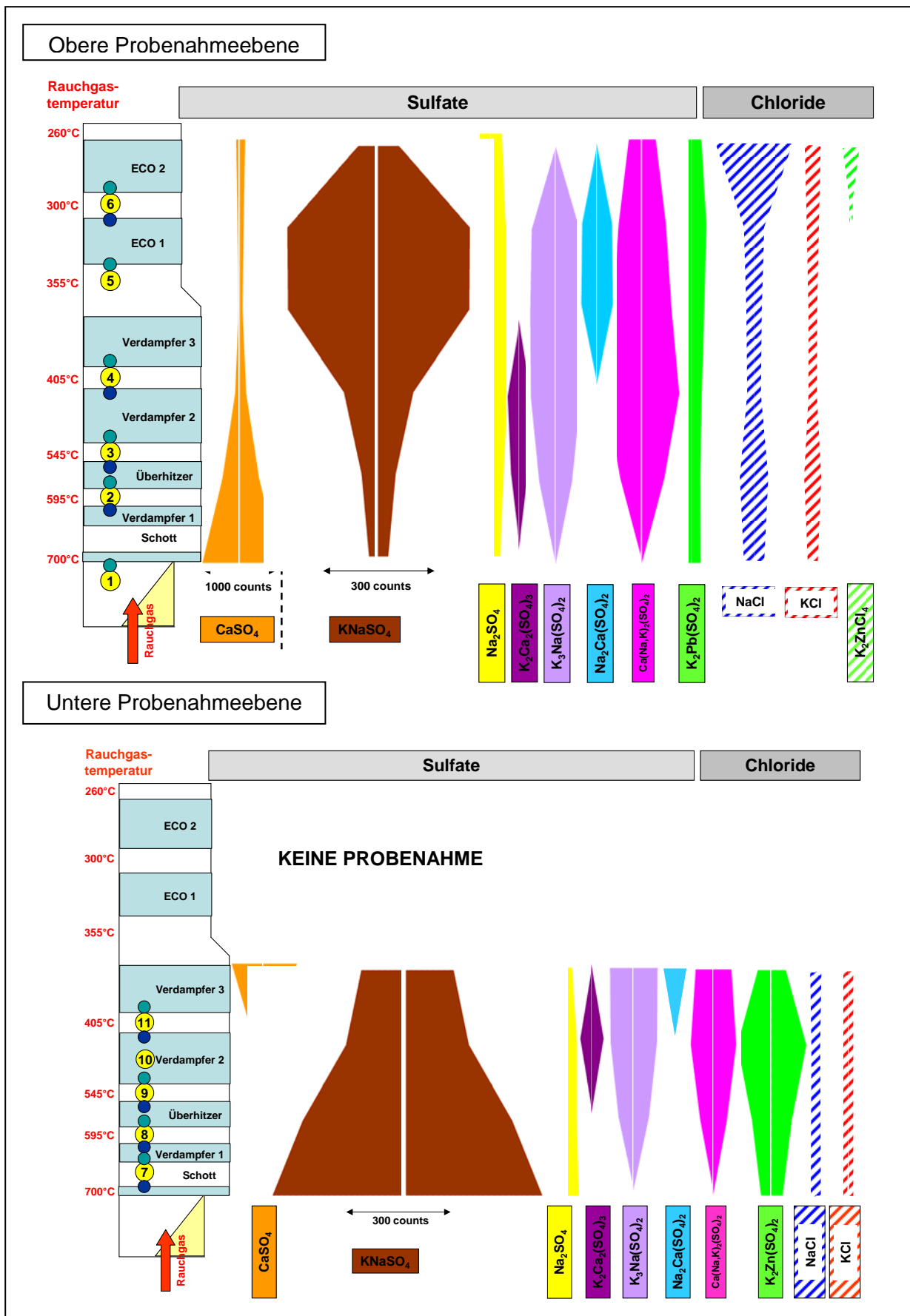


Abb. 72 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzer- und Verdampferflächen und Economizern auf der oberen und unteren Probenahmeebene: MKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

Im Bereich der Economizer (ca. 300°C) kommt es temperaturbedingt zu verstärkten Kondensationsreaktionen der Chloride und somit zu einer Anreicherung von NaCl und KCl im Mineralbestand der Beläge. Außerdem tritt hier zusätzlich  $K_2ZnCl_4$  in geringen Mengen auf.

Das Verteilungsmuster der **oberen Probenahmeebene** beinhaltet somit sowohl die durch Partikelanwehungen als auch durch mineralogische Reaktionen entstandene Belagsbildung, während das Verteilungsmuster in der **unteren Probenahmeebene** diejenigen Mineralphasen abbildet, die direkt an den Rohren entstanden sind (mineralogische Reaktionen).

Ein Vergleich der Temperaturprofile der beiden Beprobungen zeigt im Wesentlichen ein ähnliches Ergebnis. Der geradlinigere Verlauf der Verteilungsmuster in den Belägen während der 2. Probenahme geht auf die ausschließliche Beprobung und mineralogische Charakterisierung der Beläge auf der Anströmseite zurück, wobei der unterschiedliche Einfluss der mechanischen Effekte bei der Belagsbildung (Anhydritanwehungen, Abrasionseffekt) an der Anströmseite besonders an den Verläufen von  $CaSO_4$  und  $KNaSO_4$  im Bereich des Schotts und der Verdampfer während der 1. Probenahme deutlich wird.

#### 4.3.3.5 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse zeigen eine gute Korrelation zwischen den auftretenden Mineralphasen und den entsprechenden Feststoffgehalten in den Belägen. Im Folgenden wird lediglich auf die für die Belagsbildung relevanten Elemente näher eingegangen.

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge der **oberen Probenahmeebene** gehen aus den Abb. 73 bis 75 hervor.

Die **Natrium**gehalte liegen zwischen 2% und 12% und zeigen ab dem Verdampfer 3 eine Anreicherung, die auf das verstärkte Auftreten des Sulfates  $KNaSO_4$  im Mineralbestand der Beläge in Rauchgasrichtung zurückgeführt werden kann (Abb. 73).

Die **Kalium**gehalte schwanken im Allgemeinen zwischen 4% und 16%, wobei die Verläufe mit Natrium entsprechend der auftretenden Sulfatphase  $KNaSO_4$  korrelierbar sind (Abb. 73).

**Calcium** erreicht in den Belägen Werte zwischen 2% und nahezu 8% und ist im Bereich des Schotts angereichert. Dies bestätigt die mineralogischen Untersuchungsergebnisse und zeigt, dass zu Beginn des Rauchgaszuges das Sulfat  $CaSO_4$  die mineralogische Hauptphase in den Belägen darstellt (Abb. 73).

**Chlor** wird am Ende des Kessels sehr stark angereichert und kann auf die Kondensation von Chloriden im kältesten Kesselbereich zurückgeführt werden (Abb. 73).

**Schwefel** zeigt Werte zwischen 12% und 16%, die im Bereich des Economizer 2 stark zurückgehen. Der Verlauf kann mit Kalium und Natrium korreliert werden, die die Sulfatphase  $KNaSO_4$  aufbauen. Die niedrigen Schwefelgehalte am Kesselende gehen auf die Anreicherung der Chloride am Kesselende zurück (Abb. 73).

**Phosphor** zeigt ebenfalls sehr einheitliche Werte zwischen 0,6% und 0,7% (Abb. 73).

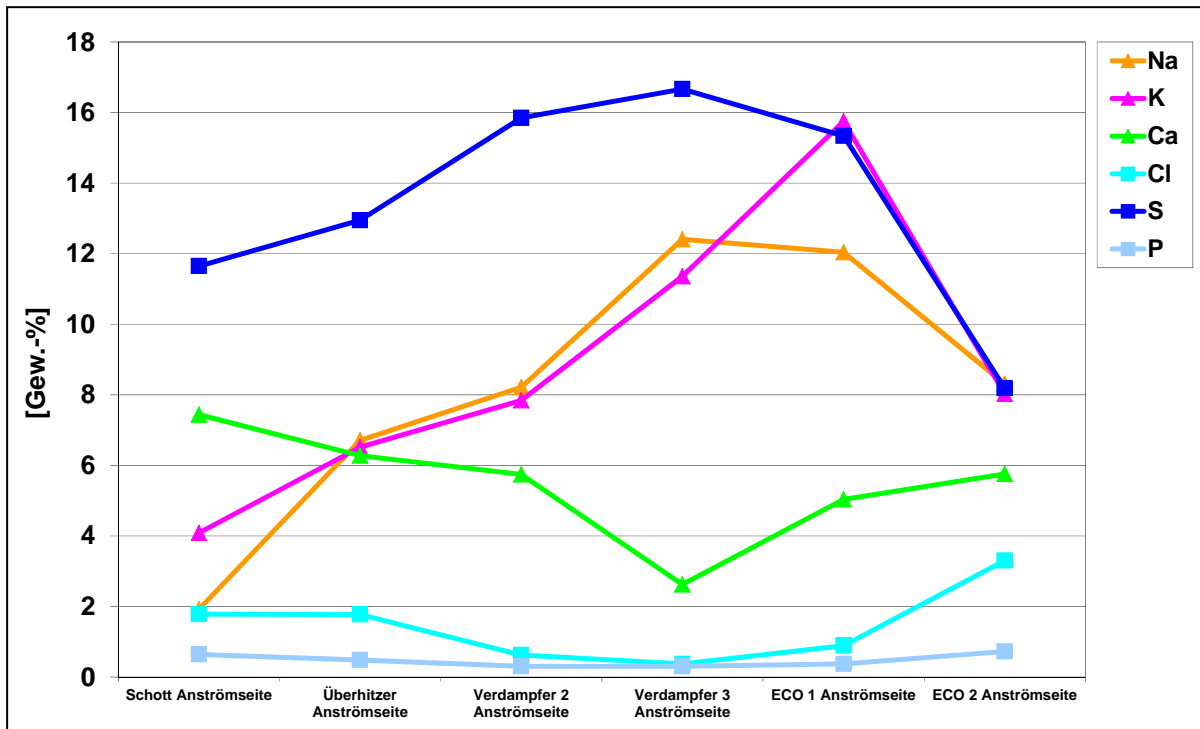


Abb. 73 Hauptelementverteilung in den Belägen der oberen Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

Die **Eisengehalte** liegen im Durchschnitt bei ca. 1%, die **Zinkgehalte** zwischen 2% und 6% und die **Bleigehalte** zwischen 0% und 3,5% und lassen keine Tendenz und auch keine Korrelation zu belagsaufbauenden Mineralphasen erkennen (Abb. 74).

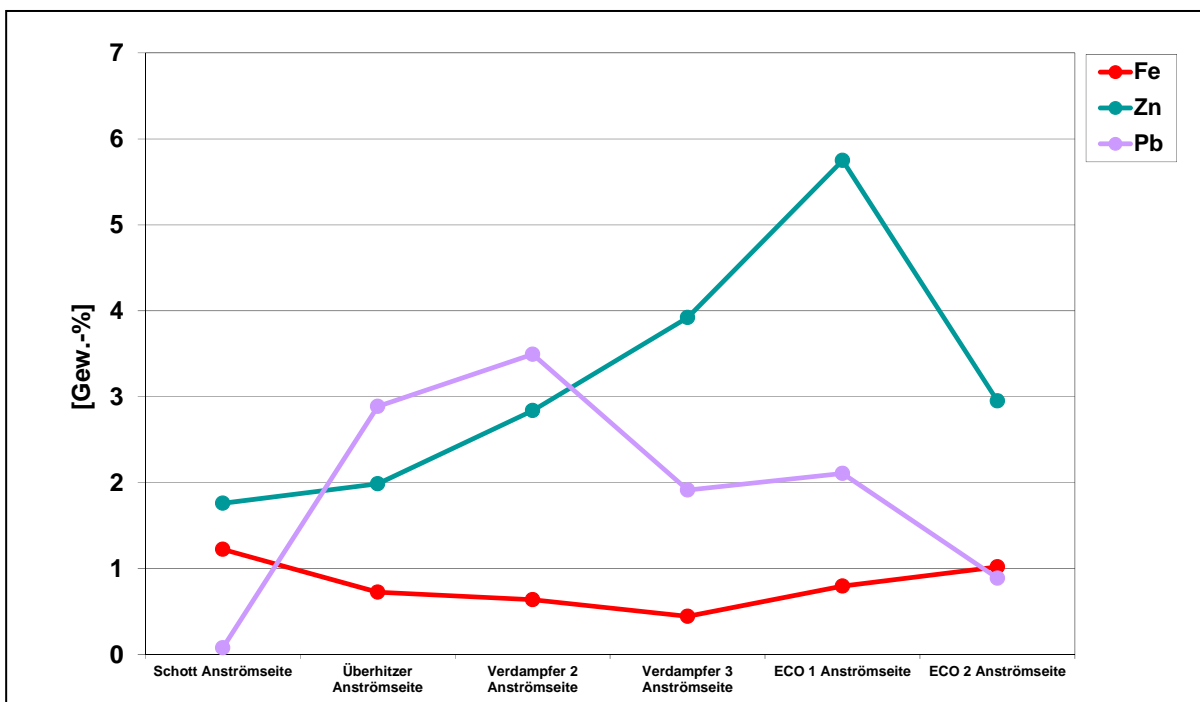


Abb. 74 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der oberen Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

**Chrom** und **Nickel** treten nur in sehr geringen Mengen von < 0,04% in den Belägen auf, während die **Kupfer**gehalte zwischen 0,06% und 0,26% liegen (Abb. 75).

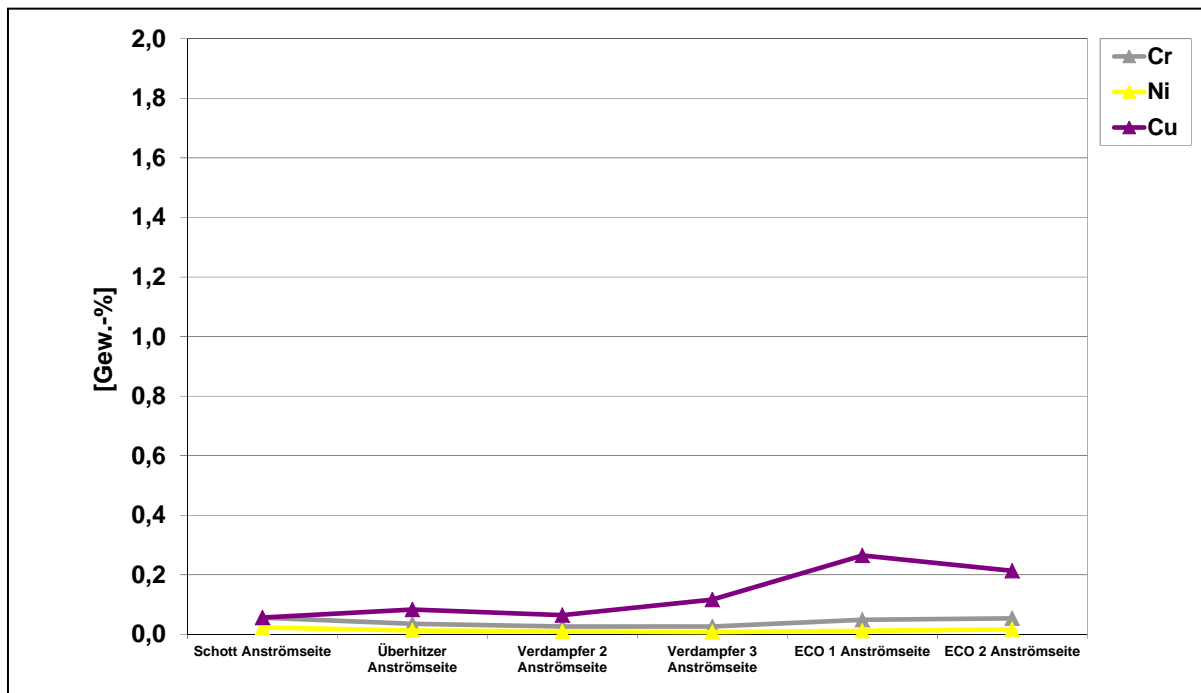


Abb. 75 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der oberen Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge der **unteren Probenahmeebene** gehen aus Abb. 76 bis 78 hervor, die allerdings nur den Bereich bis in den Verdampfer 3 abbilden. Zur weiteren Information sind die Gehalte der Stäube im Bereich des Trichters angegeben.

**Natrium** ist zwischen 3% und 15% in den Belägen angereichert und geht am Kesselende auf 2% zurück. Natrium tritt in vielen Sulfatphasen, die in den Belägen der **unteren Probenahmeebene** verteilt sind, auf. Der niedrigste Wert geht auf den niedrigsten  $\text{KNaSO}_4$ -Gehalt (Hauptbestandteil der Beläge) in den Belägen am Kesselende zurück (Abb. 76).

Die **Kalium**werte liegen zwischen 4% und 19%, wobei ein vergleichbarer Verlauf mit Natrium zu erkennen ist (Abb. 76).

Die **Calcium**werte liegen zwischen 1% und 7% und können mit den unterschiedlichen Anhydritgehalten korreliert werden (Abb. 76).

Die **Chlorgehalte** steigen in den Belägen am Kesselende leicht an (Abb. 76).

**Schwefel** zeigt Werte zwischen 4% und 18%, wobei der Verlauf mit Natrium und Kalium, die die Sulfatphase  $\text{KNaSO}_4$  aufbauen, korreliert werden kann (Abb. 76).

**Phosphor** zeigt sehr einheitliche Werte zwischen 0,2% und 0,9% (Abb. 76).

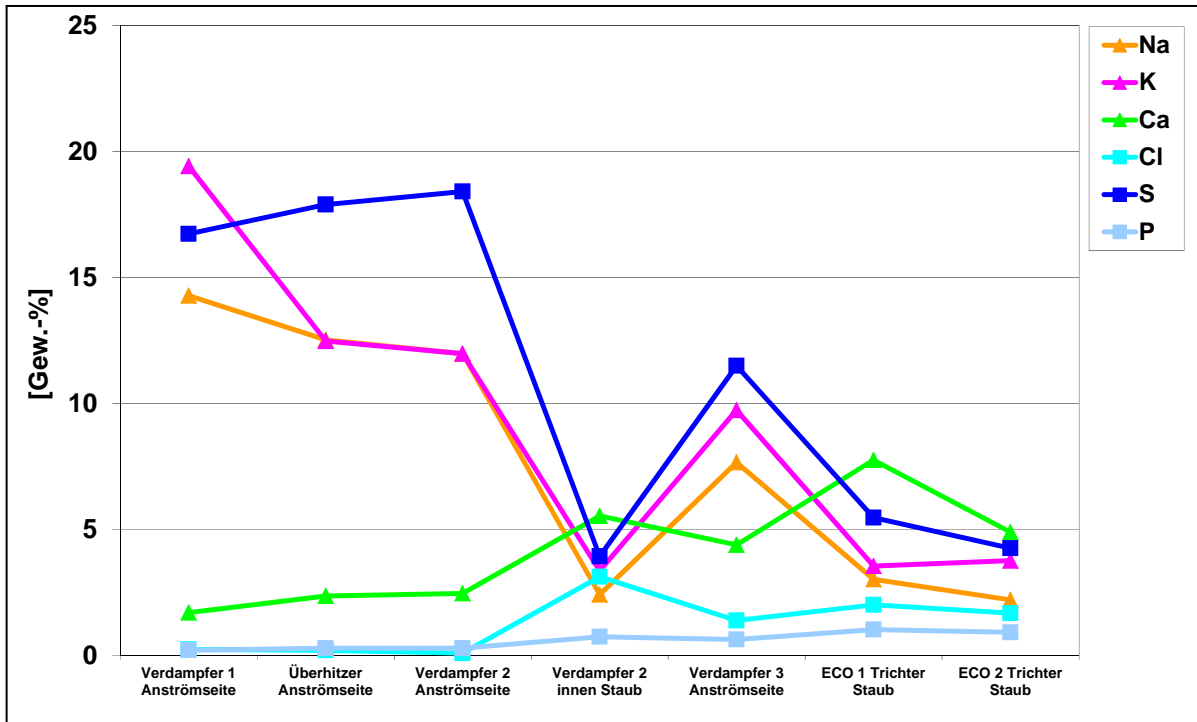


Abb. 76 Hauptelementverteilung in den Belägen der unteren Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

Die **Eisengehalte** sind gering und liegen zwischen 0,4% und 1,2% in den Belägen der **unteren Probenahmeebene**, wobei jedoch lediglich in den Belägen des Verdampfers 3 Eisenminerale nachgewiesen werden konnten (Abb. 77).

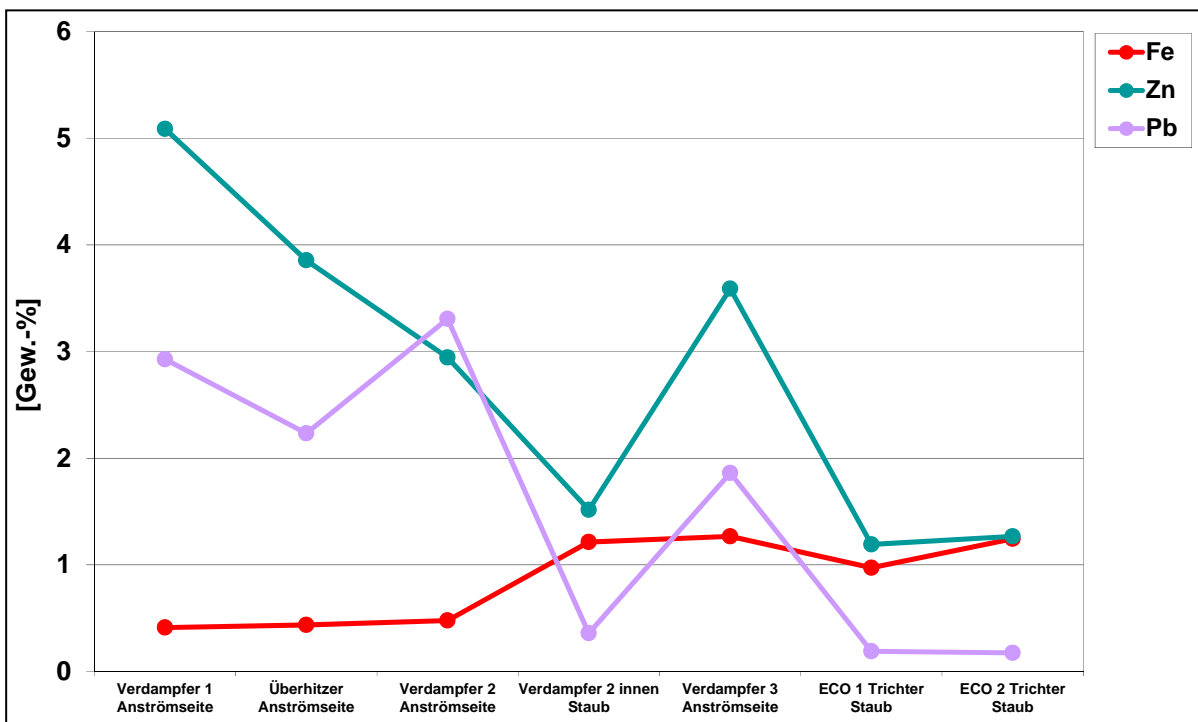


Abb. 77 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der unteren Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme



Die **Zink**gehalte liegen zwischen 1% und 5% und die **Blei**gehalte zwischen 0,1% und 3% verlaufen nahezu synchron und können auf den Einbau dieser Elemente in die Mineralphase Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn(SO_4)_2$ ) zurückgeführt werden (Abb. 77).

**Chrom** und **Nickel** treten nur in sehr geringen Mengen von < 0,1% in den Belägen auf (Abb. 78).

Die **Kupfer**werte liegen zwischen 0,01% und 0,25% in den Belägen und zeigen keine Tendenz (Abb. 78).

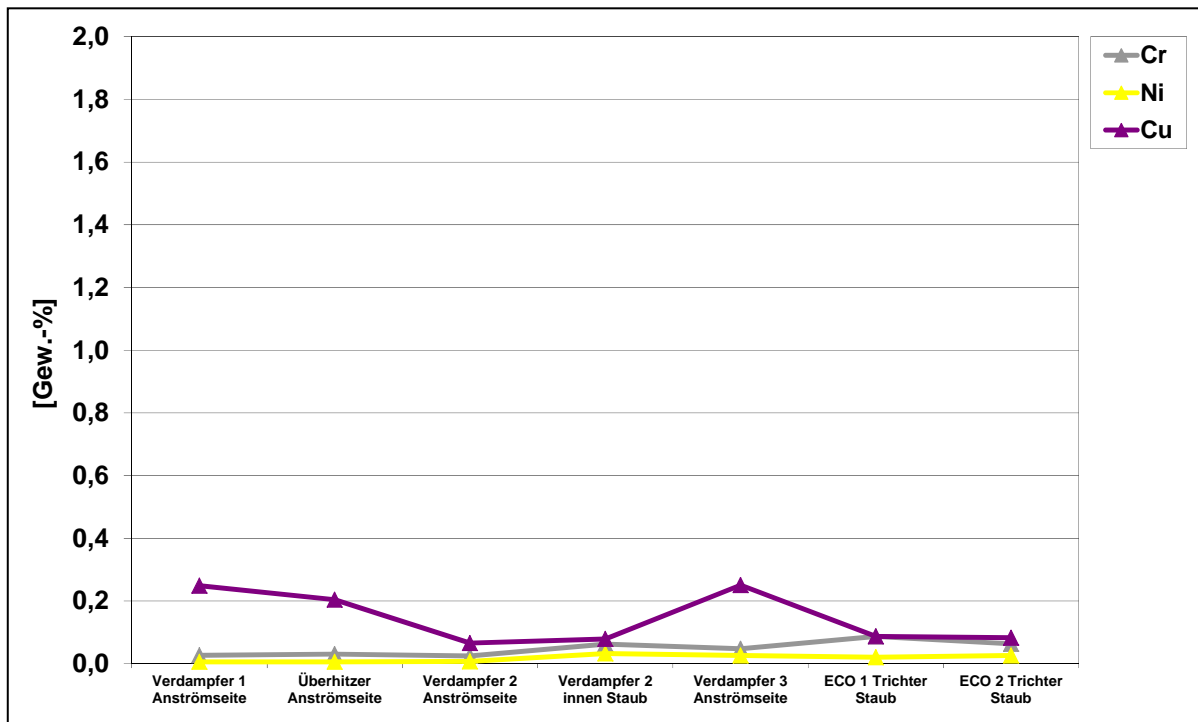


Abb. 78 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der unteren Probenahmeebene: MHW Mannheim, MK 5, 2. Probenahme

Zusammenfassend zeigen die chemischen Untersuchungen, dass das Auftreten und der Verlauf der Hauptelemente Natrium, Calcium, Chlor und Schwefel in den Belägen der **oberen** und **unteren Probenahmeebene** mit den mineralogischen Untersuchungsergebnissen korreliert werden können. Dies geht auf das entsprechende Auftreten von Sulfatphasen, die aus den o.g. Elementen aufgebaut sind, zurück.

Eisen tritt in sehr geringen Mengen in den Belagsproben auf. Der Verlauf von Blei und Zink kann zumindest in der **unteren Probenahmeebene** sehr gut mit dem Verlauf von Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn(SO_4)_2$ ) korreliert werden.

Die Elemente Chrom, Nickel und Kupfer treten in den Belägen nur in sehr geringen Mengenverhältnissen auf. Korrelationen zu belagsbildenden Mineralphasen konnten nicht hergestellt werden.

#### 4.3.4 Vergleich 1. und 2. Probenahme

Der Einfluss eines unterschiedlichen Müllinputs und/oder einer geänderten Fahrweise der Anlage auf die Belagsbildung konnte anhand von zwei Probenahmeterminen im Abstand von einem Jahr ermittelt werden, wobei aus zeitlichen Gründen während der Stillstandsphase bei der zweiten Probenahme nur die Anströmseiten der Wärmetauscher ohne die Economizer beprobt werden konnten.

Zusammengefasst zeigen die Untersuchungsergebnisse der 1. und 2. Probenahme, dass in allen Belägen ein identisches Mineralspektrum auftritt und sowohl in der oberen als auch in der **unteren Probenahmeebene** ein vergleichbarer makroskopischer und mineralogischer Belagsaufbau vorliegt. Einzige Ausnahme stellt das Mineral Glauberit  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  dar, das zusätzlich im Mineralbestand der Beläge während der zweiten Beprobung festgestellt wird.

Ein Vergleich der Temperaturprofile der beiden Beprobungen zeigt im Wesentlichen ein ähnliches Ergebnis. Der geradlinigere Verlauf der Verteilungsmuster in den Belägen während der 1. Probenahme geht auf die ausschließliche Beprobung und mineralogische Charakterisierung der Beläge auf der Anströmseite zurück, wobei der unterschiedliche Einfluss von Abrasionseffekten an der An- und Abströmseite besonders an den Verläufen von  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{KNaSO}_4$  im Bereich des Schotts und der Verdampfer während der 1. Probenahme deutlich wird.

Werden diese Effekte „bereinigt“, werden für die Belagsproben bei der 1. Probenahme keine Änderungen im Verteilungsmuster festgestellt, während diese in den Belagsproben bei der 2. Probenahme deutlich in Erscheinung treten. So dominiert  $\text{KNaSO}_4$  zu Beginn des Rauchgasweges und nimmt ab dem Bereich des Überhitzers deutlich ab, während gleichzeitig die Gehalte der anderen Sulfatphasen ansteigen.

Da die mineralogischen Untersuchungsergebnisse der 1. und 2. Probenahme nur geringe Unterschiede aufweisen, werden auch ähnliche chemische Untersuchungsergebnisse für die 1. und 2. Probenahme für die Beläge festgestellt.

Die Untersuchungsergebnisse der zweiten Beprobung des MK 5 bestätigen somit die Untersuchungsergebnisse der ersten Kesselbeprobung. Die Verfahrenstechnik wurde im Versuchszeitraum nicht geändert und die Änderungen beim Müllinput lagen innerhalb der bekannten Schwankungsbreiten.

#### 4.4 Belagsbildung im MHKW Mannheim: Müllkessel 6

Ende 2009 ging der für mittelkalorische Abfälle ausgelegte Müllkessel 6 (MK 6) in Betrieb, so dass die Kapazität in Mannheim auf 625.000 Mg/a gesteigert werden konnte. Das Kesselkonzept baut auf den erfolgreich betriebenen Linien 1 und 2 der MVV TREA Leuna GmbH, unter Beachtung der Betriebserfahrungen der Müllkessel 4 und 5 des MHKW Mannheim, auf. Beim Kesseldesign wurden die neuesten Erkenntnisse bzgl. Verschmutzung und Korrosion berücksichtigt:

- Geringe Strömungsgeschwindigkeiten der Rauchgase von der Brennkammer bis vor den Economizer
- Rauchgastemperaturen vor Konvektionsheizflächen < 650°C und Rohrteilung 240mm bis Rauchgastemperaturen < 500°C
- Verringerung des Staubaustrages aus der Brennkammer durch geringen Sauerstoffüberschuss und damit verbundenen minimierten Primärluftmengen durch das Brennstoffbett
- Minderung des Staubaustrages aus der Brennkammer durch kleineren Düseneffekt aufgrund der geringeren Einschnürung der Feuerraumdüse
- Ausreichende Verweilzeit (ca. 25s) der Rauchgase bis zu den ersten Konvektionsheizflächen (3 große Leerzüge)
- Optimale Ausnutzung der freien Kesselquerschnitte durch Strömungsoptimierungen mittels CFD
- Verschmutzungsoptimierte Konvektionsheizflächenschaltung und -gestaltung
- Einbau effektiver Heizflächenreinigungssysteme (Wasserschlauchbläser für 1. und 2. Zug, Klopferabreinigung 3. und Horizontalzug)

Der MK 6 ist ein Horizontalzugkessel mit einem 4-Zonen-Vorschubrost. Nach dem 1. Zug (Verbrennungsraum) folgen 2 Leerzüge, daran schließt sich ein Horizontalzug mit den Verdampfern und Wärmetauschern sowie ein Vertikalzug mit den Economizern an. Auf dem Rost werden gemischte Siedlungsabfälle und Abfälle aus Industrie und Gewerbe mit einem Jahresdurchsatz von 390.000 Mg und einem durchschnittlichen Heizwert von 11.000 kJ/kg verbrannt. Die Dampfleistung beträgt 120 Mg/h, der Heißdampfdruck liegt bei 40bar und die Heißdampftemperatur bei 400°C. Es werden 250.000 MWh/a Strom erzeugt.

##### 4.4.1 Probenahme

Die Probenahmepunkte der Beläge im Bereich der Verdampfer, Überhitzer und Economizer im MK 6 gehen aus Abb. 79 hervor.

Die Beläge wurden auf der An- und Abströmseite der Wärmetauscher im 4. und 5. Zug entlang des Rauchgasweges sowie im Bereich des Horizontalzuges (4. Zug) zusätzlich in einer oberen und einer unteren Ebene beprobt, um den Einfluss des Rauchgasstromes einschätzen zu können. Die Beläge wurden sowohl mineralogisch-chemisch als auch zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht. Außerdem wurden im Bereich der Einstiegsluken Staubproben zur Beurteilung der Rauchgasinhalte gezogen.

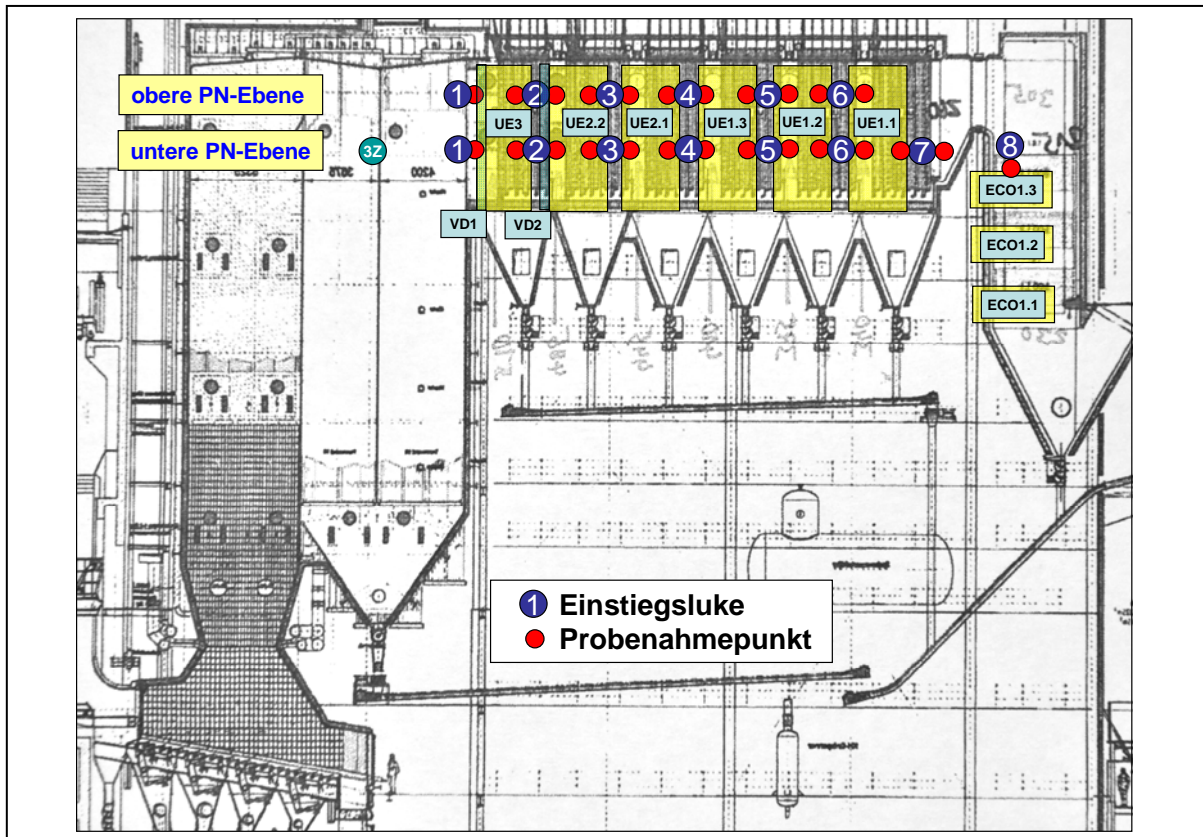


Abb. 79 Fließschema und Probenahmepunkte: MHKW Mannheim, MK 6

#### 4.4.2 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Die makroskopische Gefügeanalyse der Beläge auf den Wärmetauscherflächen des MK 6 zeigt einen einschichtigen Aufbau der einzelnen Beläge, der sich entlang der Rauchgasrichtung nur geringfügig ändert. Die Beläge auf den An- und Abströmseiten der Wärmetauscher weisen lediglich eine Schichtdicke von einigen Millimetern auf und liegen auf den Abströmseiten teilweise auch nur als sandige beige bis braune Stäube vor. Die dünnen weißen, grauen, beigen und braunen Beläge können leicht gebrochen werden und sind z.T. splittrig ausgebildet. Sie zeigen häufig eine feine Bänderung zwischen weißen, grauen und beigen Schichten, wobei an der Rohrseite meistens eine weiße Schicht ausgebildet ist (Abb. 80).

Im Horizontalkessel (4. Zug) des MK 6 wurden Proben aus zwei verschiedenen Probenahmeebenen untersucht, um den Einfluss des Rauchgasstromes abschätzen zu können. Die makroskopische Ausbildung der Beläge war nahezu identisch (Abb. 81, 82).

Beim Eintritt in den 5. Zug (Vertikalzug mit Economizern) wird ein geringer Fazieswechsel festgestellt. Auch hier treten nur einschichtige Beläge im Millimeterbereich auf, die jedoch weicher ausgebildet sind und eine tonartige Konsistenz aufweisen.

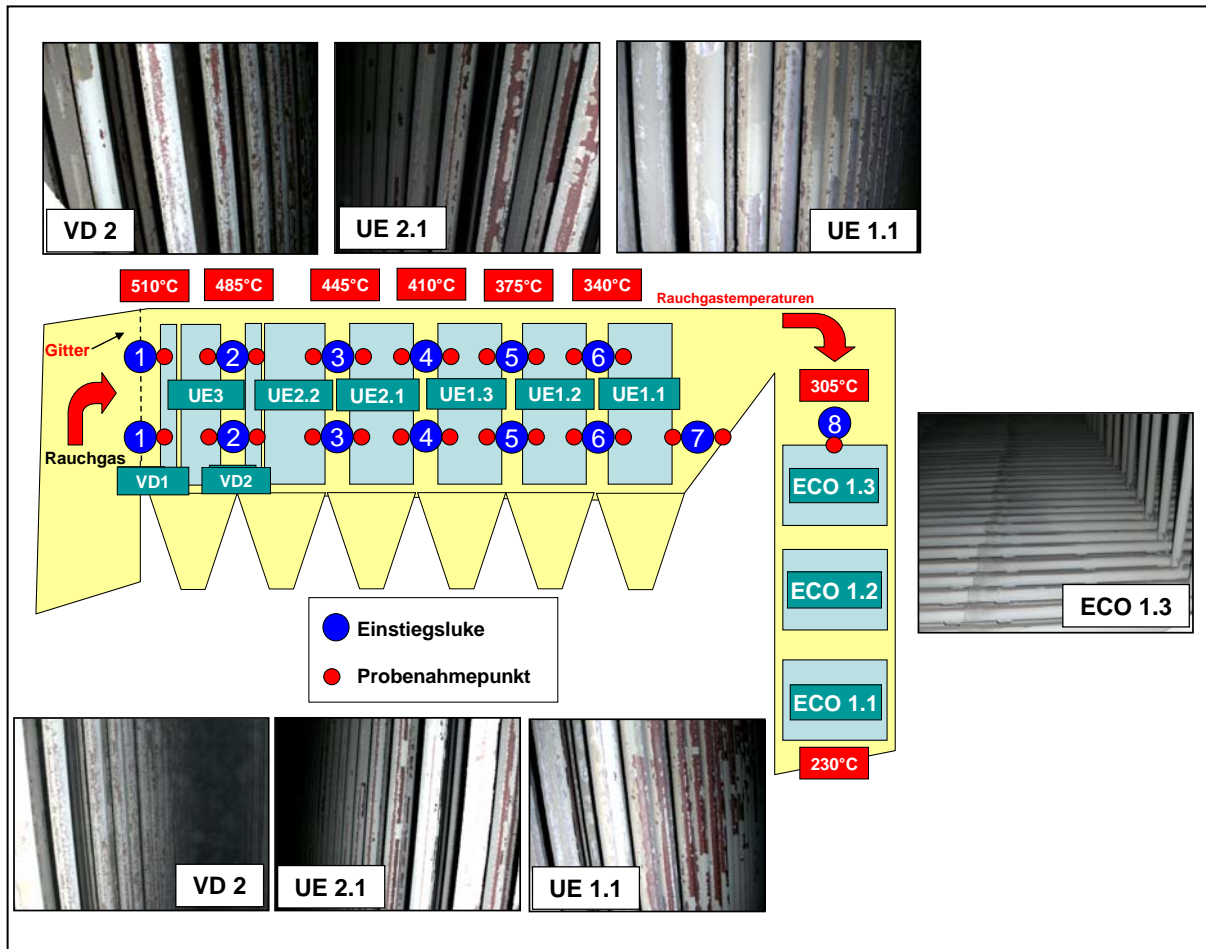


Abb. 80 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: MHKW Mannheim, MK6

#### 4.4.3 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, die im Abhitzekessel 6 des MHKW Mannheim in einer oberen und unteren Ebene sowohl an der An- als auch an der Abströmseite der Wärmetauscher beprobt wurden, gehen aus den Abb. 83 und 84 hervor. Im 4. Zug (Horizontalzug) und 5. Zug (Vertikalzug mit Economizer) werden entlang der Rauchgasrichtung zwei verschiedene Bereiche auskartiert, die eine sehr unterschiedliche mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge aufzeigen und mit den Ergebnissen der makroskopischen Gefügebeschreibungen korrelieren.

Im gesamten Horizontalzug bei Rauchgastemperaturen von ca. 510°C bis 305°C bestehen die millimeterdicken Beläge auf den Wärmetauschern vorwiegend aus Sulfaten, wie  $\text{CaSO}_4$ ,  $(\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2)$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ , wobei tendenziell ein geringer Anstieg von  $\text{KNaSO}_4$  ab dem Überhitzer 2.1 ( $< 445^\circ\text{C}$ ) festgestellt wird. Außerdem werden in geringem Umfang die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  angetroffen.

Zu Beginn des Rauchgasweges kommt es zu Anreicherungen des Calciumsulfates Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) im Bereich des Verdampfers 1 und Überhitzer 3.

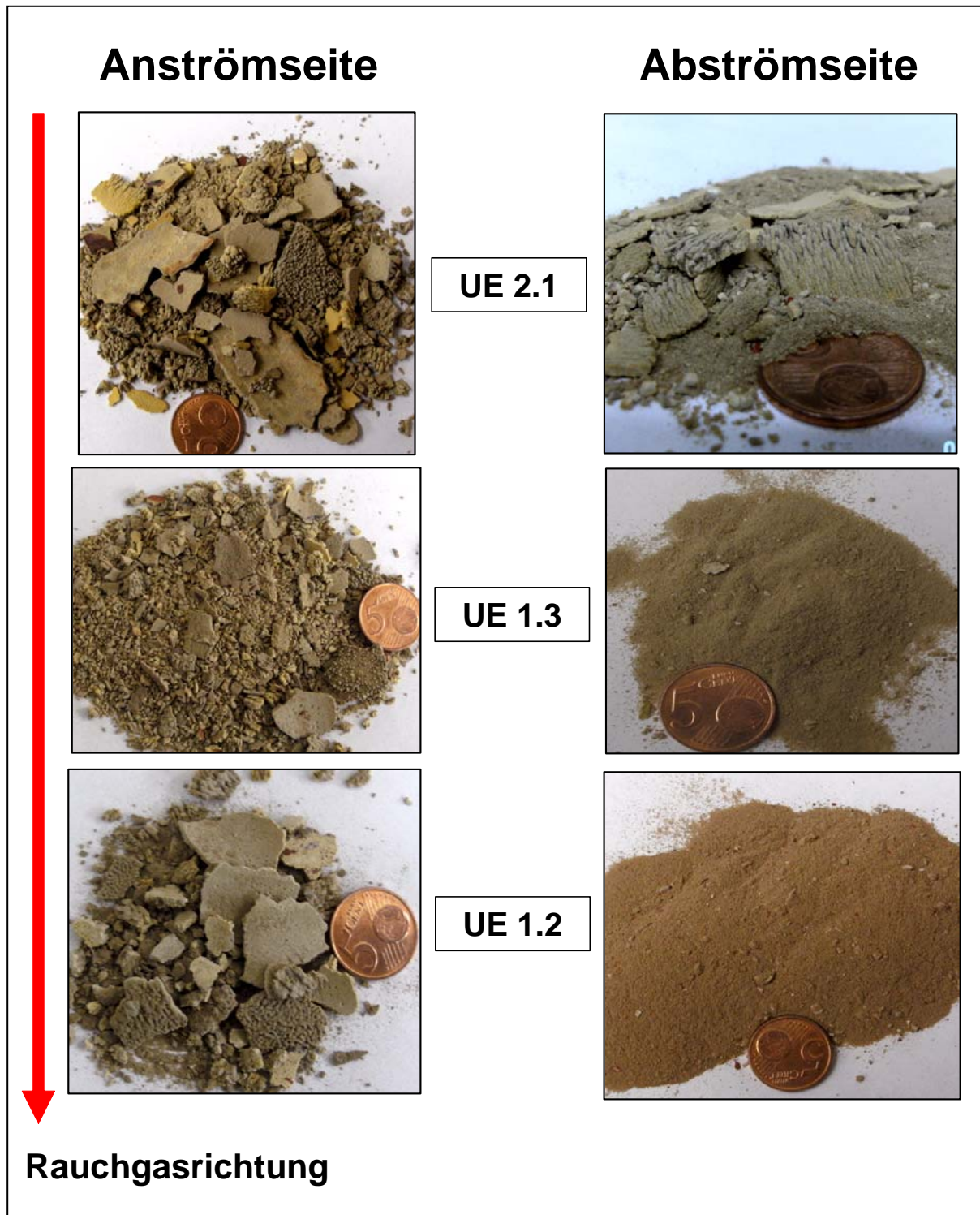


Abb. 81 Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Abströmseite, obere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 6

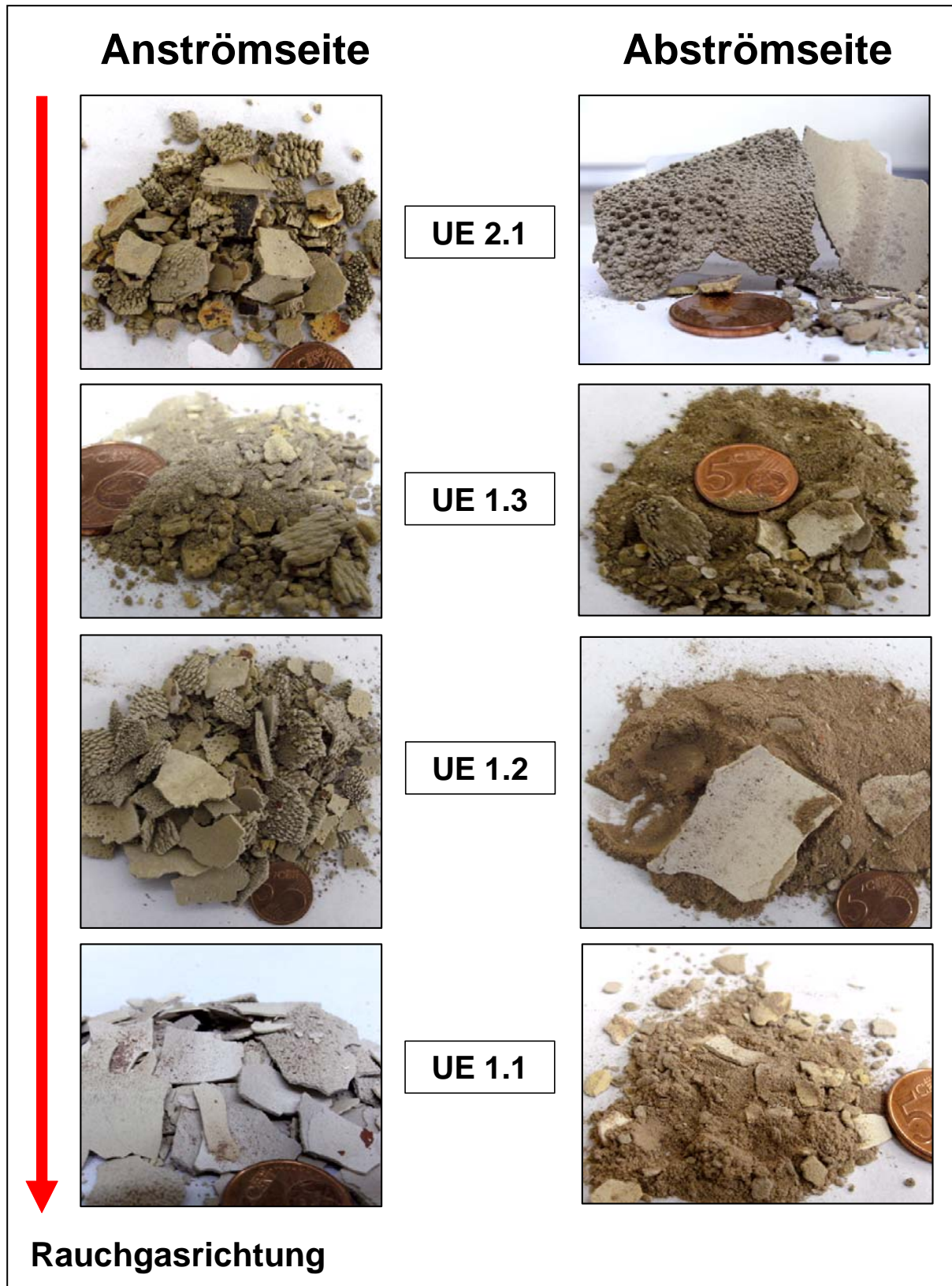


Abb. 82 Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Abströmseite, untere Probenahmeebene: MHKW Mannheim, MK 6

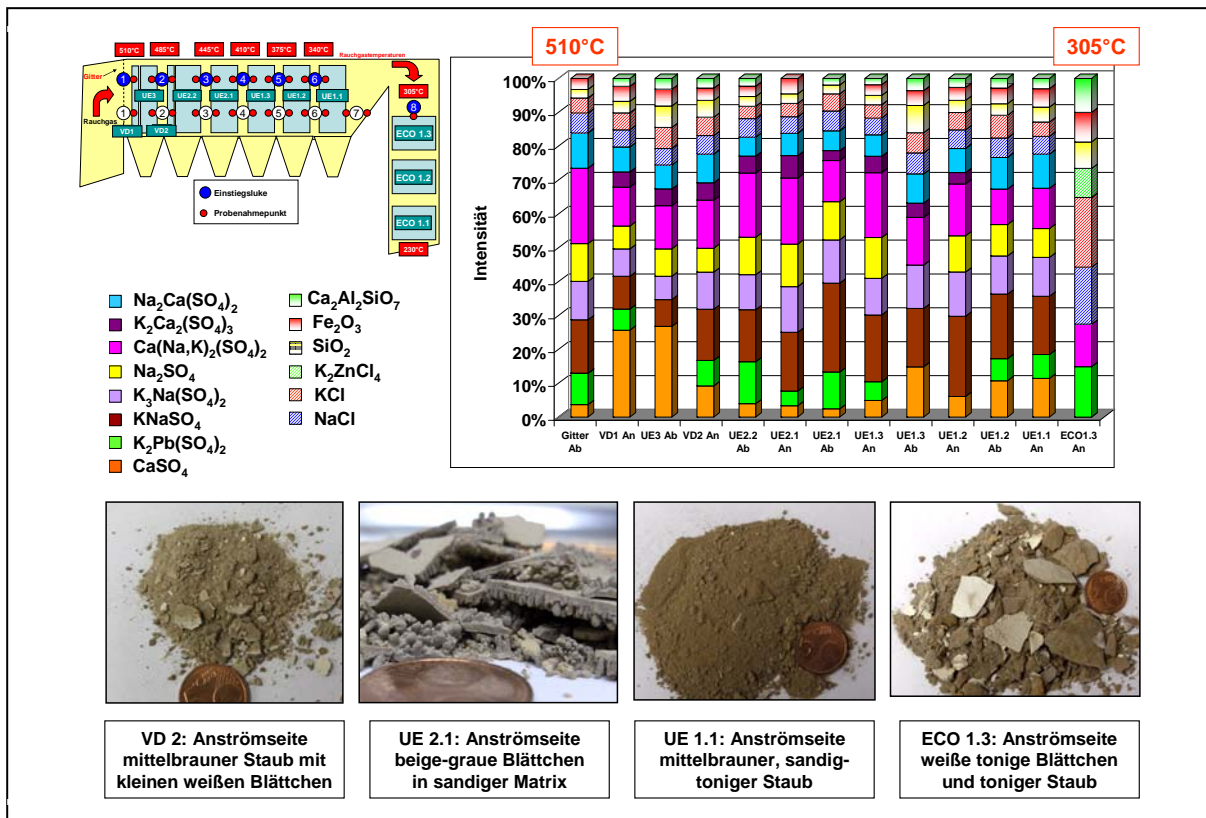


Abb. 83 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung, obere Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6

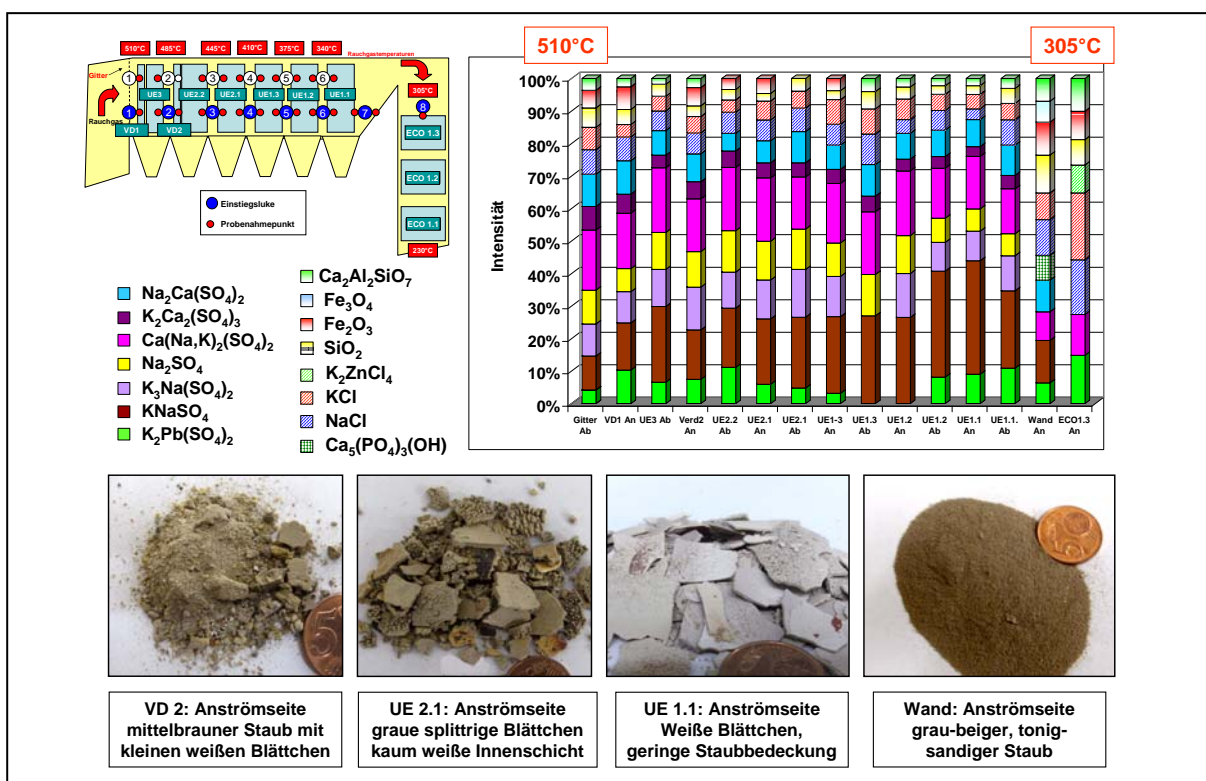


Abb. 84 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung, untere Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6



Außerdem enthalten die Beläge in geringem Umfang Partikel aus der Ofenschlacke, die aus Silikaten (Gehlenit,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) und Oxiden (Quarz,  $\text{SiO}_2$ ) bestehen und mit den Rauchgasen an die Wärmetauscherflächen herangeführt und in die Beläge mit eingebaut werden. Teilweise wird in den Belagsproben auch das Oxid Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) angetroffen, das ebenfalls als Partikel aus der Ofenschlacke mit den Rauchgasen an die Wärmetauscherflächen gelangt oder auf Korrosionserscheinungen an den Rohren zurückgeht.

Im 5. Zug, in dem die Economizer vertikal angeordnet sind, wird bei Temperaturen von  $< 305^\circ\text{C}$  ein Wechsel sowohl im makroskopischen Gefüge als auch in der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge festgestellt. Die Beläge an der Anströmseite des ECO 1.3 bestehen nur noch aus einer tonartigen Schicht, die vorwiegend aus den Chloriden  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  sowie aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) aufgebaut wird. Außerdem treten in geringem Umfang die Sulfate  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  sowie silikatische und oxidische Partikel aus den Rauchgasen auf. Die Zunahme des  $\text{CaSO}_4$ -Gehaltes kann an dieser Stelle mit der geänderten Geometrie erklärt werden.

Die festgestellten mineralogischen Untersuchungsergebnisse sind für die obere und untere Probenahmeebene nahezu identisch, wobei die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite vergleichbar ist (Abb. 85).

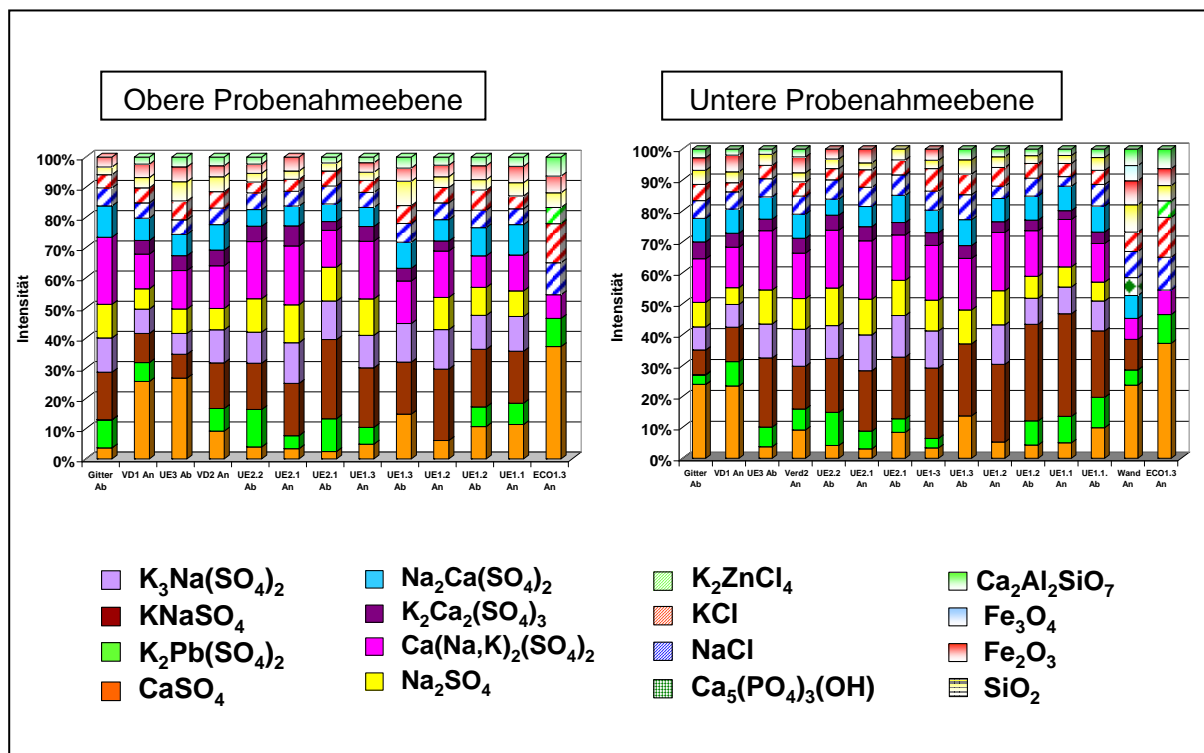


Abb. 85 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, obere und untere Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6

#### 4.4.4 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Die lediglich millimeterdicken Beläge auf den Wärmetauscherflächen des MK 6 zeigen einen einschichtigen Aufbau, der in Rauchgasrichtung im Wesentlichen gleich bleibt. Nur beim Eintritt in den 5. Zug tritt ein gering ausgeprägter Fazieswechsel auf, wobei die Beläge im Bereich des ECO 1.3 etwas weicher ausgebildet sind.

Die weißen, hellgrauen bis beige Beläge treten als dünne Schichten auf und zeigen häufig eine feine Bänderung, die in Abb. 86 sichtbar wird. Ein Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der rohrnahen Schicht, des zentralen Teiles sowie der Rauchgasseite zeigt ein identisches Mineralspektrum, das hauptsächlich aus den Sulfaten  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$  besteht. Daneben treten  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  sowie in geringem Umfang die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  und im Spurenbereich  $\text{CaSO}_4$  sowie Silikate und Oxide auf. Tendenziell wird lediglich ein geringer Anstieg von  $\text{KNaSO}_4$  an der kälteren rohrnahen Seite festgestellt.

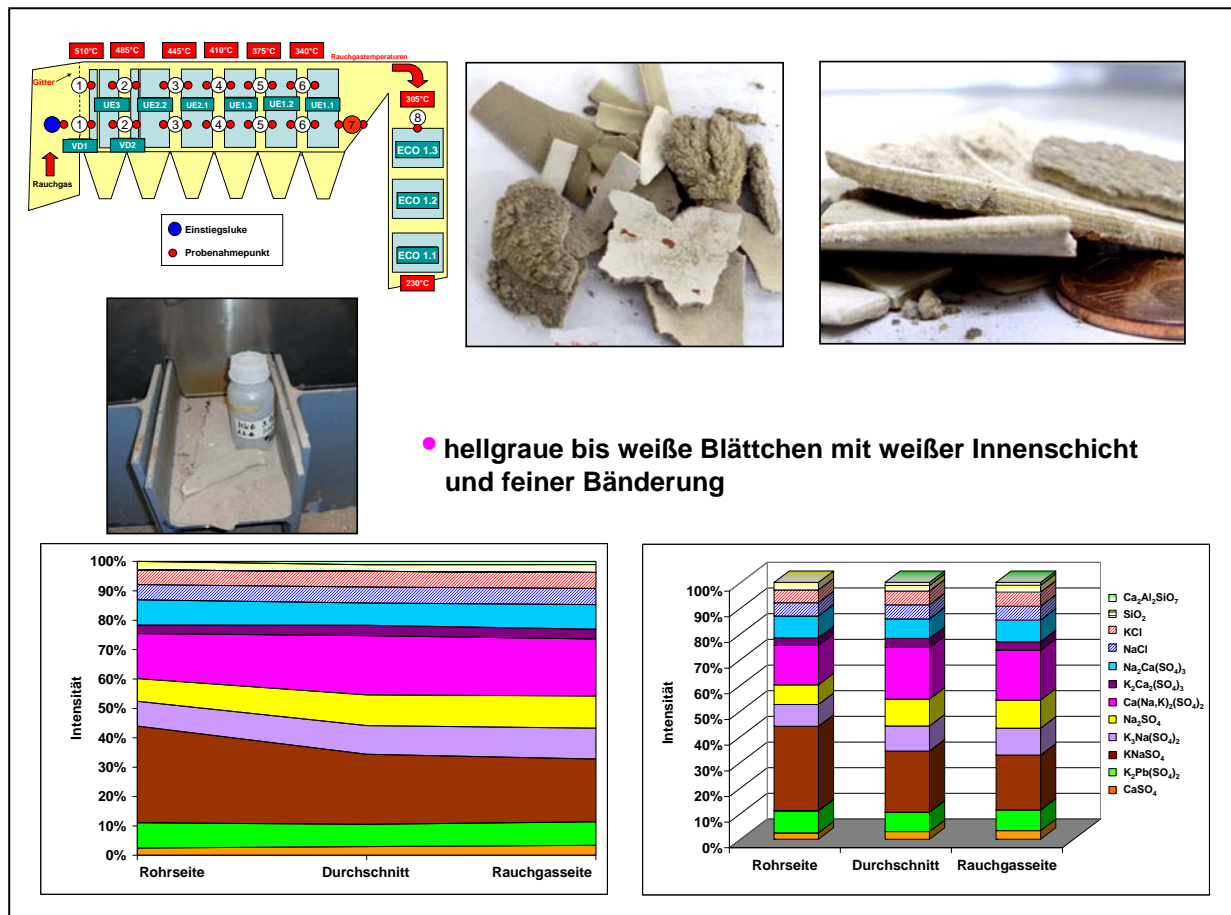


Abb. 86 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag beim Eintritt in den 5. Zug: MHKW Mannheim, MK 6

#### 4.4.5 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube

Im Bereich der Einstiegsluken des Horizontalzuges wurden zusätzlich lose Stäube beprobt, die bis zur 4. Einstiegsluke in erster Linie aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Chloriden, Silikaten und Oxiden sowie in geringerem Umfang aus Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) und Calciumphosphat ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) zusammengesetzt sind, die ebenfalls in der Feinfraktion der Ofenschlacken auftreten und somit den Anteilen entsprechen, die mit den Rauchgasen an die Wärmetauscher angeliefert werden. Im Bereich der 6. und 7. Einstiegsluke am Ende des 4. Zuges nimmt der Anhydritanteil ( $\text{CaSO}_4$ ) deutlich ab und die Zusammensetzung der Stäube nähert sich dem mineralogischen Aufbau der Beläge aus diesem Bereich an. Dies weist darauf hin, dass die festen Rauchgaspartikel in den Belägen an den vorderen Wärmetauscherflächen bevorzugt eingebaut werden (Abb. 87, 88).

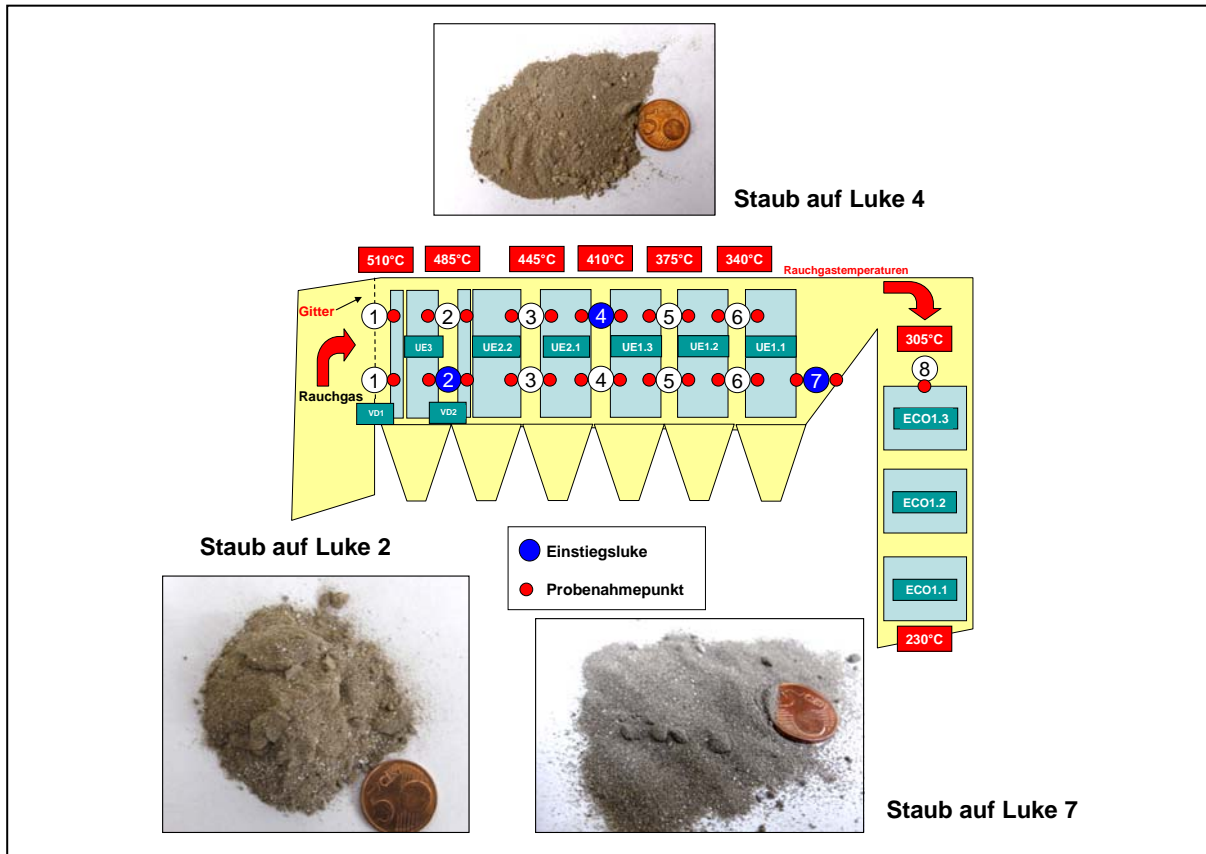


Abb. 87 Makroskopisches Erscheinungsbild der Stäube auf den Luken: MHKW Mannheim, MK 6

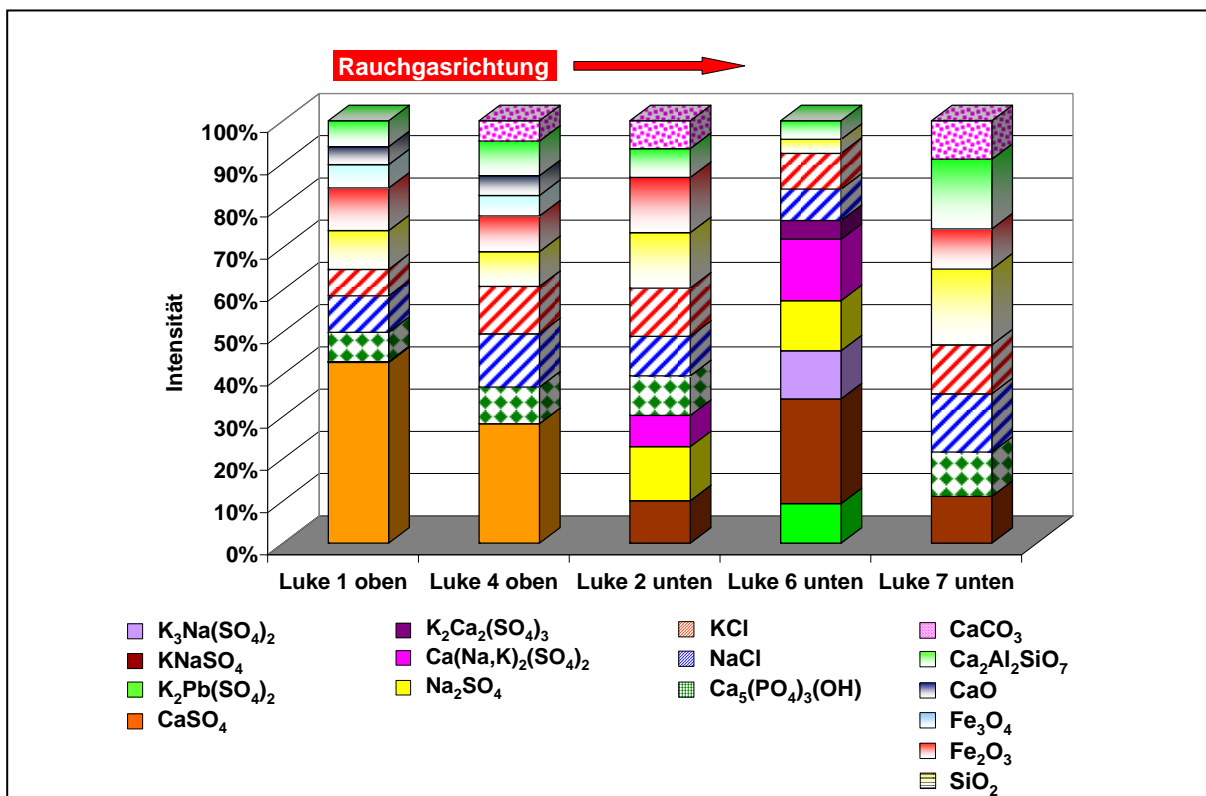


Abb. 88 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube auf den Luken: MHKW Mannheim, MK 6

#### 4.4.6 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge des MK 6 und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im MK 6 bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 510°C (Verdampfer 1) bis ca. 305°C (Anströmseite Economizer 1.3) ab. Die dazugehörigen Sulfat- und Chloridphasen in den Belägen gehen aus Abb. 89 hervor.

Im Bereich der Wärmetauscher des Horizontalkessels treten zwischen 510°C und 320°C Calcium- Natrium- und Kaliumsulfate auf, wobei  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  dominieren und über den gesamten Temperaturbereich stabil sind. Daneben werden ebenso über den gesamten Temperaturbereich die Sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  festgestellt, wobei  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  nur bis zu einer Temperatur von ca. 380°C auftritt. Außerdem treten über den gesamten Temperaturbereich Chloride auf.

Im Bereich des 5. Zuges bei Rauchgastemperaturen von 305°C treten an der Anströmseite des ECO 1.3 im Mineralbestand der Beläge in erster Linie nur noch die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  sowie untergeordnet  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  auf, wobei als Sulfate nur  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  in geringen Mengen im Mineralbestand vorliegen. Bei diesen niedrigen Temperaturen liegt der Chloridanteil deutlich über den Sulfatgehalten, wobei hierfür in erster Linie die bei niedrigeren Temperaturen verstärkt auftretenden Kondensationsreaktionen bei der Bildung von Chloriden eine große Rolle spielen.

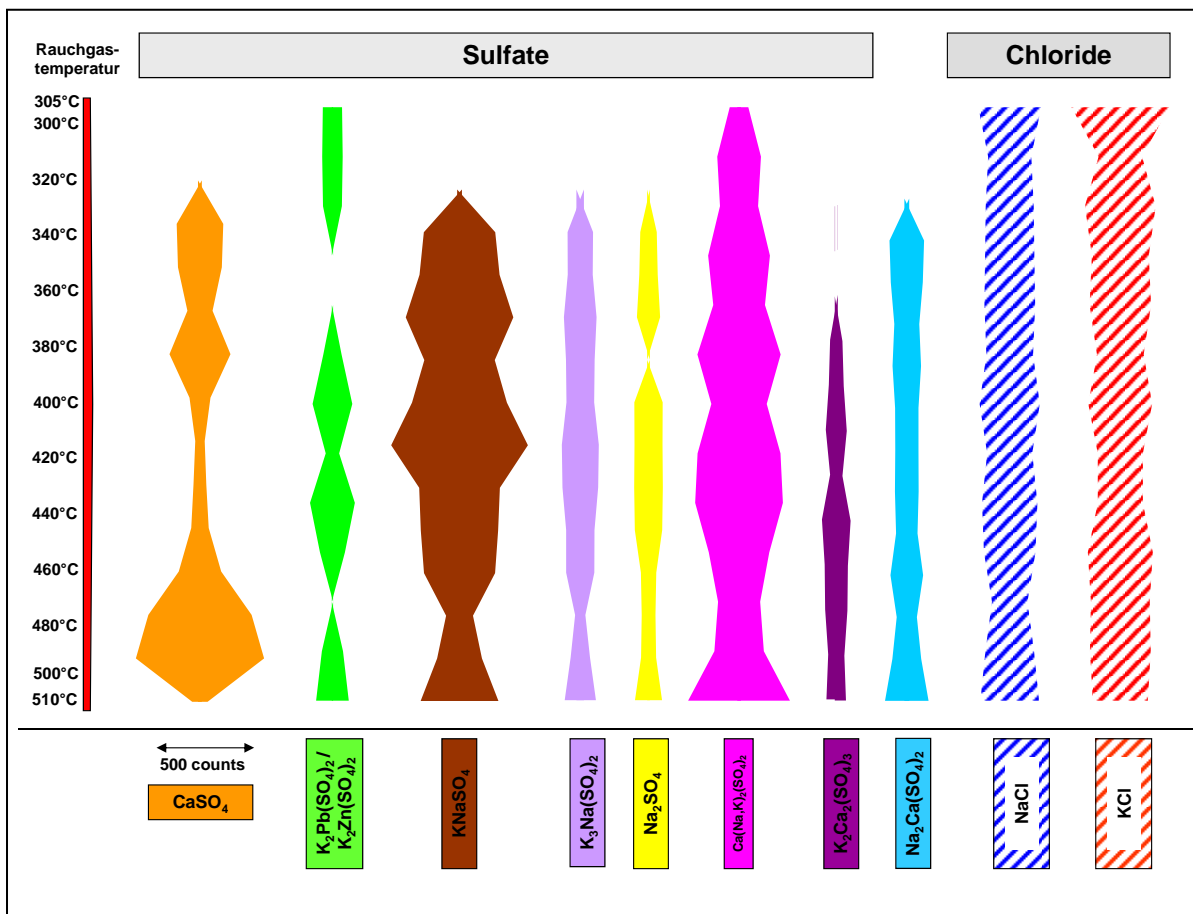


Abb. 89 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: MHKW Mannheim, MK 6

#### 4.4.7 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge der **oberen und unteren Probenahmeebene** gehen aus den Abb. 90 bis 95 hervor.

Die **Natrium- und Kaliumkonzentrationen** verlaufen in den Belägen des MK 6 parallel, wobei der Kaliumgehalt immer zwischen 3-4% niedriger ist als der Natriumgehalt. Die Gehalte beider Elemente liegen im Bereich zwischen 7% bis 16% (Na) und 3% bis 13% (K). Die relativ geringen Schwankungsbreiten können gut mit den Gehalten der K- Na-Sulfate korreliert werden. In den Proben vor und am ECO 1.3 treten die niedrigsten Na- und K-Konzentrationen auf. Hier ist der Anteil an Chloriden, Silikaten und Eisenoxiden deutlich angereichert (Abb. 90, 91).

In der oberen Probenahmeebene korrelieren die **Calciumgehalte** mit den  $\text{CaSO}_4$ -Gehalten der mineralogischen Phasenanalyse. Besonders im vorderen Bereich des Rauchgasweges sind die Calciumkonzentrationen mit bis zu 16% hoch. Ab dem Verdampfer 2 liegen die Calciumgehalte zwischen 2% und 12%. Im Bereich des ECO 1.3 werden Calciumgehalte bis zu 20% festgestellt. Dies geht auf eine Anreicherung von Anhydritpartikeln aus dem Rauchgas zurück. Die Gehalte der Calcium-Natrium-Kalium-Mischsulfate bleiben in der oberen und unteren Probenahmeebene über den gesamten Rauchgasweg relativ gleich, sodass die Schwankungen in den Calciumgehalten auf unterschiedliche Anteile aus Anhydritpartikeln zurückzuführen sind, wobei im Bereich des ECO 1.3 zusätzlich ein erhöhter Calciumsilikatgehalt festgestellt wird (Abb. 90, 91).

**Chlor** nimmt am Ende des Kessels auf Grund von Kondensation von Chloriden im kälteren Kesselbereich zu. Die Chloridkonzentrationen schwanken zwischen 0,2% und ca. 4,5% im Bereich der Economizer (Abb. 90, 91).

Die **Schwefelwerte** liegen i.a. zwischen 5% und 17%, wobei die niedrigeren Gehalte im hinteren Kesselbereich auftreten. Die Schwefelgehalte können dem Auftreten von Sulfatphasen direkt zugeordnet werden (Abb. 90, 91).

Der **Phosphorgehalt** liegt in allen Proben unter 0,6% und zeigt keine Tendenzen. Es konnte nur in einem Belag in der unteren Probenahmeebene Apatit nachgewiesen werden. In diesem Belag liegt der Phosphatgehalt bei 0,53% (Abb. 90, 91).

Die **Eisenkonzentrationen** liegen zwischen 0,7% und 3% und können mit den mineralogischen Untersuchungsergebnissen korreliert werden, da sie mit den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten (Hämatit) nahezu analog verlaufen (Abb. 92, 93).

Die **Zinkgehalte** liegen zwischen 4% und 8% und lassen keine Tendenz erkennen. Da die mineralogischen Untersuchungen keinen Hinweis auf reine zinkhaltigen Sulfatphasen ergaben, kann davon ausgegangen werden, dass Zink in Kalium-, Natrium-, und Blei-Sulfate in geringen Mengen eingebaut ist. Außerdem kann Zink in die silikatischen Melilithe eingebaut werden, die am Kesselende in den Belägen angereichert sind (Abb. 92, 93).

Die **Bleigehalte** liegen im gesamten beprobten Kesselbereich zwischen 0,5% und 7% und nehmen tendenziell zum Kesselende hin ab (Abb. 92, 93).

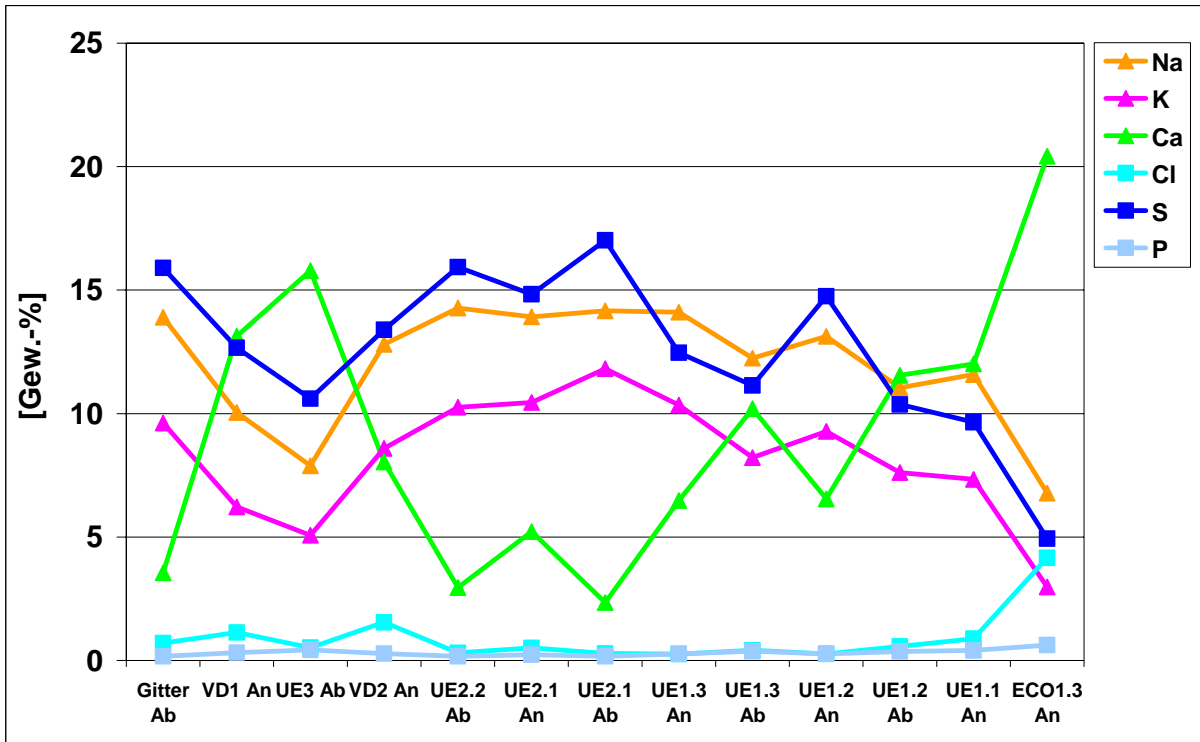


Abb. 90 Hauptelementverteilung in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6

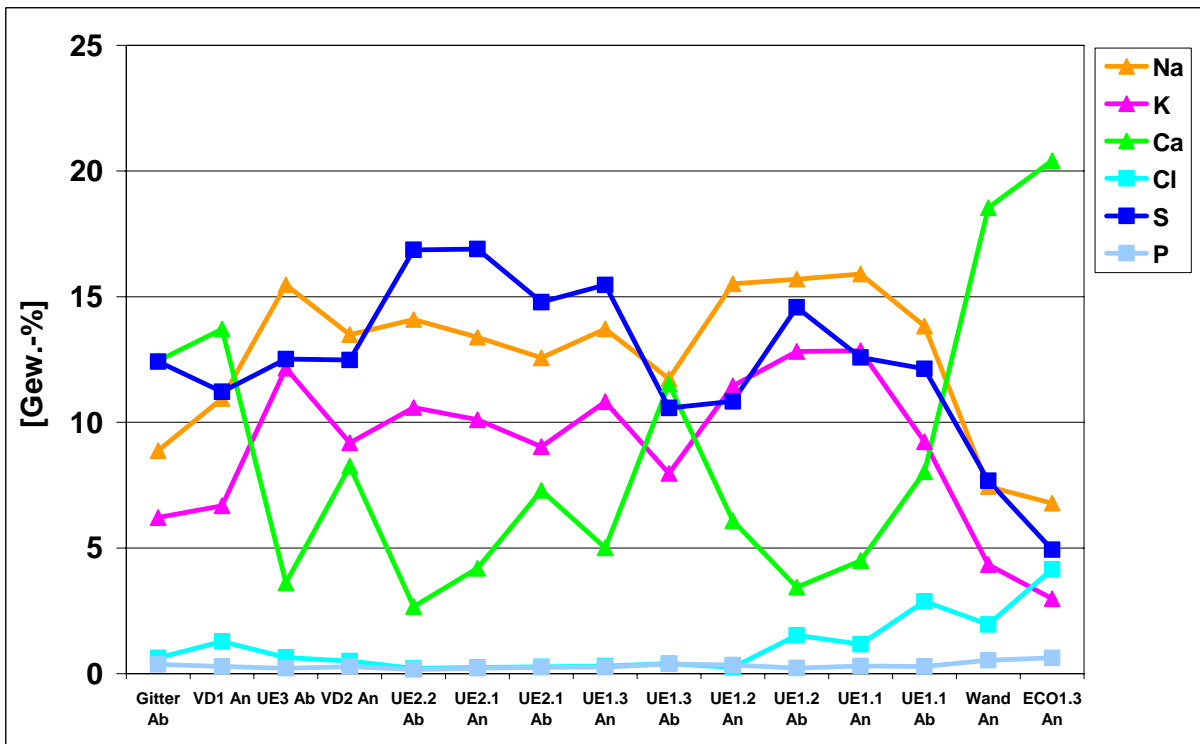


Abb. 91 Hauptelementverteilung in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6

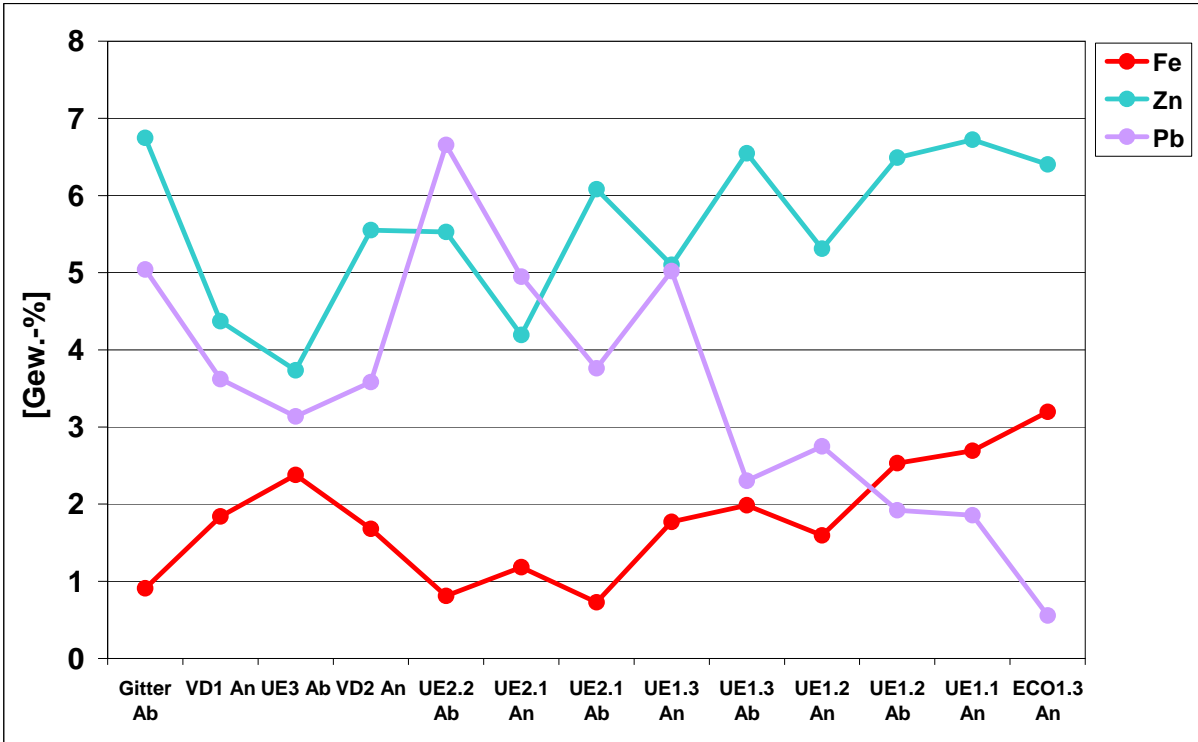


Abb. 92 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: MHW Mannheim, MK 6

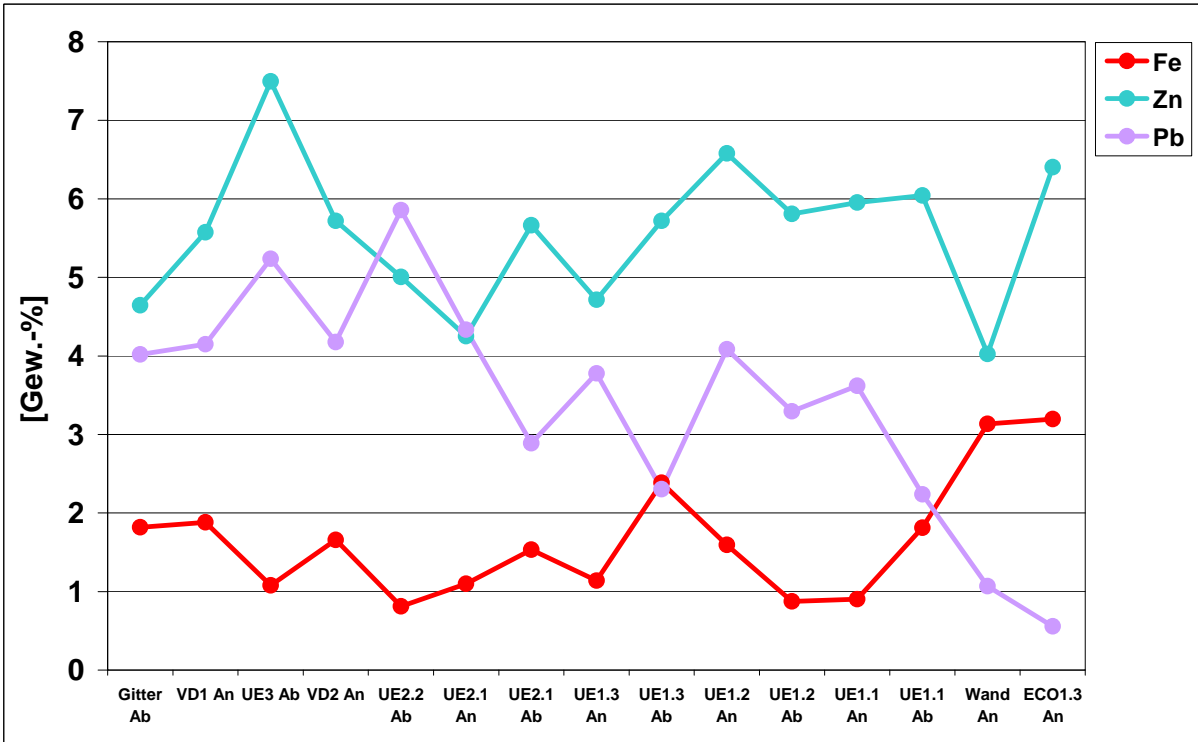


Abb. 93 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: MHW Mannheim, MK 6

**Chrom** und **Nickel** treten nur in sehr geringen Mengen von  $< 0,15\%$  auf. Dabei sind die Chromwerte höher als die Nickelwerte (Abb. 94, 95).

**Kupfer** ist über alle Beläge im Kessel relativ gleich verteilt. Die Gehalte liegen zwischen  $0,1\%$  und  $0,3\%$  (Abb. 94, 95).

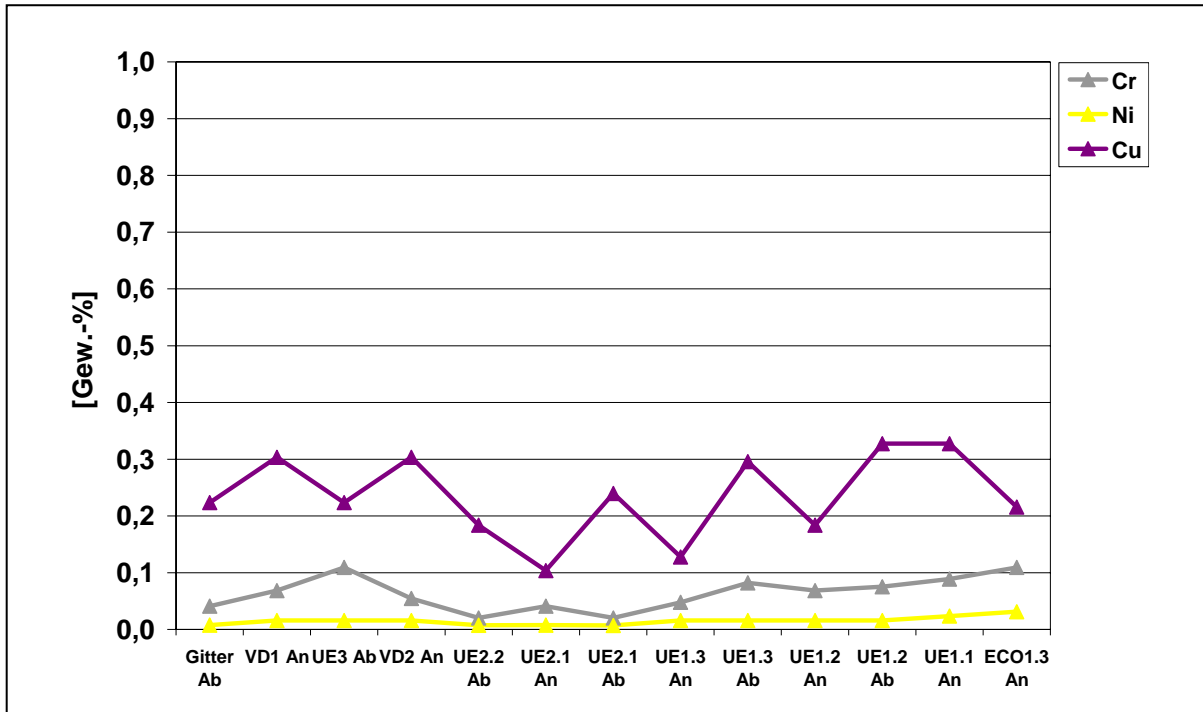


Abb. 94 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6

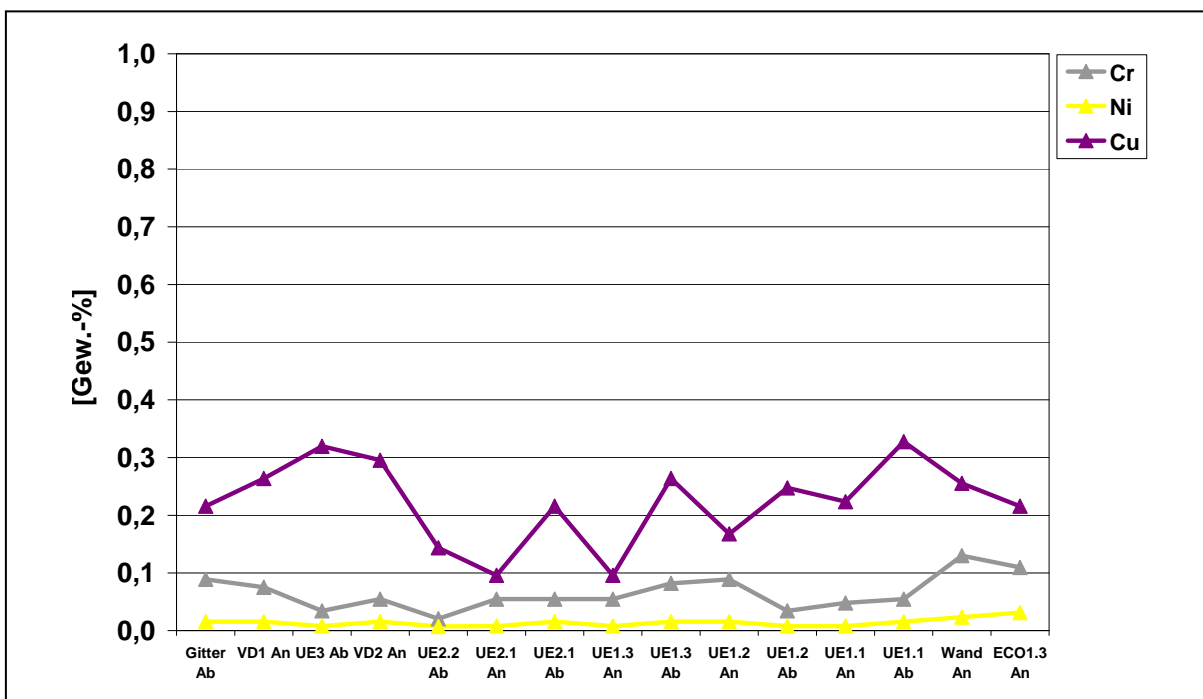


Abb. 95 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: MHKW Mannheim, MK 6



#### 4.5. Belagsbildung im Müllkessel der TREA Leuna GmbH

Die Thermische Restabfallbehandlungs- und Energieerzeugungs-Anlage TREA Leuna ist seit 2005 ein Standort der MVV Umwelt zur Verwertung und Beseitigung von Industrie-, Gewerbe und kommunalen Abfällen. Mit der MVV TREA Leuna GmbH wurde am Chemiestandort Leuna eine sichere Behandlungslösung für die Abfälle von Landkreisen aus Sachsen-Anhalt, Thüringen und Sachsen sowie für Gewerbekunden geschaffen. Seit 2007 konnte durch eine zweite Linie die Verbrennungskapazität auf 390.000 Tonnen pro Jahr gesteigert werden (Abb. 96).



Abb. 96 MVV Umwelt: TREA Leuna

Die Müllkessel der TREA Leuna sind Horizontalzugkessel mit Vorschubrost. Auf ihnen werden gemischte Siedlungsabfälle und Abfälle aus Industrie und Gewerbe mit einem Jahresdurchsatz von 390.000Mg und einem durchschnittlichen Heizwert von 11.000kJ/kg verbrannt. Die Dampfleistung beträgt 120Mg/h, der Heißdampfdruck liegt bei 40bar und die Heißdampf Temperatur bei 400°C. Es werden 250.000MWh/a Strom erzeugt.

##### 4.5.1 Probenahme

Die Probenahmepunkte der Beläge im Bereich der Verdampfer, Überhitzer und Economizer im Abhitzekegel der TREA Leuna gehen aus Abb. 97 hervor.

Die Beläge wurden auf der An- und Abströmseite der Wärmetauscherflächen entlang des Rauchgasweges beprobt und sowohl mineralogisch-chemisch als auch zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht.

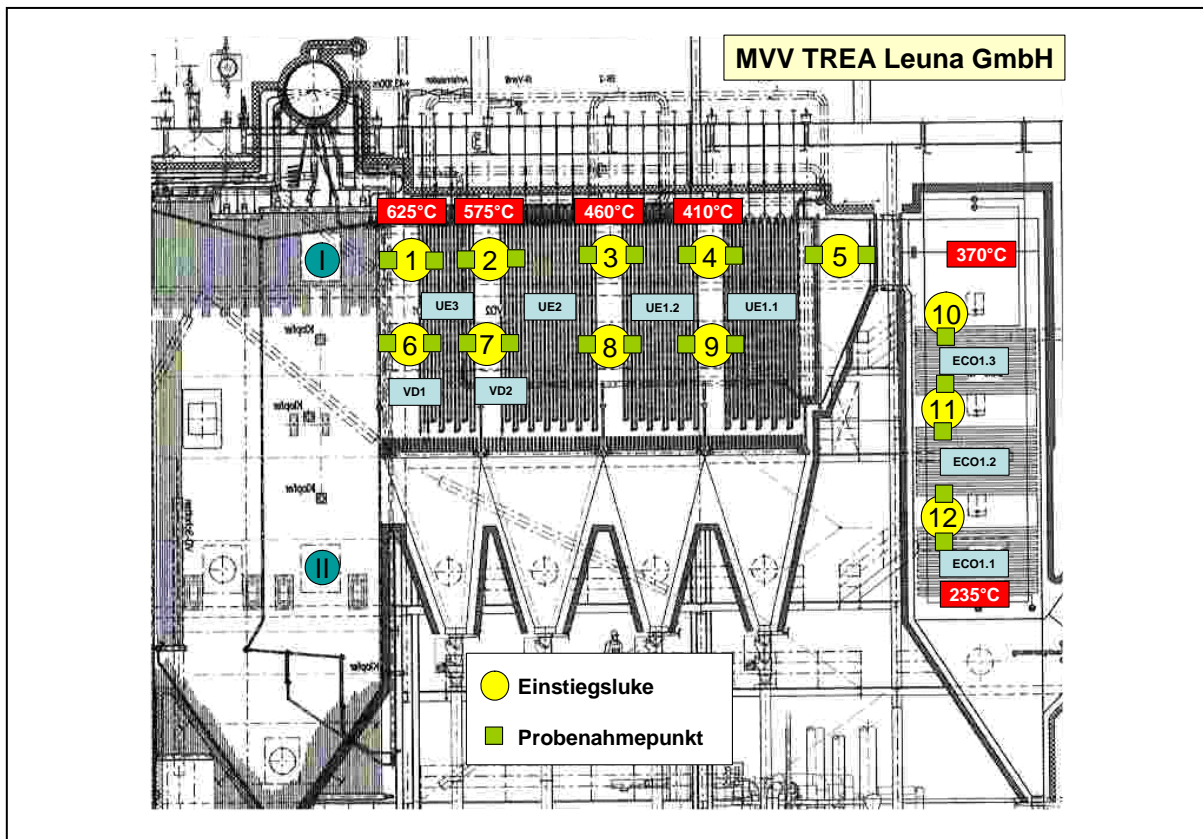


Abb. 97 Fließschema und Probenahmepunkte: TREA Leuna

#### 4.5.2 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Die makroskopische Gefügeanalyse der Beläge auf den Wärmetauscherflächen zeigt einen differenzierten Schichtaufbau der einzelnen Beläge, der sich entlang der Rauchgasrichtung ändert. Im Abtizekessel 1 der MVV TREA Leuna GmbH werden drei unterschiedliche Bereiche auskartiert (Abb. 98).

Die braunen, sandigen Beläge zu Beginn des Rauchgasweges im Bereich des Gitters sowie an den Anströmseiten des Verdampfers 1 und Verdampfers 2 sind mäßig hart und im Zentimeter- bis Dezimeterbereich ausgebildet. Die Schichtdicke an den Abströmseiten ist dagegen deutlich auf einige Zentimeter reduziert (1. Bereich). Teilweise wird eine sehr dünne helle rohrnahe Schicht im Millimeterbereich angetroffen.

Entlang des Rauchgasweges tritt der erste deutliche Fazieswechsel der Beläge im Bereich des Überhitzers 2 auf. Zwischen der Abströmseite des Überhitzers 2 und der Abströmseite des Überhitzers 1.2 treten braune, leicht brechbare Aggregate auf, wobei die Schichtdicke meist auf 1cm reduziert und an der Rohrseite meistens eine dünne weiße Schicht ausgebildet ist (2. Bereich).

Der zweite Fazieswechsel vollzieht sich an der Anströmseite des Überhitzers 1.1. Ab hier treten nur noch Beläge im Millimeterbereich auf, die jedoch deutlich zweischichtig ausgebildet sind. Über einer weißen, tonartigen rohrnahen Schicht liegt eine braune feinsandige Schicht, die oft auch nur staubförmig ausgebildet sein kann. Ab der Anströmseite des Economizers 1.2 treten nur noch Beläge auf, die lediglich aus einer weißen tonigen Schicht bestehen.

Im Horizontalkessel der MVV TREA Leuna GmbH wurden Proben aus zwei verschiedenen Probenahmeebenen untersucht, die zu nahezu identischen Ergebnissen führten. Die voluminösen Beläge zu Beginn des Rauchgasweges gehen über zweischichtig aufgebaute Beläge in dünne einschichtig aufgebaute Beläge über, sodass eine grundsätzliche Reduktion der Belagsmächtigkeit und der Schichtenanzahl in Rauchgasrichtung festgestellt wird.

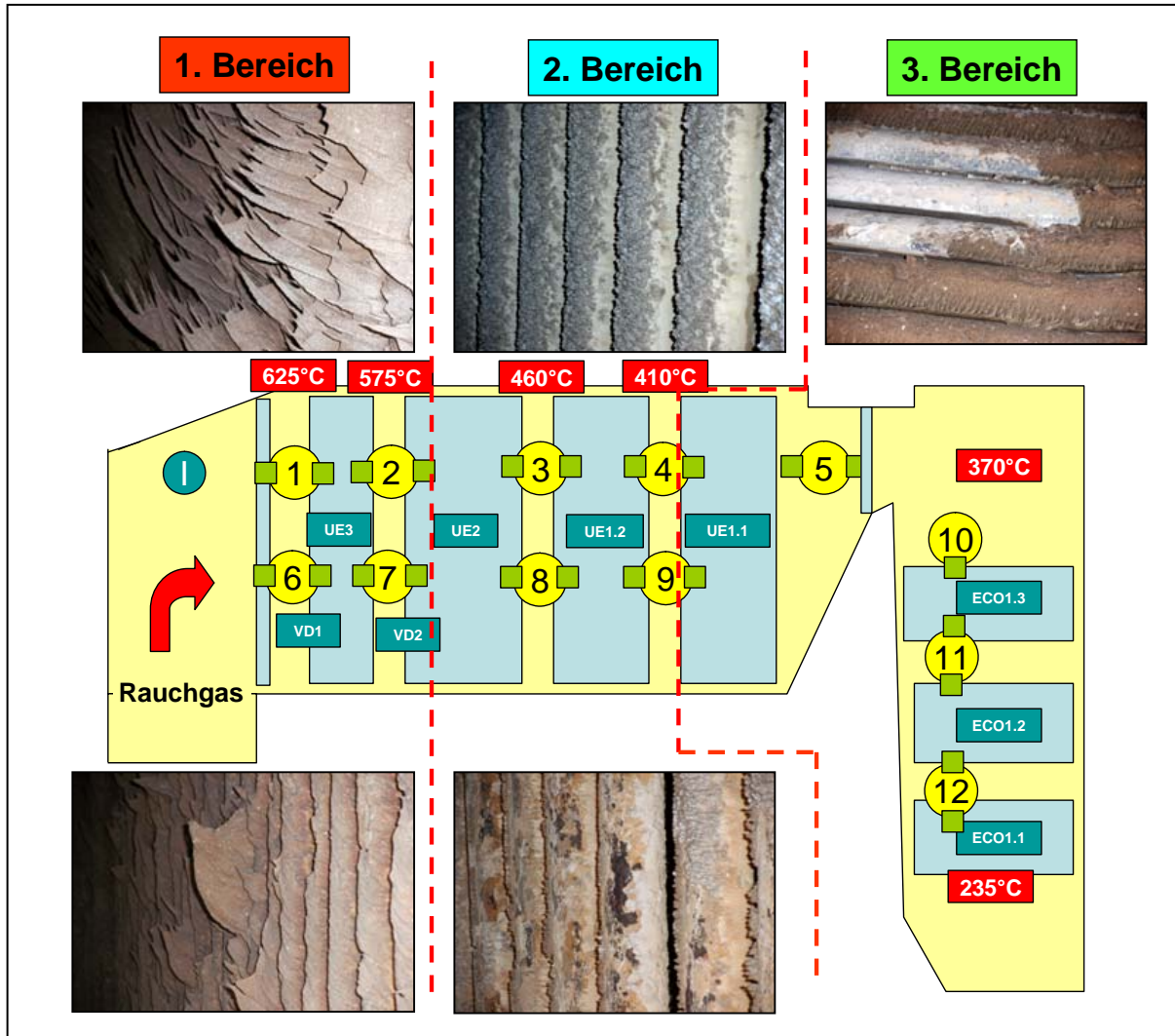


Abb. 98 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: TREA Leuna

#### 4.5.3 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, die im Abhitzeessel 1 der MVV TREA Leuna GmbH in einer oberen und unteren Ebene sowohl an der An- als auch an der Abströmseite der Wärmetauscherflächen beprobt wurden, gehen aus den Abb. 99 und 100 hervor. Es konnten drei verschiedene Bereiche entlang der Rauchgasrichtung auskartiert werden, in denen die mineralogische Phasenzusammensetzung der einzelnen Beläge sehr deutlich voneinander abweicht und mit den Ergebnissen der makroskopischen Gefügebeschreibungen korreliert werden kann.

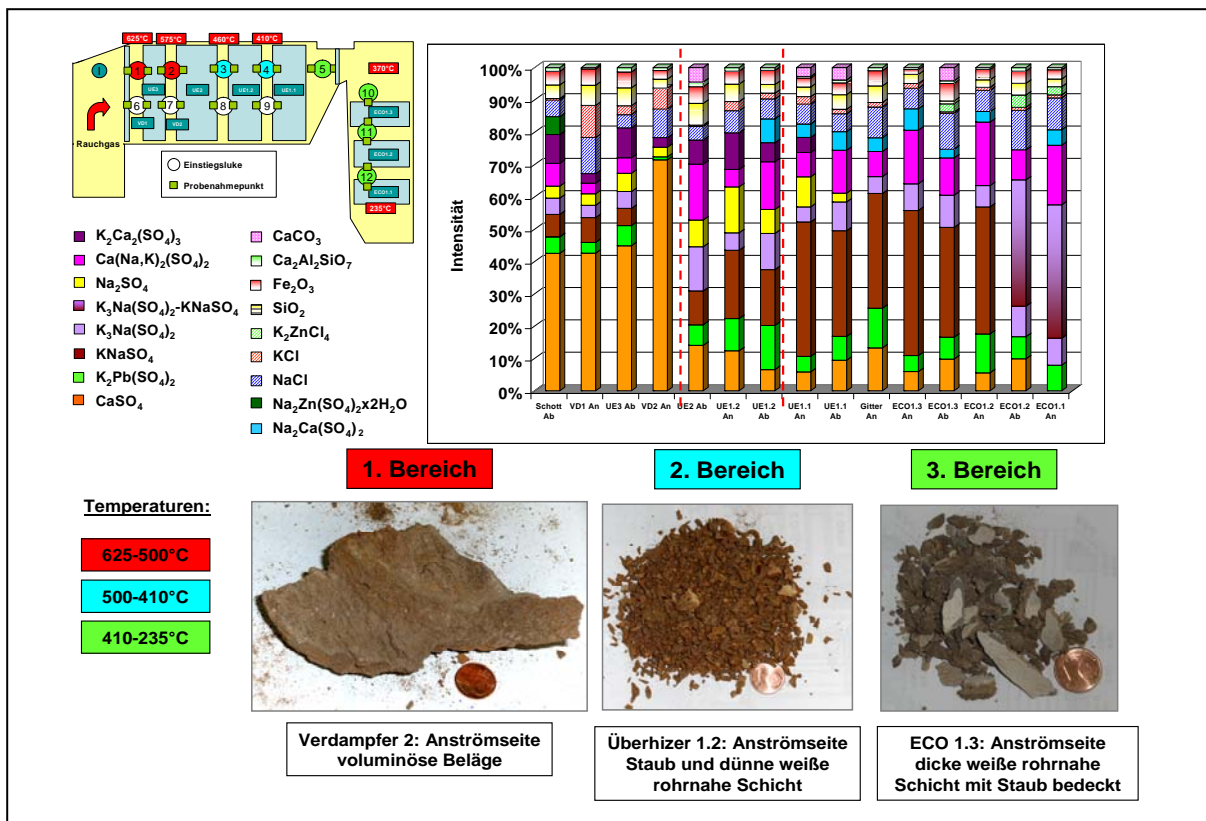


Abb. 99 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, obere Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna

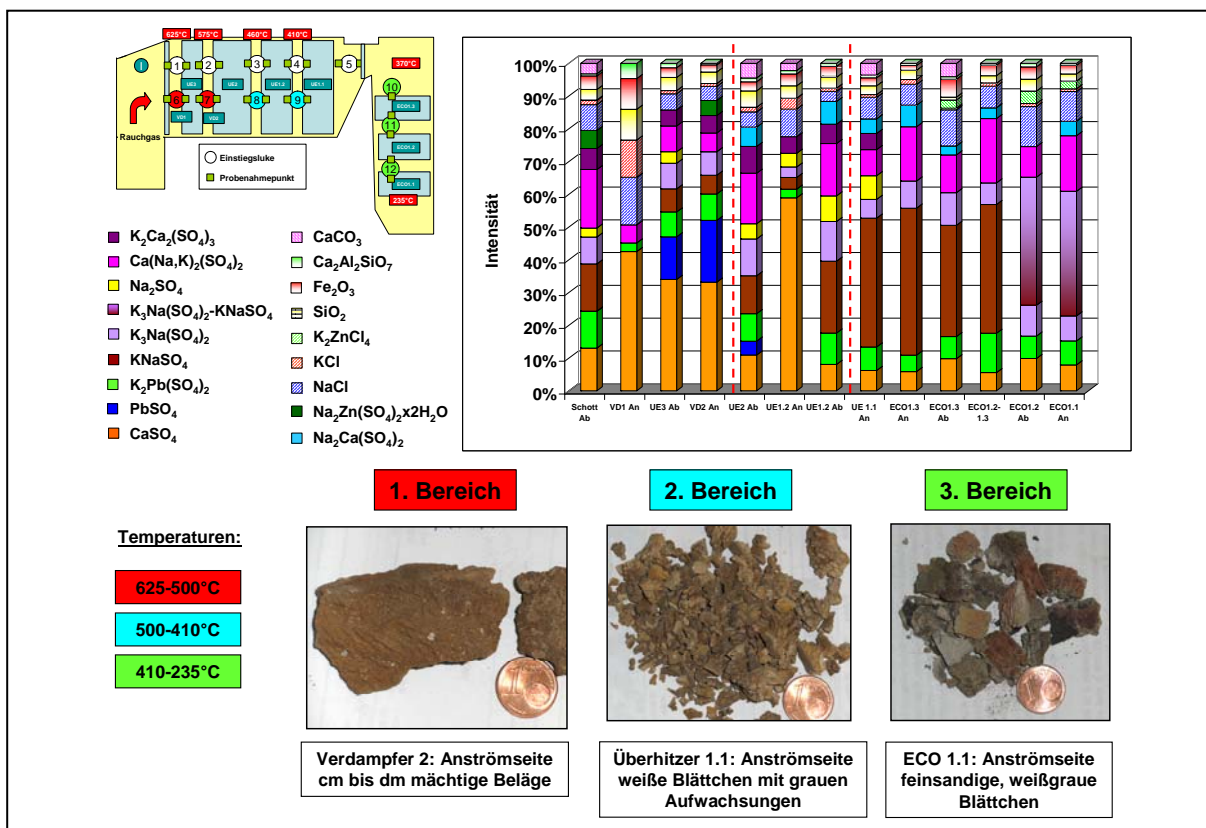


Abb. 100 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen, untere Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna

Im 1. Bereich (ca. 625°C-500°C) werden Beläge von einigen Zentimetern bis ca. 20cm festgestellt, die zum großen Teil aus dem Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und weiteren Sulfaten, wie  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2)$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aufgebaut sind. In geringerem Umfang treten Chloride, Oxide und Silikate auf, wobei die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  in den Belägen sowohl fein verteilt (weiße Überzüge an der rohrseitigen Belagsoberfläche) als auch in Nestern (Anreicherungen von weißen kristallinen Partikeln) vorliegen.

Im 2. Bereich (ca. 500°C-410°C) tritt ein deutlicher Wechsel sowohl im makroskopischen Gefüge (Belagsmächtigkeit im Zentimeterbereich) als auch in der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge auf. Das in den Wechten des 1. Bereiches dominierende Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) nimmt zugunsten von natrium- und kaliumreichen Sulfaten stark ab. Ebenso werden im 2. Bereich weniger Chloride angetroffen.

Im 3. Bereich (ca. 410°C-235°C) nehmen die Chloridgehalte infolge temperaturbedingter Kondensationsreaktionen relativ zu den unterschiedlichen Sulfatphasen deutlich zu und es tritt in den kälteren Bereichen der Economizer zusätzlich  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  auf. Gleichzeitig geht die Belagsmächtigkeit stark zurück, sodass im 3. Bereich lediglich dünne, rohrnahe Schichten im Millimeterbereich angetroffen werden. Außerdem ändert sich die mineralogische Phasenzusammensetzung der Sulfatphasen. Es kommt zu einer sehr deutlichen Abnahme der Sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , die in den kälteren Bereichen nicht mehr auftreten, bei einer gleichzeitigen Zunahme von  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{KNaSO}_4$ , das nun die neue Hauptphase in den Belägen darstellt. Am Kesselende im Bereich der Economizer wird außerdem eine Zunahme von Kalium in dem Mischsulfat  $\text{KNaSO}_4$  festgestellt.

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge ist in der oberen und unteren Probenahmeebene nahezu identisch. Lediglich im 1. Bereich treten in der oberen Probenahmeebene höhere Anhydritgehalte ( $\text{CaSO}_4$ ) auf, die auf die etwas unterschiedlichen Strömungsverhältnisse der Rauchgase zurückgehen. Außerdem tritt in einigen Proben der unteren Probenahmeebenen, im Gegensatz zu der oberen Probenahmeebene, Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ) auf (Abb. 101).

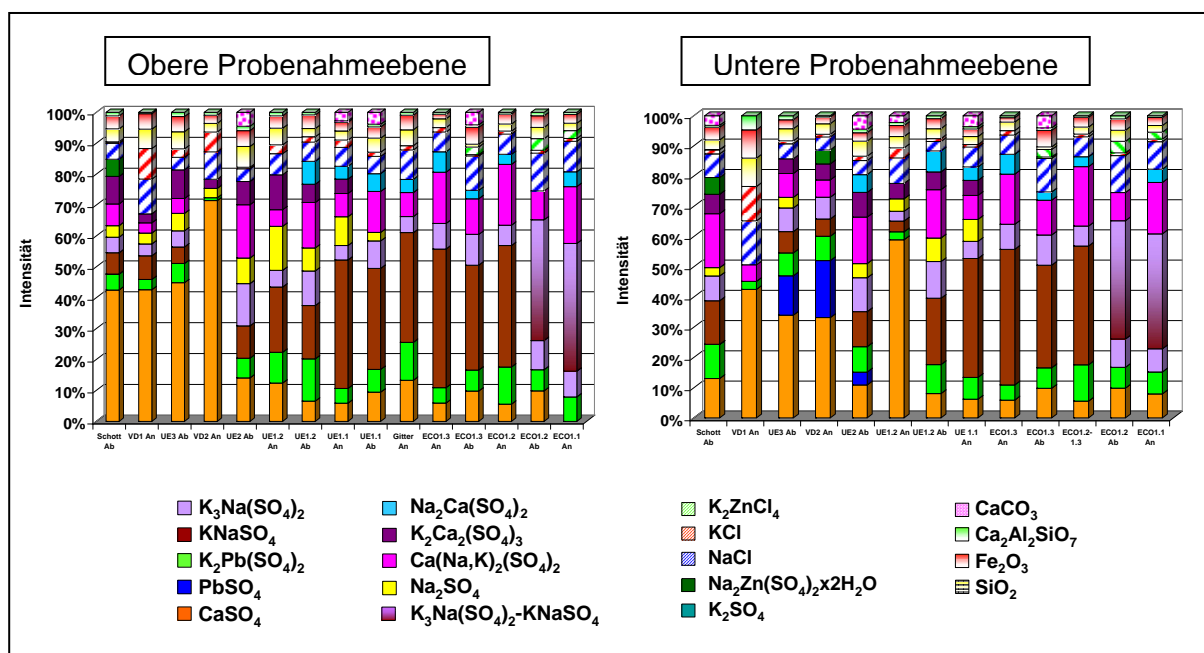


Abb. 101 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, obere und untere Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite der Wärmetauscherflächen in der oberen Probenahmeebene ist ebenfalls nahezu identisch. Unterschiede treten lediglich im Bereich der Anströmseiten des 1. Bereiches auf, in dem höhere Anhydrit- und Chloridgehalte festgestellt werden (Abb. 102).

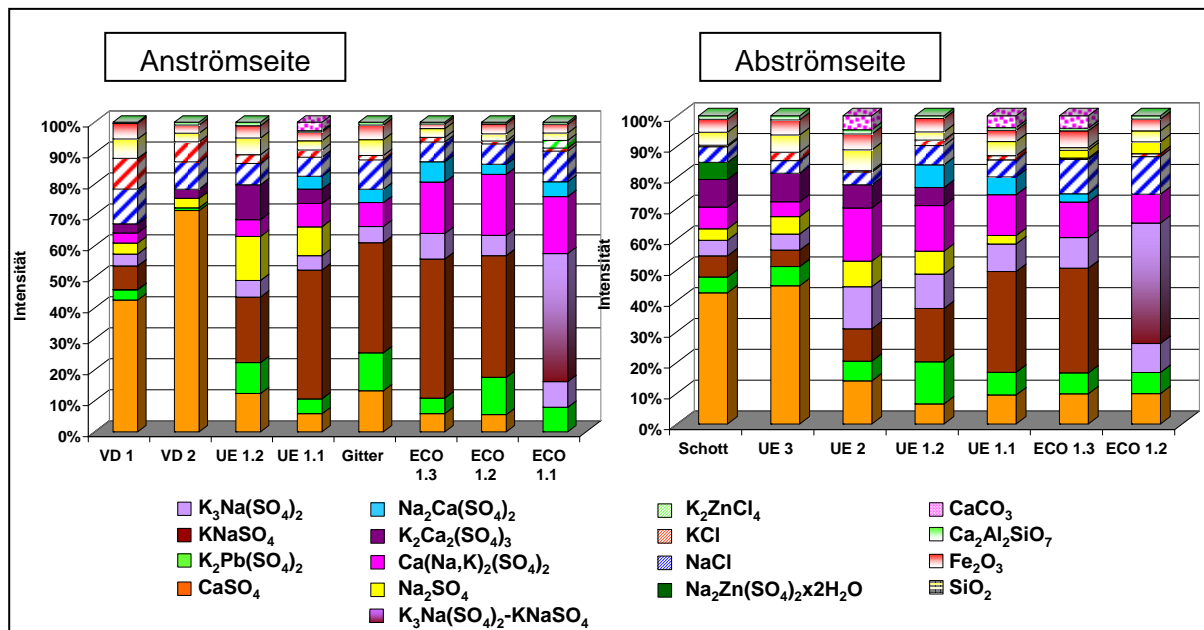


Abb. 102 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite, obere Probenahmeebene: TREA Leuna

Im Bereich der Einstiegsluken konnten dünne Beläge beprobt werden, die meist eine tonartige Konsistenz aufweisen oder als dünne Blättchen vorliegen. Zu Beginn des Horizontalzuges bestehen diese Beläge in erster Linie aus Natrium- und Kaliumchlorid, wobei NaCl dominiert. Daneben werden in geringerem Umfang Sulfate festgestellt, die erst am Ende des Horizontalzuges und im Bereich der Economizer verstärkt auftreten und hier die Belagszusammensetzung der Beläge auf den Wärmetauscherflächen aufweisen (Abb. 103). Im Bereich der Einstiegsluke 5 wurde zusätzlich ein loser Staub beprobt, der in erster Linie aus Anhydrit ( $CaSO_4$ ), Chloriden, Silikaten und Oxiden besteht (Abb. 104).

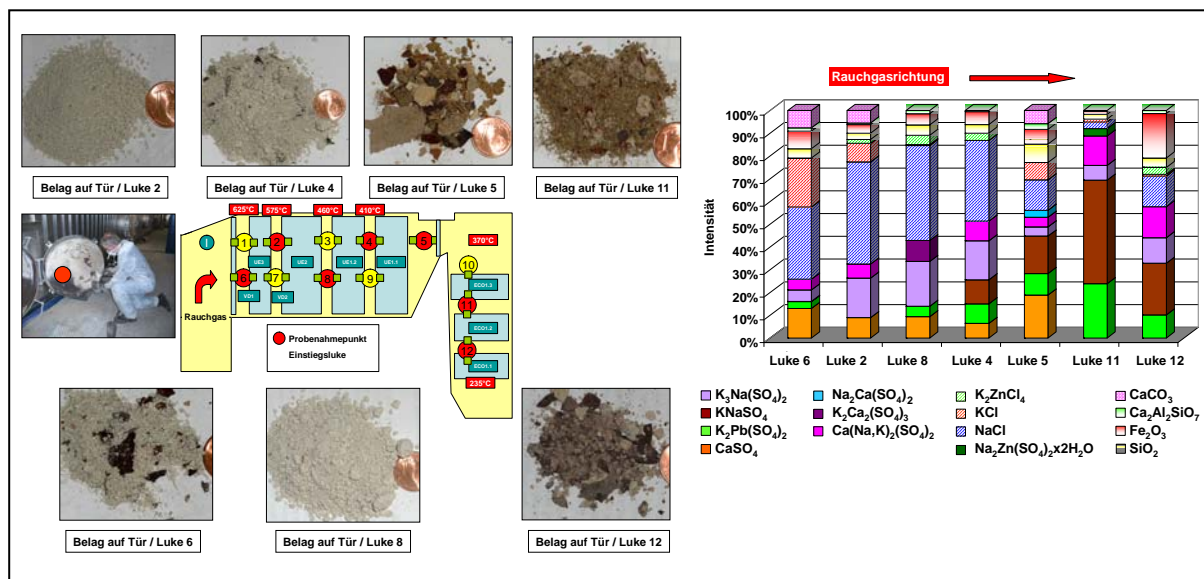


Abb. 103 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf den Luken: TREA Leuna

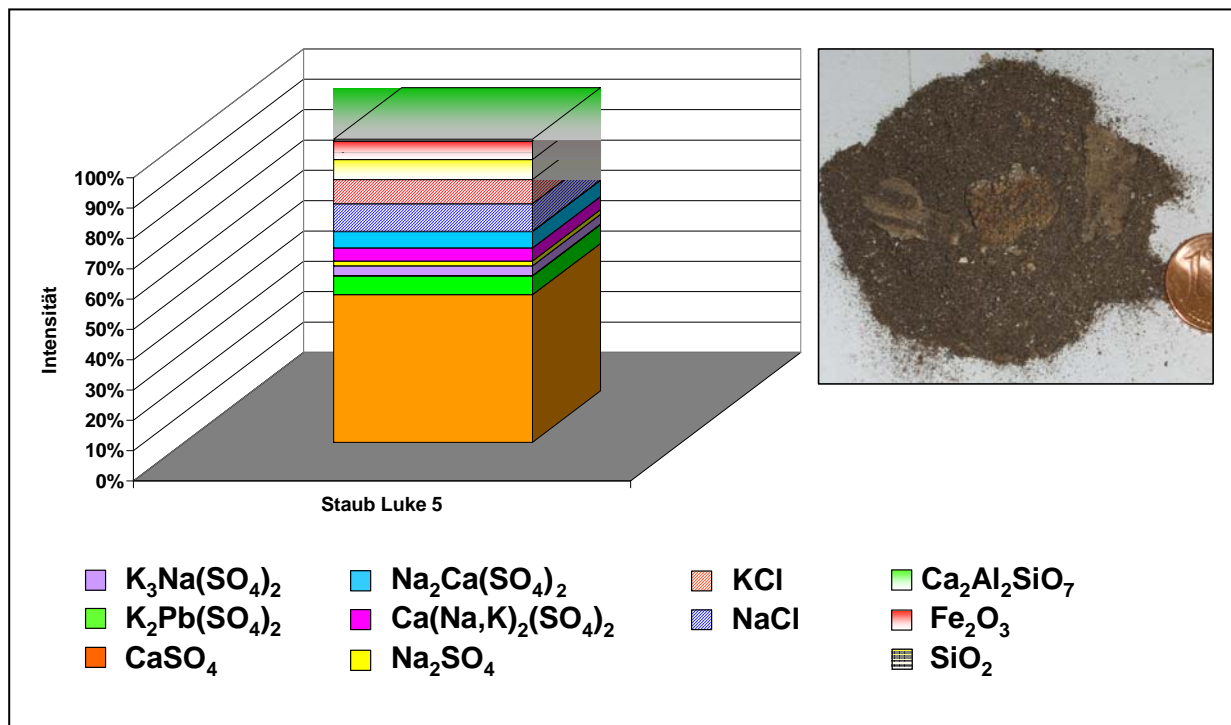


Abb. 104 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild des Staubes auf Luke 5: TREA Leuna

#### 4.5.4 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Da die einzelnen Beläge des MK 1 deutliche Änderungen in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild aufweisen und häufig Beläge, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind, auftreten, wurden die Beläge zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht.

Die mineralogisch-stratigraphischen Untersuchungsergebnisse sind beispielhaft an ausgewählten Belägen der Anströmseite der oberen und unteren Probenahmeebene zwischen dem Verdampfer 1 und dem ECO 1.1 in den Abb. 105 bis 111 dargestellt. Aus Abb. 112 geht die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite hervor.

Im Bereich der Anströmseite des **Verdampfers 1 (obere Probenahmeebene)** treten Beläge im Zentimeterbereich auf. Die mineralogischen Phasenzusammensetzung der dünnen rohrnahen Schicht und dem mächtigeren äußeren Teil unterscheiden sich deutlich. An der Rohrseite wird der Belag im Wesentlichen aus  $K_3Na(SO_4)_2$ ,  $KNaSO_4$  und NaCl aufgebaut. Daneben treten  $CaSO_4$  sowie im Spurenbereich Silikate und Oxide auf. In der mächtigeren äußeren Schicht stellt  $CaSO_4$  den Hauptanteil dar. Außerdem werden hier  $Ca(Na,K)_2(SO_4)_2$  sowie  $Na_2SO_4$  und  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  und KCl im Mineralbestand festgestellt (Abb. 105).

An der Anströmseite des **Verdampfers 2 (obere Probenahmeebene)** werden  $CaSO_4$  dominierte Beläge im Dezimeterbereich festgestellt, die in drei Bereiche unterteilt werden können. An der Rohrseite werden die Chloride NaCl und KCl angereichert, daneben tritt  $CaSO_4$  als weiterer Hauptbestandteil auf. Im Spurenbereich werden  $K_2Pb(SO_4)_2$  und Relikte aus der Ofenschlacke angetroffen. Im zentralen Teil dominiert wiederum  $CaSO_4$ , daneben treten im Spurenbereich  $Na_2SO_4$  und  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  auf. Die Rauchgasseite zeigt einen vergleichbaren Mineralbestand, jedoch tritt hier zusätzlich in geringen Mengen Calciumcarbonat ( $CaCO_3$ ) auf, das wahrscheinlich auch als Partikel mit den Rauchgasen antransportiert wurde (Abb. 106).

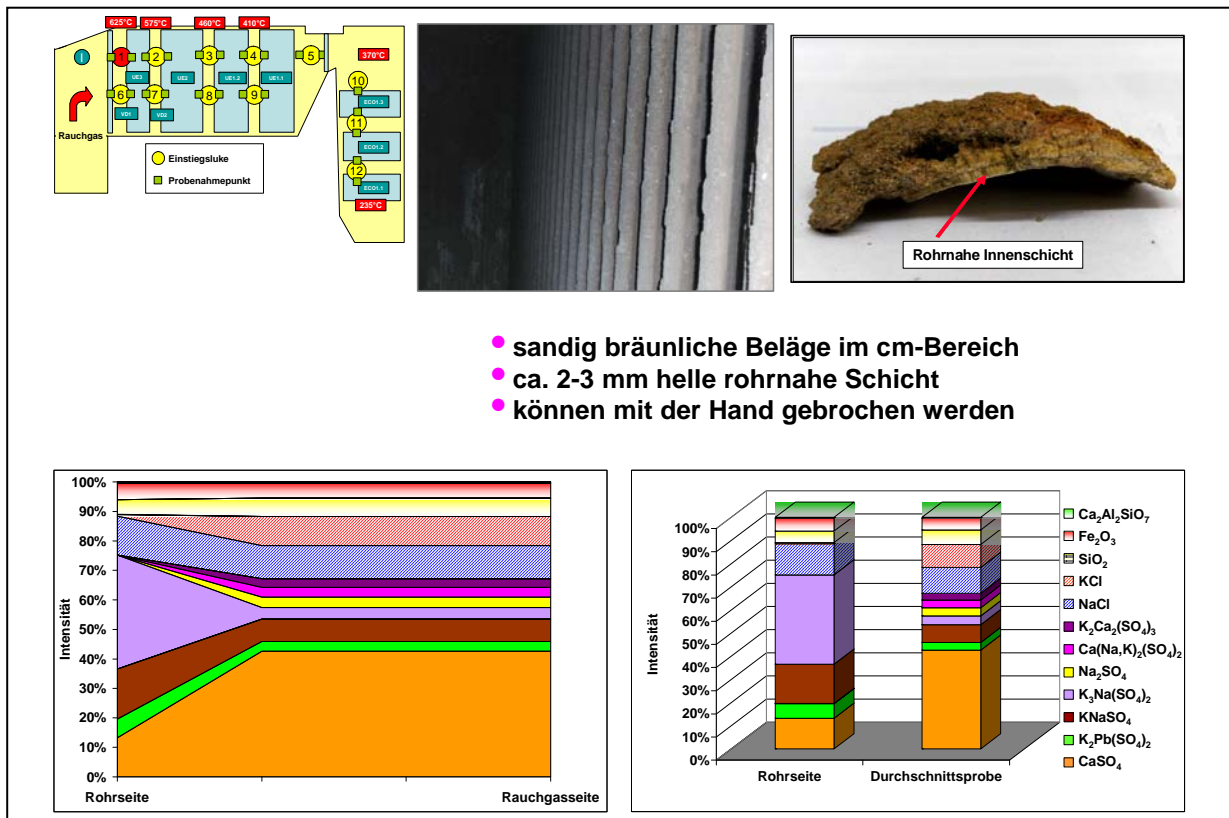


Abb. 105 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer 1 obere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna

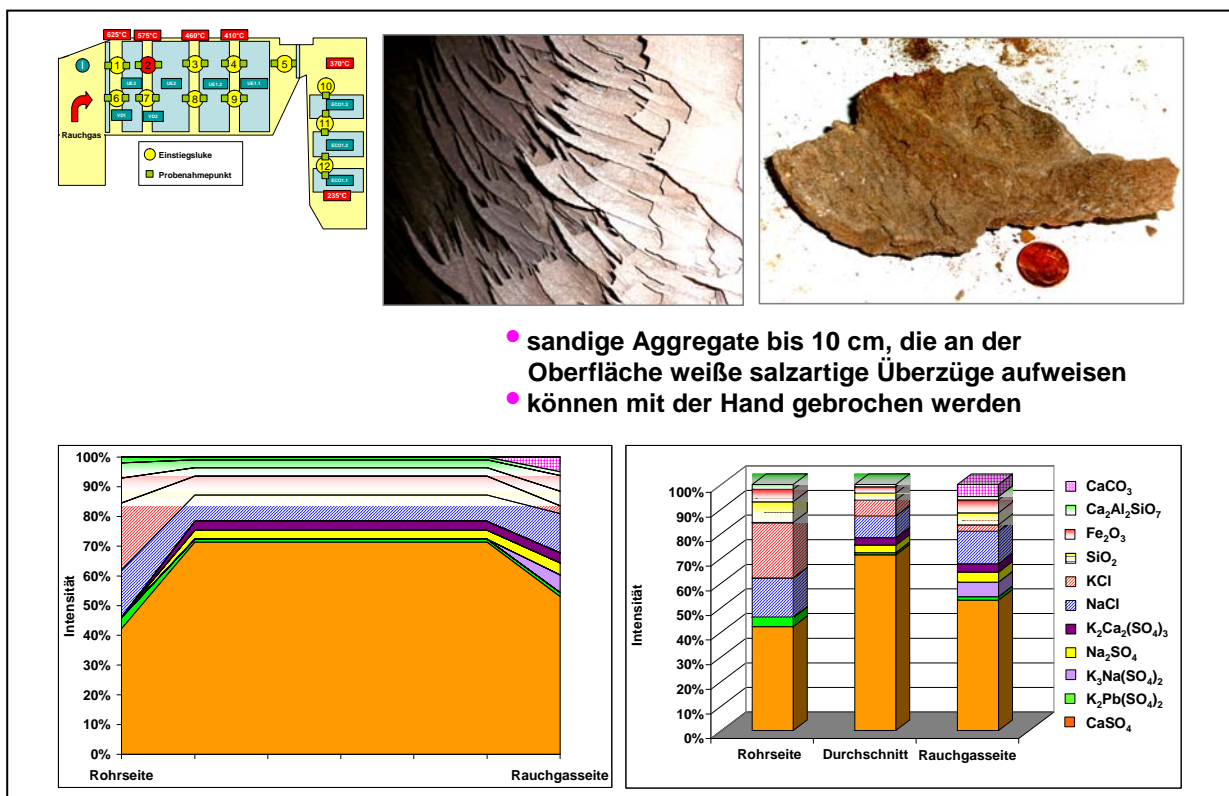


Abb. 106 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer 2 obere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna



Die Beläge im Bereich des **Überhitzers 1.2 (obere Probenahmeebene)** sind lediglich bis 1cm mächtig und zeigen direkt an der Rohrseite sowie im zentralen bzw. äußeren Bereich ein vergleichbares Mineralspektrum, das sich im Wesentlichen aus verschiedenen Sulfatphasen aufbaut. Im Vergleich zum zentralen Teil werden an der Rohrseite zusätzlich die Phasen  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{CaCO}_3$  im Spurenbereich festgestellt. Des Weiteren kommt es an der Rohrseite zu Anreicherungen von  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ , während im zentralen Teil die Gehalte an  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  höher sind (Abb. 107).

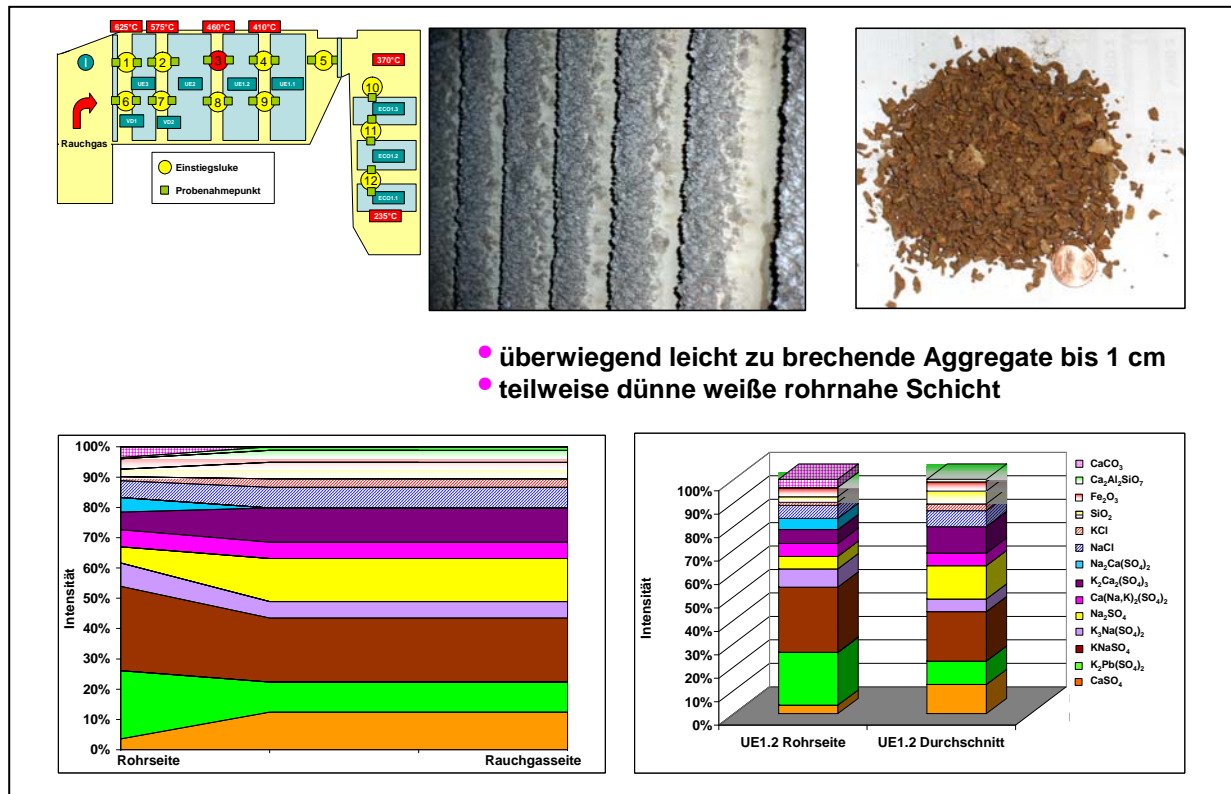


Abb. 107 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 1.2 obere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna

Die millimetermächtigen, zweischichtig aufgebauten Beläge des **Economizers 1.3** zeigen sowohl an der Rohrseite als auch an der Rauchgasseite ein fast identisches Mineralspektrum, wobei lediglich an der Rohrseite  $\text{KNaSO}_4$  angereichert ist, während an der Rauchgasseite geringfügig höhere  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ -Gehalte auftreten (Abb. 108).

Die Beläge im Bereich der unteren Probenahmeebene zeigen einen vergleichbaren Aufbau zu den Belägen der oberen Probenahmeebene.

An der Rohrseite des **Verdampfers 1 (untere Probenahmeebene)** wird an der Rohrseite  $\text{NaCl}$  angereichert, während im zentralen Teil und an der Rauchgasseite  $\text{CaSO}_4$  den Hauptanteil bildet und zusätzlich  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  im Spurenbereich auftritt (Abb. 109).

Die Beläge des **Verdampfers 2 (untere Probenahmeebene)**, die im Dezimeterbereich ausgebildet sind, zeigen die größten Unterschiede in der mineralogischen Phasenzusammensetzung zwischen der Rohrseite und des zentralen Teiles. Während der Belag auf der Rohrseite im Wesentlichen aus kalium- und natriumhaltigen Sulfaten zusammengesetzt ist, tritt im äußeren Teil wiederum  $\text{CaSO}_4$  als Hauptbestandteil auf. Daneben kommt es zu einer Anreicherung von  $\text{PbSO}_4$  und in geringerem Umfang von  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ , die an der Rohrseite nicht festgestellt werden können (Abb. 110).

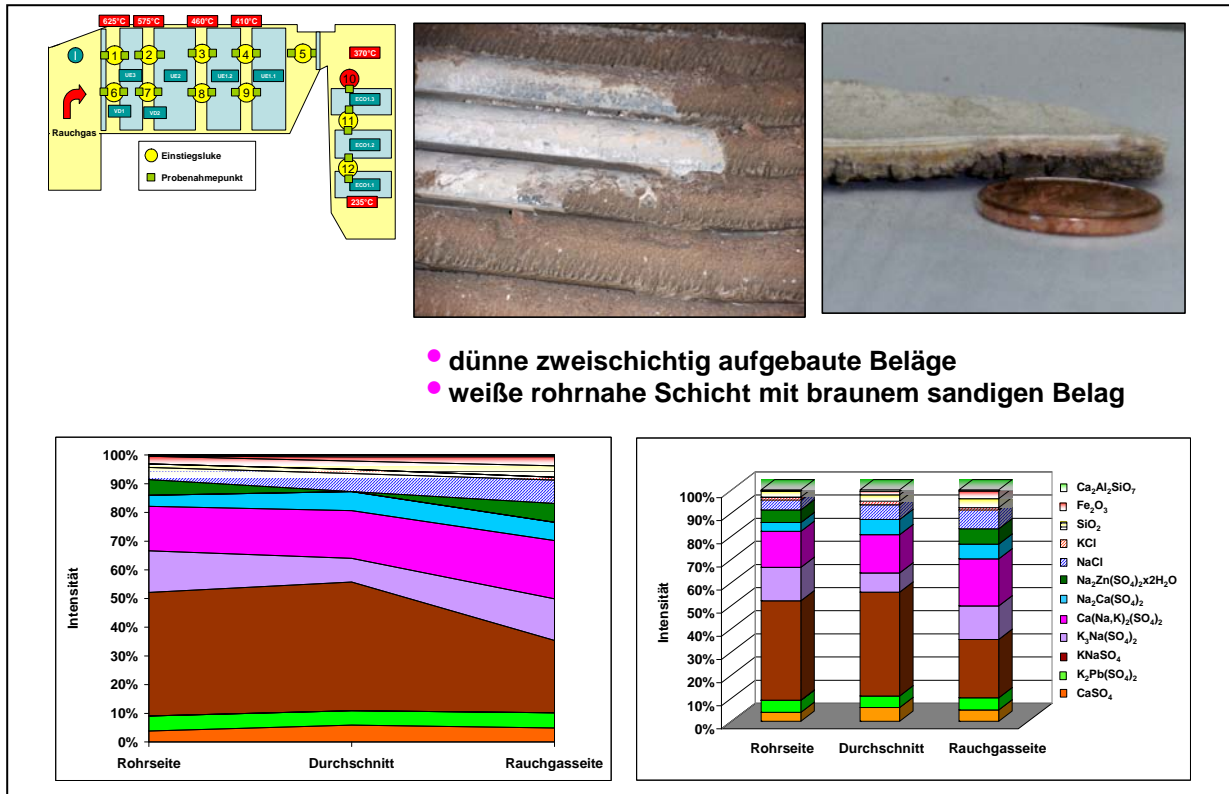


Abb. 108 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 1.3 Anströmseite: TREA Leuna

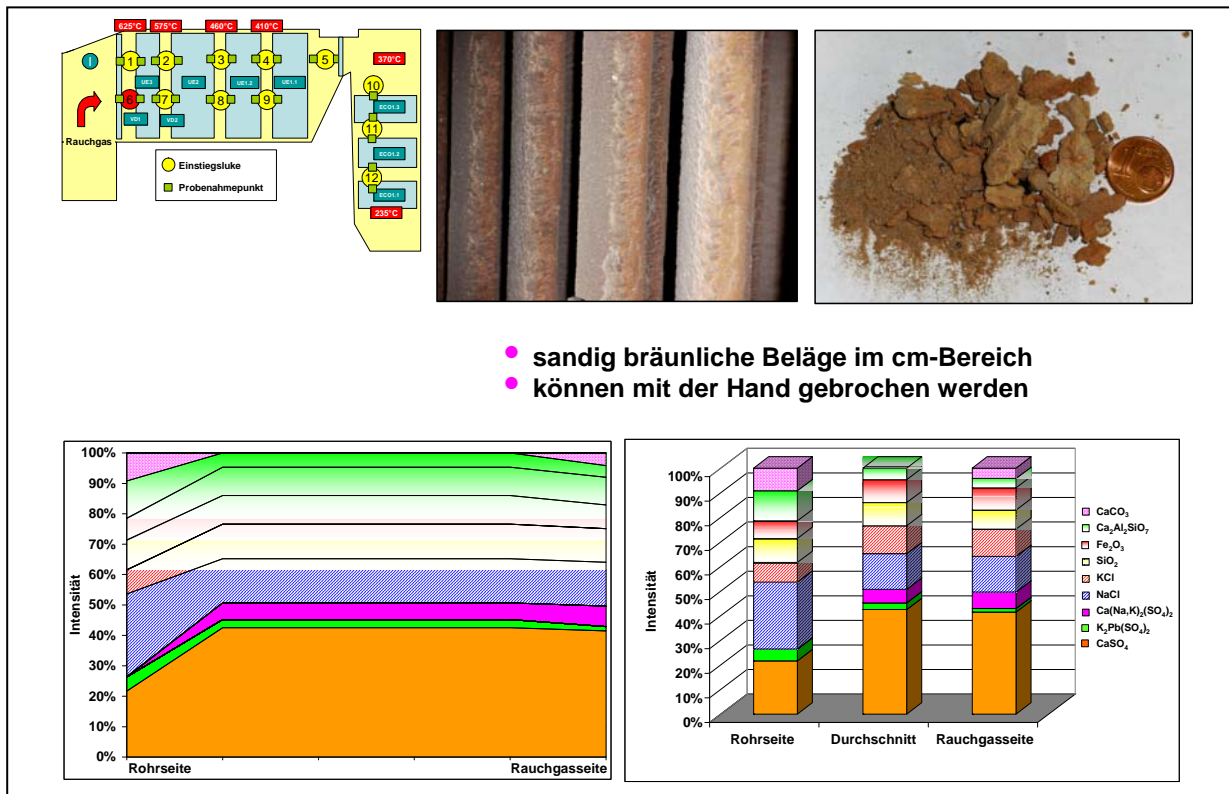


Abb. 109 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer 1 untere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna

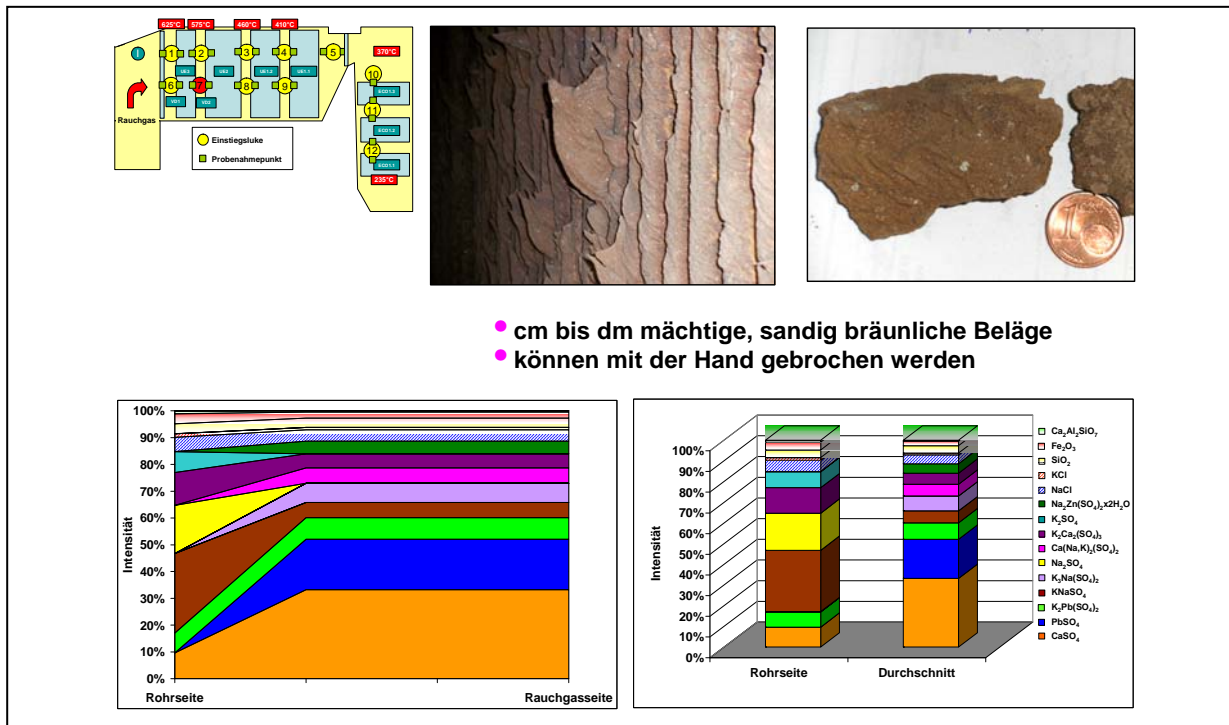


Abb. 110 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer 2 untere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna

Im Bereich des **Überhitzers 1.2 (untere Probenahmeebene)** zeigt sich das bekannte Bild. An der Rohrseite sind natrium- und kaliumreiche Sulfate angereichert, während im zentralen und äußeren Bereich  $\text{CaSO}_4$  dominiert (Abb. 111).

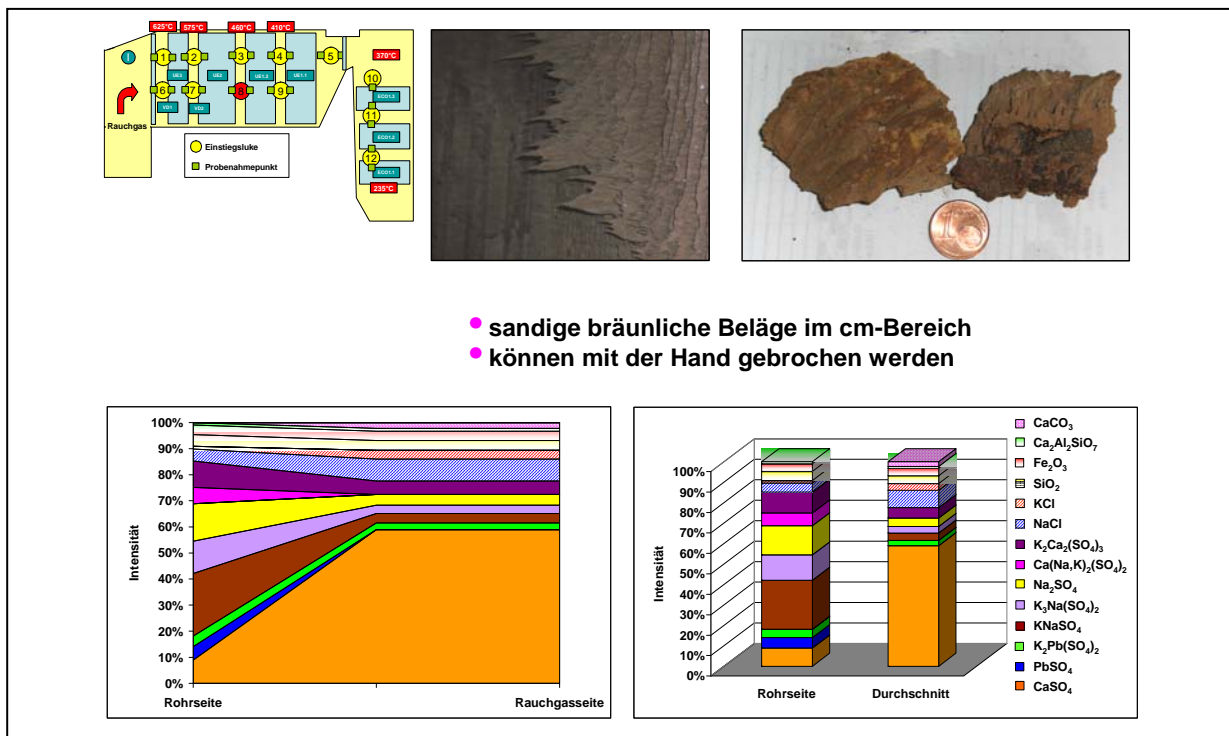


Abb. 111 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 1.2 untere Probenahmeebene, Anströmseite: TREA Leuna

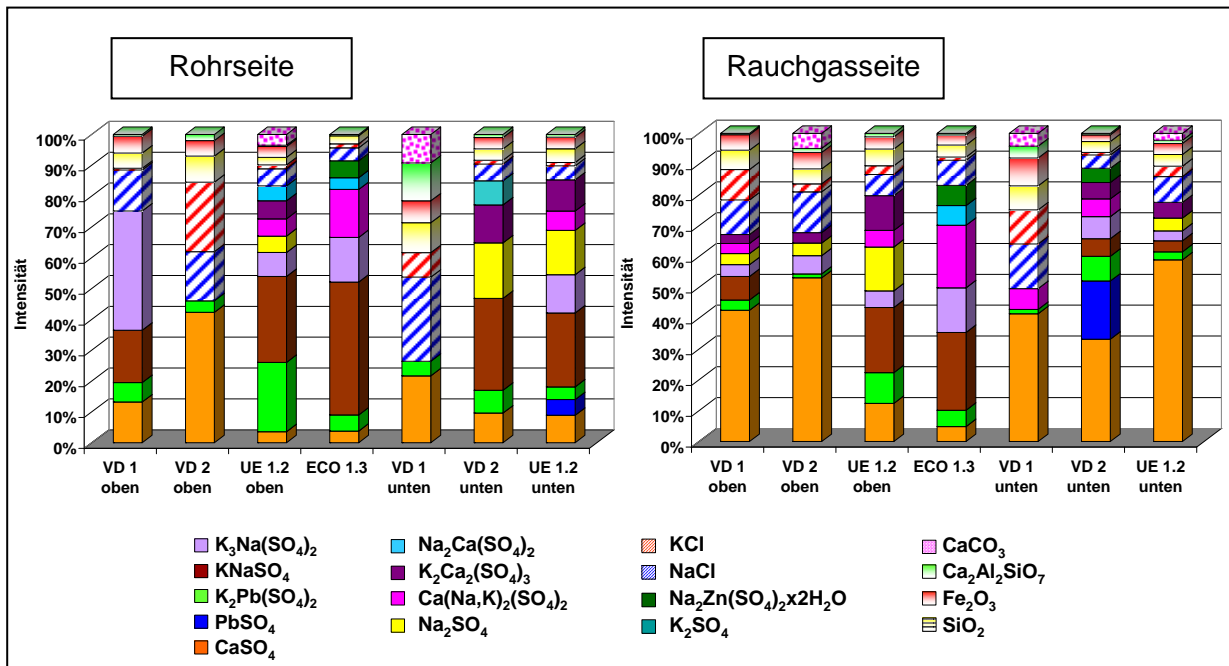


Abb. 112 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: TREA Leuna

Zusammenfassend zeigen die Beläge auf den Wärmetauscherflächen einen differenzierten Schichtaufbau, der sich entlang der Rauchgasrichtung ändert. Die voluminösen mäßig harten Beläge zu Beginn des Rauchgasweges gehen über zweischichtig aufgebaute Beläge in dünne einschichtig aufgebaute weiche Beläge am Kesselende über.

Das in den Wechten und Belägen des vorderen Kesselbereiches dominierende Calciumsulfat Anhydrit ( $CaSO_4$ ) nimmt in Rauchgasrichtung zugunsten von natrium- und kaliumreichen Sulfatphasen ( $Na_2SO_4$  und  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ) stark ab. Diese wiederum ändern im weiteren Verlauf der Rauchgasrichtung ihre Zusammensetzung und nehmen ebenfalls deutlich ab bis sie in den kälteren Bereichen nicht mehr nachgewiesen werden können. Gleichzeitig nehmen  $Na_2Ca(SO_4)_2$  und die neue Hauptphase  $KNaSO_4$ , das sich im Bereich der Economizer zu kaliumreicheren Mischsulfaten umwandelt, deutlich zu.

Die zusätzlich beprobten Stäube im Bereich der Einstiegsluken setzen sich in erster Linie aus Anhydrit ( $CaSO_4$ ), Chloriden, Silikaten und Oxiden zusammen.

#### 4.5.5 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge des MK 1 und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im MK1 bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 625°C (Verdampfer 1) bis ca. 235°C (nach Economizer) ab. Die dazugehörigen Sulfat- und Chloridphasen in den Belägen gehen aus Abb. 113 hervor.

Zwischen 625°C und 500°C dominieren die Calciumsulfate ( $CaSO_4$ ), bei tieferen Temperaturen die kalium- und natriumreichen Sulfate, wobei  $KNaSO_4$  zwischen 460°C und 320°C die Hauptphase darstellt. Besonders auffällig ist das Auftreten von  $Na_2SO_4$  und  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  bis zu einer Temperatur von 450°C, darunter tritt verstärkt  $Na_2Ca(SO_4)_2$  auf.  $K_2Pb(SO_4)_2$ ,

$\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  sowie  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  sind über das gesamte Temperaturspektrum verteilt, jedoch ab ca.  $500^\circ\text{C}$  stärker angereichert.

Entsprechend dem Auftreten von Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) zu Beginn des Rauchgasweges bis  $500^\circ\text{C}$ , werden Anreicherungen von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  in den Belägen festgestellt, die in die Anhydritmatrix eingebaut sind. Ab Temperaturen von  $320^\circ\text{C}$  und tiefer nimmt der Chloridanteil gegenüber den Sulfaten in den Belägen deutlich zu.

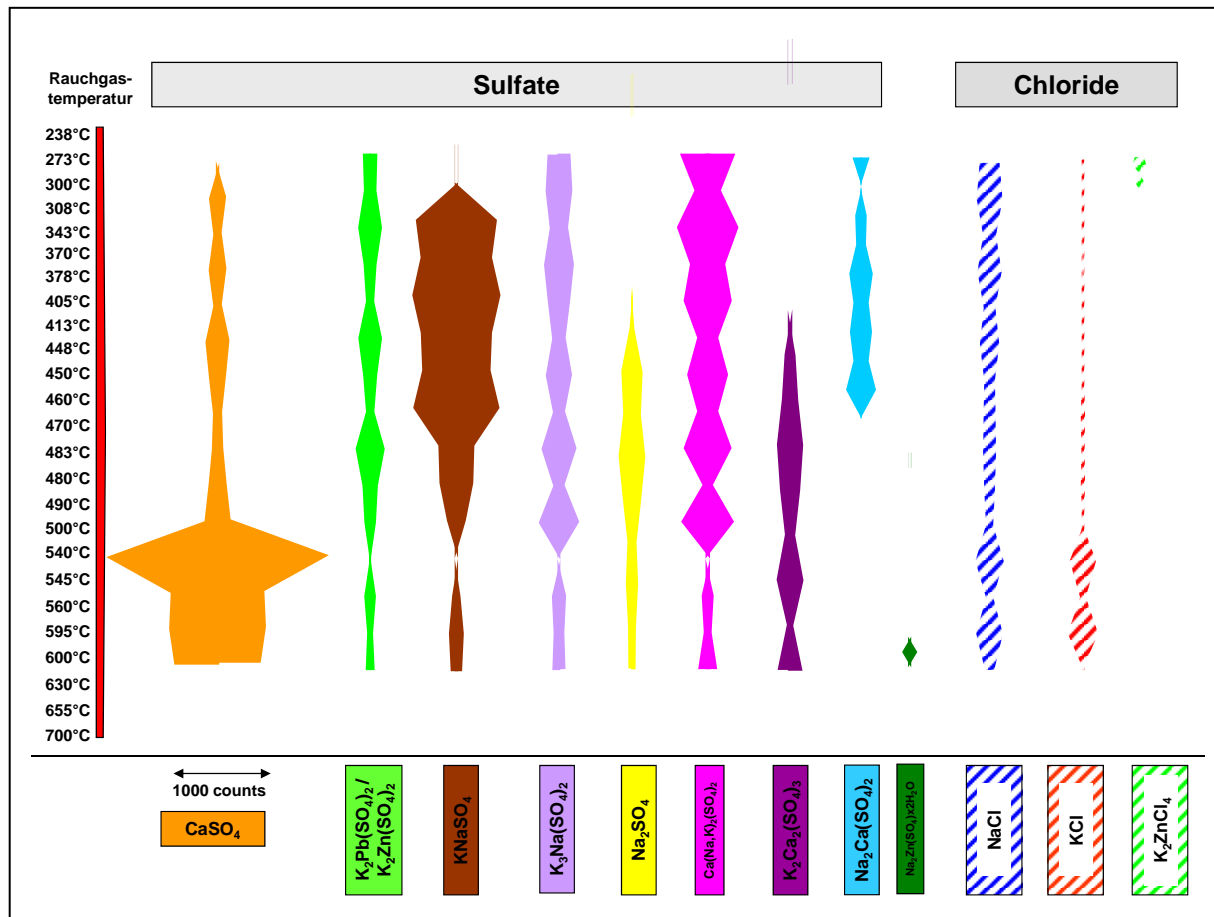


Abb. 113 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: TREA Leuna

#### 4.5.6 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge der An- und Abströmseiten der **oberen und unteren Probenahmeebene** gehen aus den Abb. 114 bis 119 hervor.

Die **Natrium- und Kalium**gehalte verlaufen in den einzelnen Proben der Beläge der TREA fast parallel und auf ähnlichem Konzentrationsniveau. Die Natriumgehalte liegen zwischen 4% und 16% im Bereich der oberen Probenahmeebene und ebenfalls zwischen 4% und 16% im Bereich der unteren Probenahmeebene. Die Gehalte beider Elemente steigen ab dem Überhitzer 2 sprunghaft an und bleiben ab dem Überhitzer 1.1 auf einem relativ gleich bleibenden Niveau. Dies geht besonders deutlich aus den Diagrammen der An- bzw. Abströmseite hervor und kann mit den höheren Gehalten an Natrium- und Kalium-haltigen Sulfaten (z.B.  $\text{KNaSO}_4$ ) und der relativen Abnahme von Calciumsulfat erklärt werden. Die gleich bleibenden Natriumgehalte ab dem Überhitzer 1.1 können trotz der Abnahme von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit stärkerem Auftreten von  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  besonders auf der Abströmseite begründet wer-

den. Im Falle von Kalium treten in den Economizern auch Kalium-Natrium-Mischsulfate mit höheren Kaliumanteilen sowie das Chlorid  $K_2ZnCl_4$  auf (Abb. 114, 115).

Die **Calcium**gehalte der Beläge sind infolge des hohen  $CaSO_4$ -Aufkommens, besonders im vorderen Bereich des Rauchgasweges, hoch. Im Bereich der oberen Probenahmeebene liegen sie bis zum Verdampfer 2 zwischen 15% und 25%. In der unteren Probenahmeebene sind die Schwankungen parallel zu den variierenden Anhydritgehalten ( $CaSO_4$ ) größer. Es gibt zwei Spitzen mit Werten bis 30% auf der Anströmseite des Verdampfers 1 und des Überhitzers 1.2. Ab dem Überhitzer 1.2 wird Calcium fast nur noch in Mischsulfate mit geringeren Calciumgehalten eingebaut und bleibt mit Werten zwischen 5% und 8% relativ konstant (Abb. 114, 115).

Die **Chlorgehalte** erreichen Werte zwischen 3% und 4% und nehmen am Ende des Kessels punktuell in den Belägen der Economizer auf Grund der Kondensation von Chloriden im kälteren Kesselbereich zu (Abb. 114, 115).

Die **Schwefel**werte liegen i.a. zwischen 10% und 18%, wobei die niedrigeren Gehalte im hinteren Kesselbereich auftreten. Dies korreliert negativ mit den dort auftretenden höheren Chlorwerten (Abb. 114, 115).

Der **Phosphorgehalt** liegt in allen Proben unter 0,5% und zeigt keine Tendenzen. Es konnten auch keine Phosphatminerale (Nachweisgrenze ca. 1%) nachgewiesen werden (Abb. 114, 115).

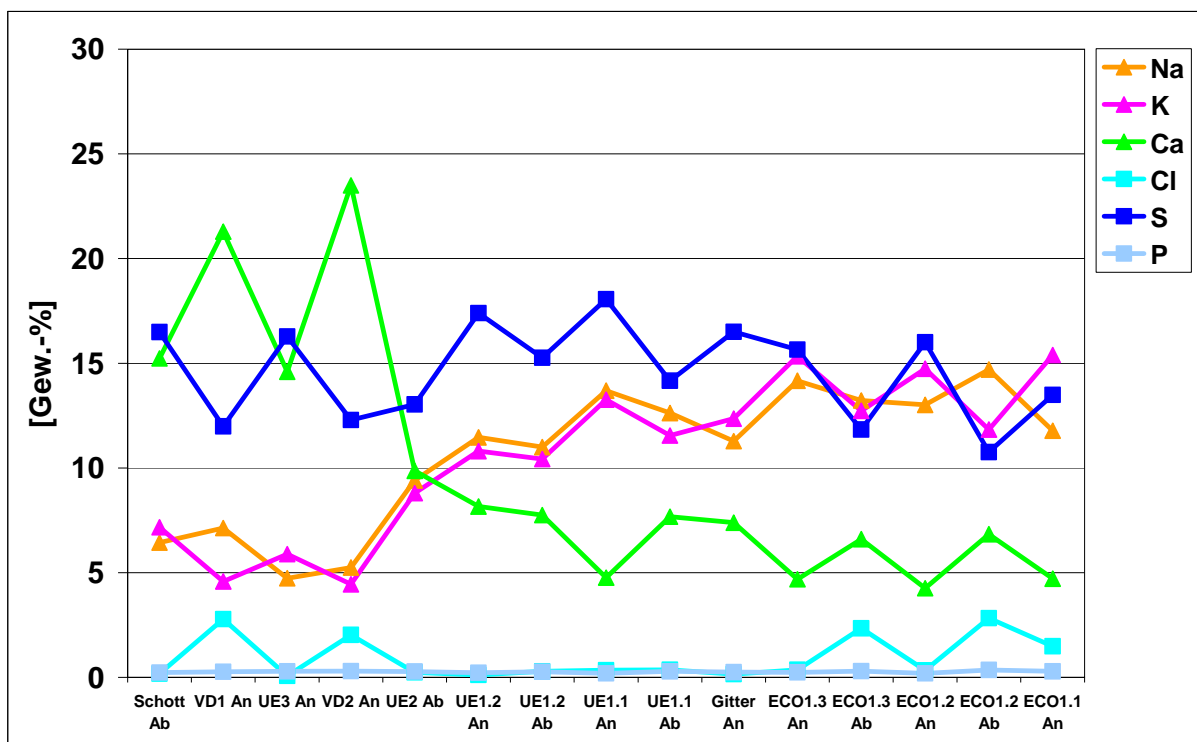


Abb. 114 Hauptelementverteilung in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna

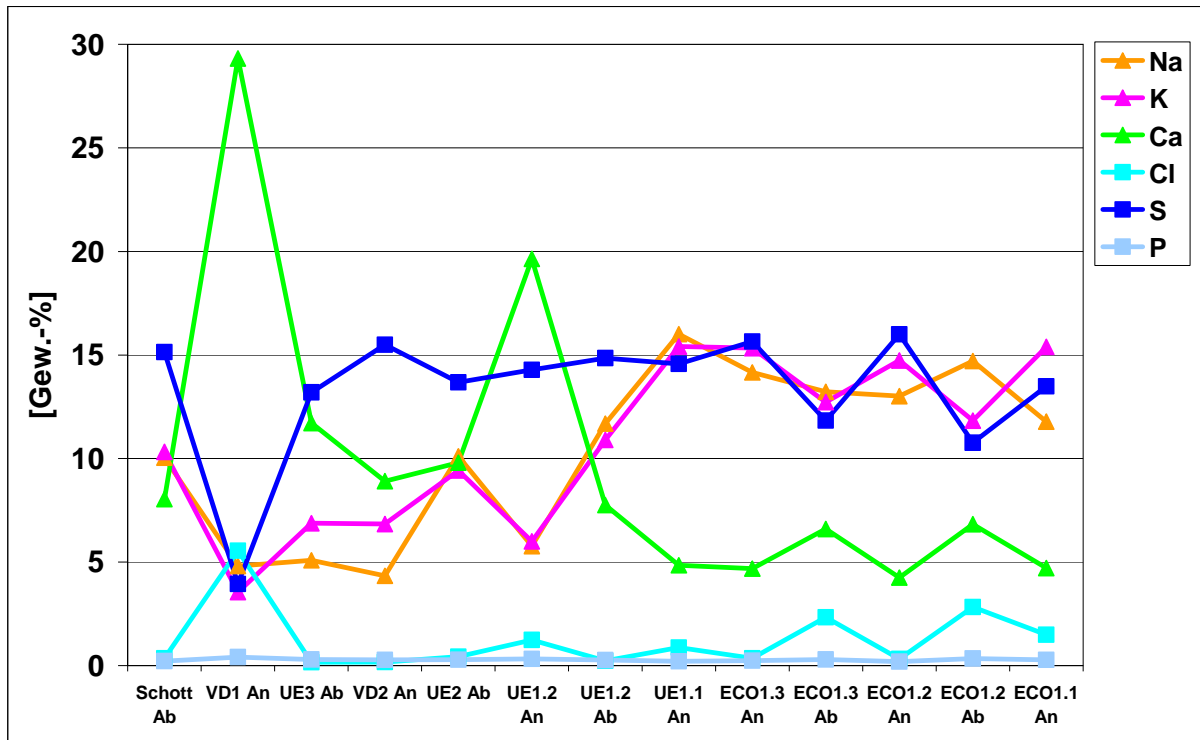


Abb. 115 Hauptelementverteilung in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna

Die **Eisengehalte** liegen zwischen 0,8% und 2% und spiegeln die mineralogischen Untersuchungsergebnisse wider, da sie gut mit den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten korrelieren (Abb. 116, 117).

Die **Zinkgehalte** liegen zwischen 1% und 5% und lassen keine eindeutige Tendenz erkennen, wobei allerdings häufig die Zinkgehalte im Bereich der Abströmseiten leicht erhöht sind. Zink kann wie Blei in Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ) eingebaut werden, der in den Belägen unterschiedlich verteilt vorkommt. Am Ende des Rauchgasweges wird in einigen Belägen zusätzlich die Ausbildung von Kaliumzinkchloriden festgestellt (Abb. 116, 117).

Die **Bleigehalte** liegen zwischen 0,2% und 5% im Bereich der oberen Probenahmeebene und zwischen 0,3% und 14% im unteren Kesselbereich. Blei wird in Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ ) eingebaut, der in den Belägen in verschiedenen Mengenverhältnissen auftritt. Die Bleiwerte zeigen keine eindeutige Tendenz. Allerdings wird im Kesselbereich ein deutlicher Zusammenhang zu den höheren Gehalten der bleihaltigen Sulfate  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$  im Mineralbestand festgestellt (Abb. 116, 117).

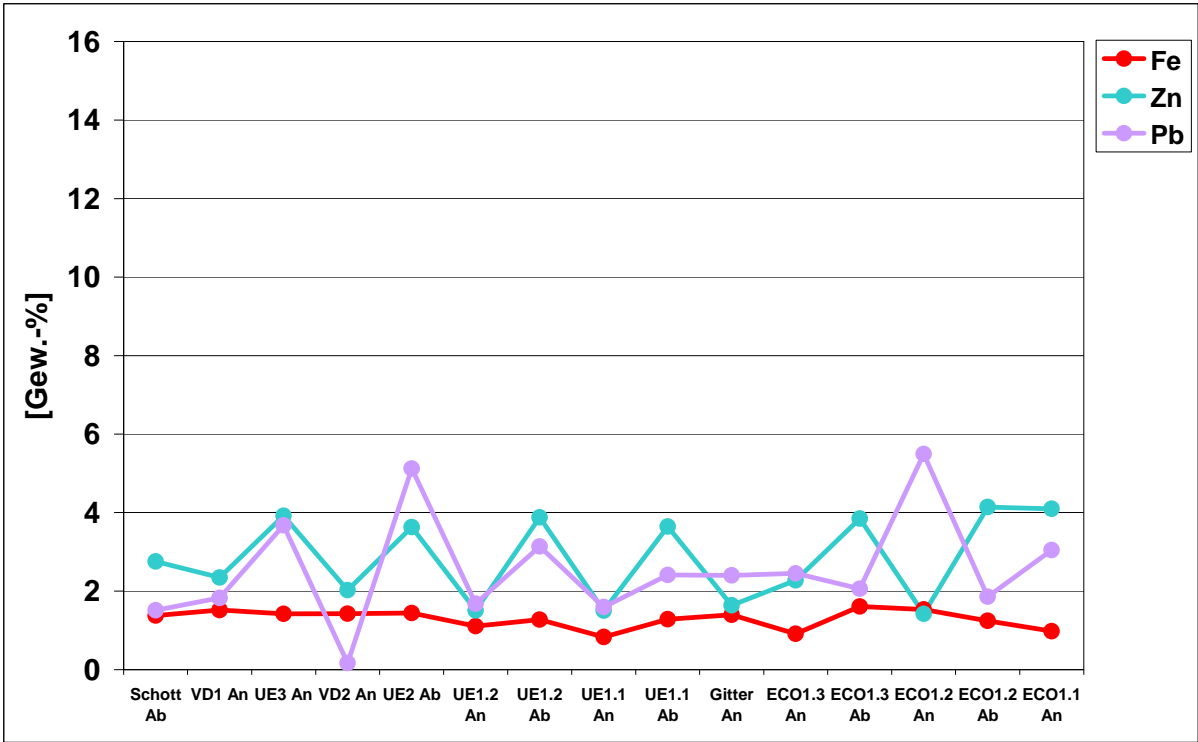


Abb. 116 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna

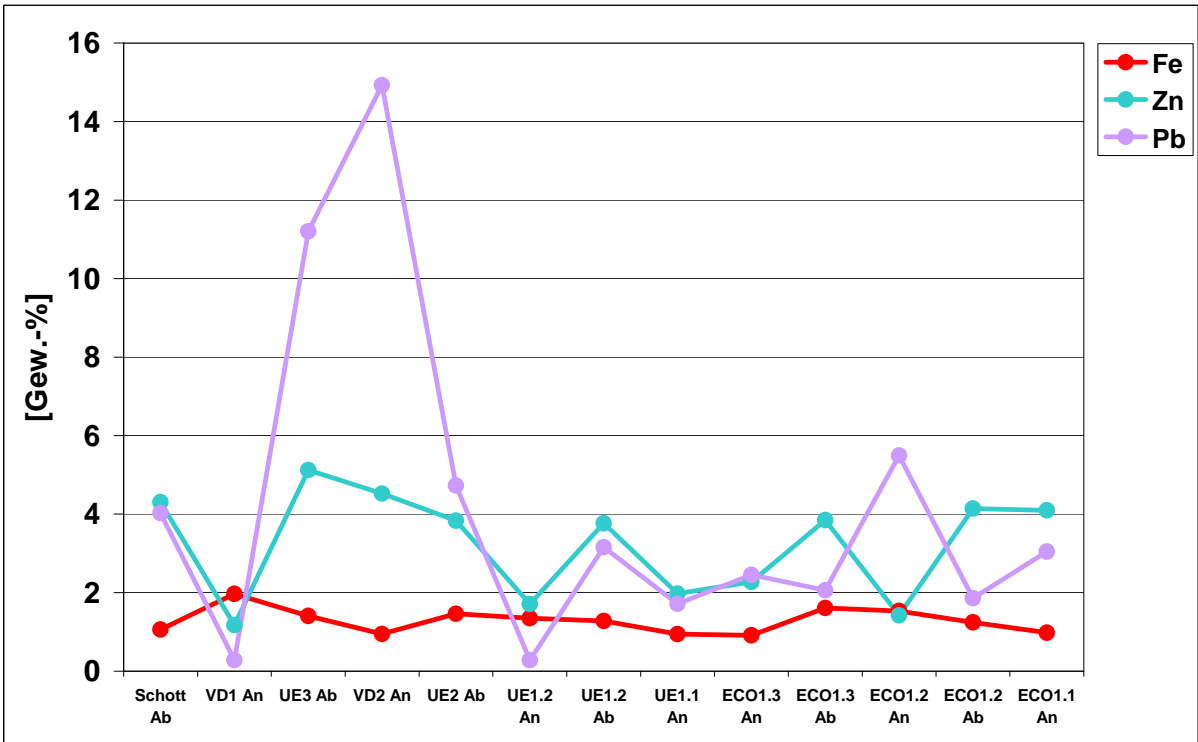


Abb. 117 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna



**Chrom** und **Nickel** treten mit einer Ausnahmerein nur sehr geringen Mengen von < 0,1% auf. Worauf der höhere Nickelwert in der Schottprobe im unteren Kesselbereich von 0,5% zurückzuführen ist, kann aus den mineralogischen Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Da andere typische Elemente wie Cr und Fe, die in Stählen vorkommen, nicht in dieser Probe angereichert sind, kann eine korrosionsbedingte Ursache ausgeschlossen werden (Abb. 118, 119).

Die **Kupfer**werte liegen zwischen 0,05% und 0,9% und zeigen in Rauchgasrichtung eine ansteigende Tendenz, was insbesondere punktuell in Proben im Bereich der Economizer sichtbar wird (Abb. 118, 119).

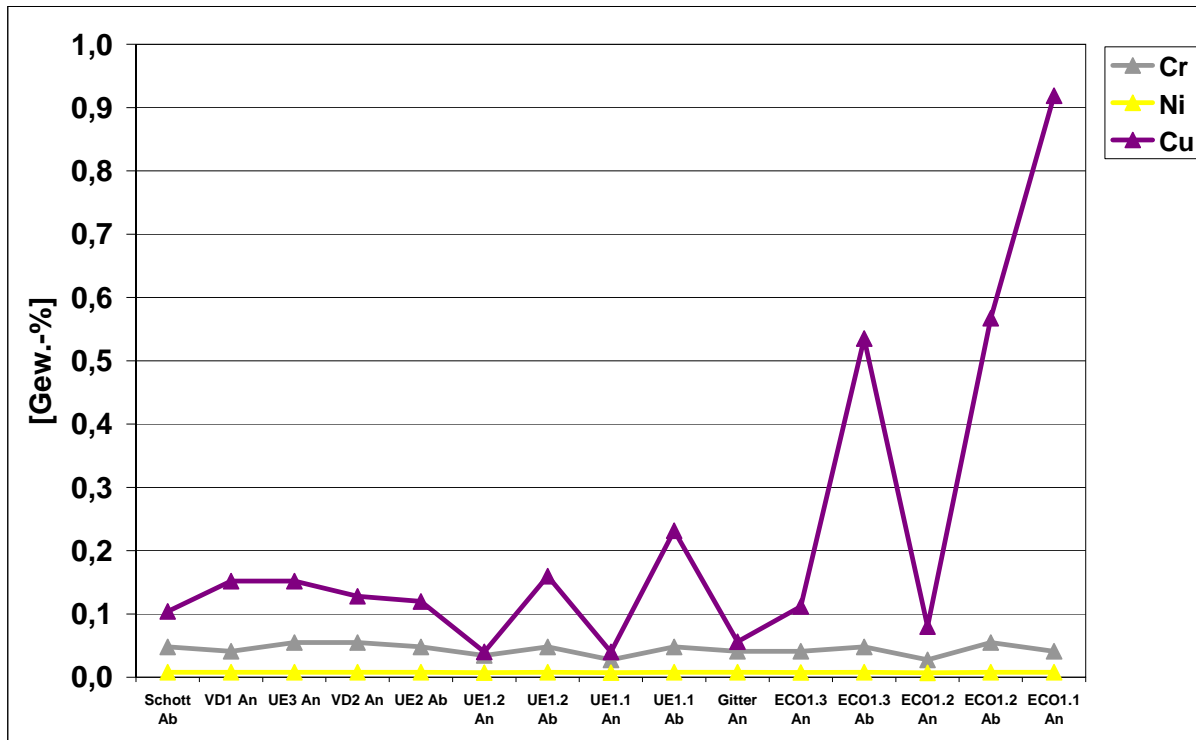


Abb. 118 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der oberen Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna

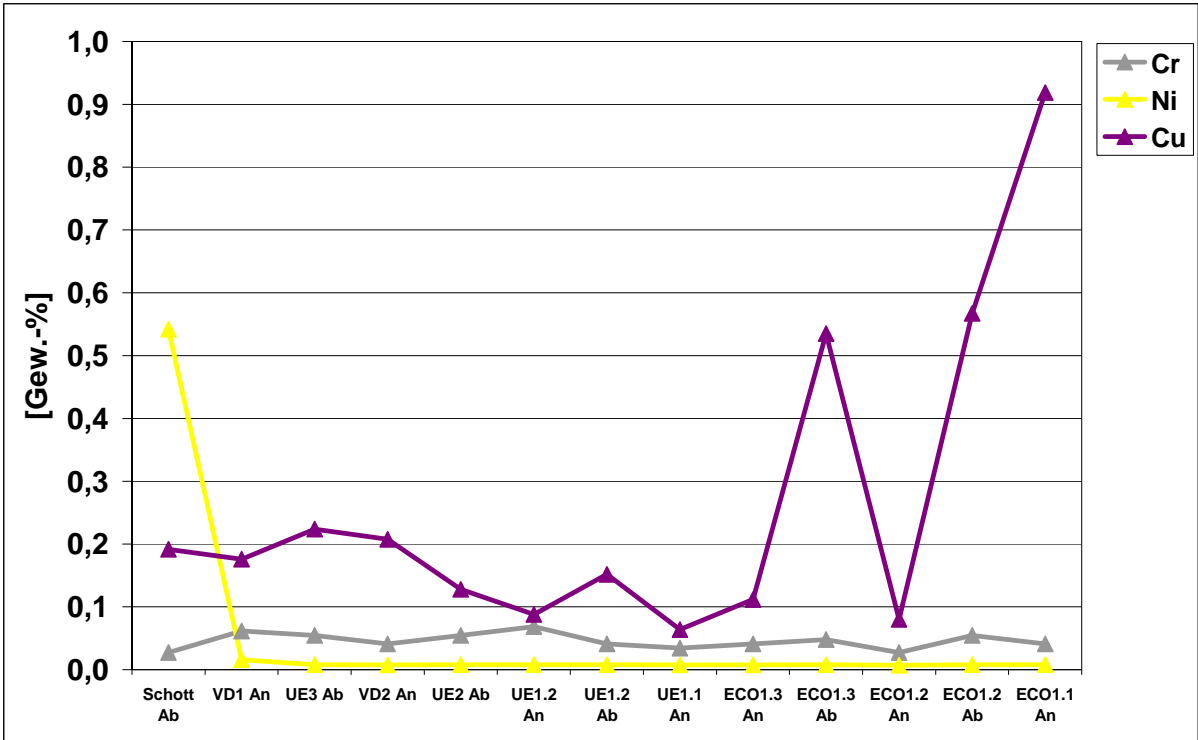


Abb. 119 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen der unteren Probenahmeebene und Economizer: TREA Leuna

## 5. Untersuchungsergebnisse aus Biomasseheizkraftwerken

### 5.1 Belagsbildung im Biomassekraftwerk Mannheim

Das Biomassekraftwerk Mannheim wurde im Jahr 2003 am Energiestandort Friesenheimer Insel in Betrieb genommen und ist spezialisiert auf die Verwertung von Alt- und Restholz, wobei Hölzer aller Altholzkatgorien zum Einsatz kommen (Abb. 120). Das Holz wird in einer eigenen Aufbereitungsanlage zu Holzschnitzeln für die Verbrennung aufbereitet. Das BMKW verbrennt pro Jahr ca. 130.000 Tonnen Altholz der Kategorien A I, A II, A III und A IV und erzeugt dabei 160.000 MWh Strom.



Abb. 120 MVV Umwelt: Biomassekraftwerk Mannheim

Das Biomassekraftwerk Mannheim besteht im Wesentlichen aus einer Holzaufbereitung, dem Kessel, einem Generator zur Stromerzeugung sowie der Abgasreinigung.

Die Holzschnitzel aus dem Brennstoffsilo werden in einen Vorlagebehälter gefördert und von dort aus mit Luft in den Brennraum geblasen. Auf dem Wanderrost verbrennen in der Wurf-Schwebefeuering kleinere Teile bereits in der Schwebefeuering. Größere Stücke fallen auf den Rost, wo sie ausbrennen. Im Kessel wird das Speisewasser zu Dampf erhitzt. So entstehen ca. 80 Tonnen Dampf pro Stunde mit einem Druck von 65 bar und einer Temperatur von 450 °C. Der Dampf treibt eine Kondensationsturbine an, die über einen Generator eine elektrische Leistung von 20 Megawatt erzeugt. Der aus der Turbine austretende Dampf wird in einem Luftkondensator kondensiert, wiederum als Speisewasser in den Kessel geleitet und dort erneut verdampft.

Die ausgebrannte Rostasche aus dem Feuerraum wird umweltgerecht als Baumaterial im Straßen- und Landschaftsbau eingesetzt.

Die beim Verbrennen entstehenden Abgase müssen von Staub, Stickoxiden (NO<sub>x</sub>), sauren Schadgasen (SO<sub>x</sub>, HCl), Dioxinen, Furanen und Schwermetallen gereinigt werden. Der Abbau der Stickoxide (NO<sub>x</sub>) erfolgt im Kessel durch das SNCR-Verfahren (selektive nicht katalytische Reduktion). Anschließend tritt das Abgas in zwei parallel geschaltete Zyklone ein und wird dort vorentstaubt. Dann werden die sauren Schadgase, Schwermetalle, Dioxine und Furane unter Zugabe von Kalkhydrat und Aktivkoks gebunden und gemeinsam mit dem restlichen Staub in einem Gewebefilter entfernt. Das gereinigte Abgas gelangt anschließend über einen 80 Meter hohen Stahlkamin in die Atmosphäre. Die anfallenden Reststoffe der Rauchgasreinigung werden im Bergbau als Versatzmaterial verwertet.

### 5.1.1 Probenahme

Die Probenahmepunkte der Beläge im Bereich der Überhitzer und Economizer im Abhitze-kessel des BMKW Mannheim gehen aus Abb. 121 hervor.

Die Beläge wurden auf der An- und Abströmseite der Wärmetauscher entlang des Rauchgasweges beprobt und sowohl mineralogisch-chemisch als auch zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch charakterisiert. Außerdem wurden die Stäube im Bereich der Einstiegsluken untersucht.

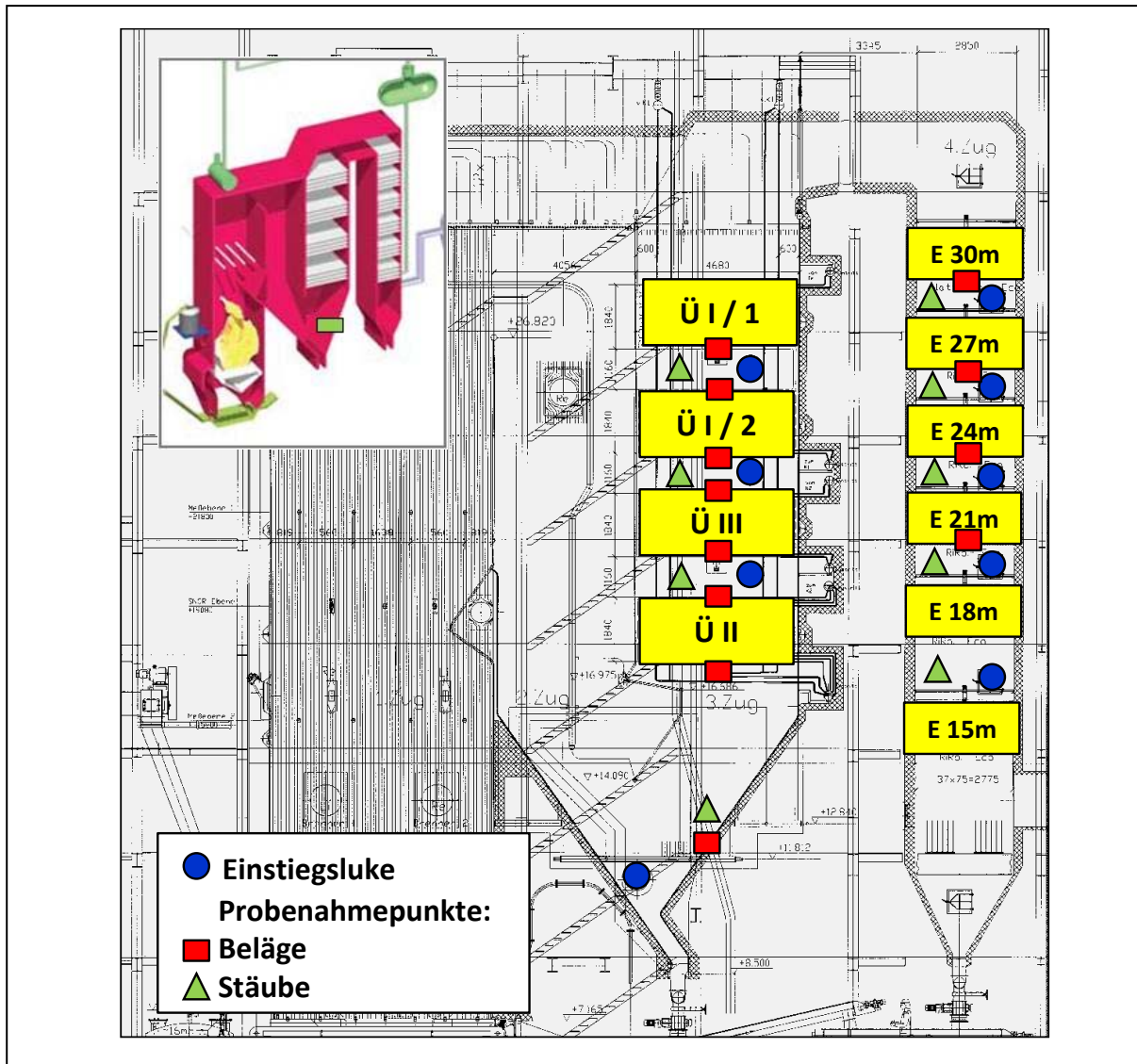


Abb. 121 Fließschema und Probenahmepunkte: BMKW Mannheim

## 5.1.2 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Im dritten Zug treten im Bereich der Anströmseiten des Überhitzers II dezimetergroße hammerharte mittel- bis dunkelbraune Beläge auf, die entlang der Rauchgasrichtung im Überhitzer I/2 in zentimetergroße Beläge übergehen, die schwer zu brechen sind. Im Bereich des Überhitzers I/1 tritt ein erster deutlicher Fazieswechsel auf. Ab hier werden nur noch dunkelbraune dünne splittrige Blättchen im Millimeterbereich angetroffen. Teilweise zeigen die Beläge aus dem Bereich der Überhitzer an der Rohrseite deutliche korrosive Erscheinungen. Die Belagsmächtigkeit auf den Abströmseiten der Überhitzer ist deutlich geringer und liegt nur noch im Zentimeter- bis Millimeterbereich (Abb. 122, 123).

Im vierten Zug treten im Bereich der Economizer nur noch dunkelbraune, staubförmige Beläge im Zentimeter- bis Millimeterbereich auf (Abb. 122).

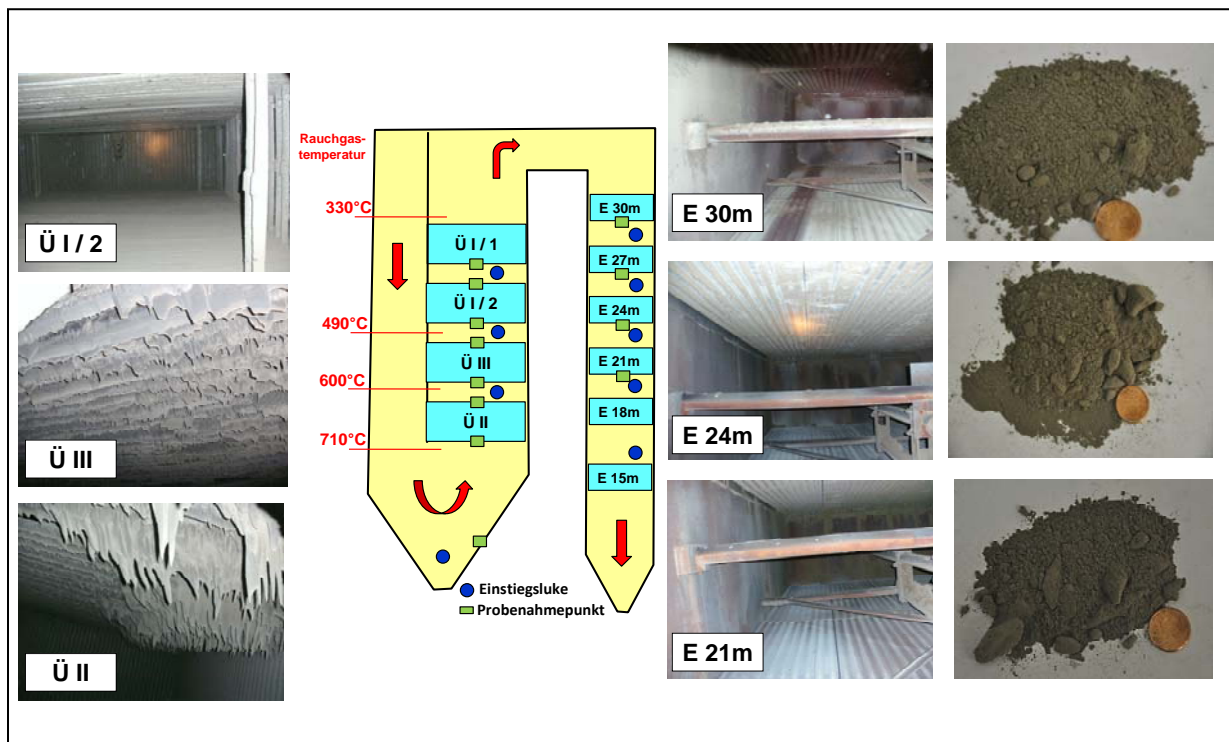


Abb. 122 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: BMKW Mannheim

## Anströmseite

## Abströmseite



Ü I / 2



Ü III



Ü II



**Rauchgasrichtung**

Abb. 123 Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Abströmseite der Überhitzerflächen: BMKW Mannheim

### 5.1.3 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge gehen aus Abb. 124 hervor, wobei die Mineralphasen im Wesentlichen aus den Gruppen der Sulfate, Chloride, Phosphate, Oxide, Silikate und Carbonate bestehen und im Mineralbestand in wechselnden Mengenverhältnissen auftreten.

Entlang der Rauchgasrichtung können drei Bereiche auskartiert werden, in denen deutlich unterschiedliche mineralogische Phasenzusammensetzungen festgestellt werden. Im ersten Bereich treten bei Rauchgastemperaturen zwischen 710°C - 490°C im Wesentlichen die Sulfate Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  auf, die für die Härte der Beläge maßgeblich verantwortlich sind. Daneben werden im Spurenbereich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KNaSO}_4$  festgestellt. Außerdem treten das Chlorid Halit ( $\text{NaCl}$ ) sowie als Relikte aus der Ofenschlacke das Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), verschiedene Silikate, wie Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), Åkermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) und Kalifeldspat ( $\text{KAISi}_3\text{O}_8$ ), die Oxide Quarz ( $\text{SiO}_2$ ),  $\text{MgO}$  und  $\text{CaO}$  sowie das Carbonat Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) auf.

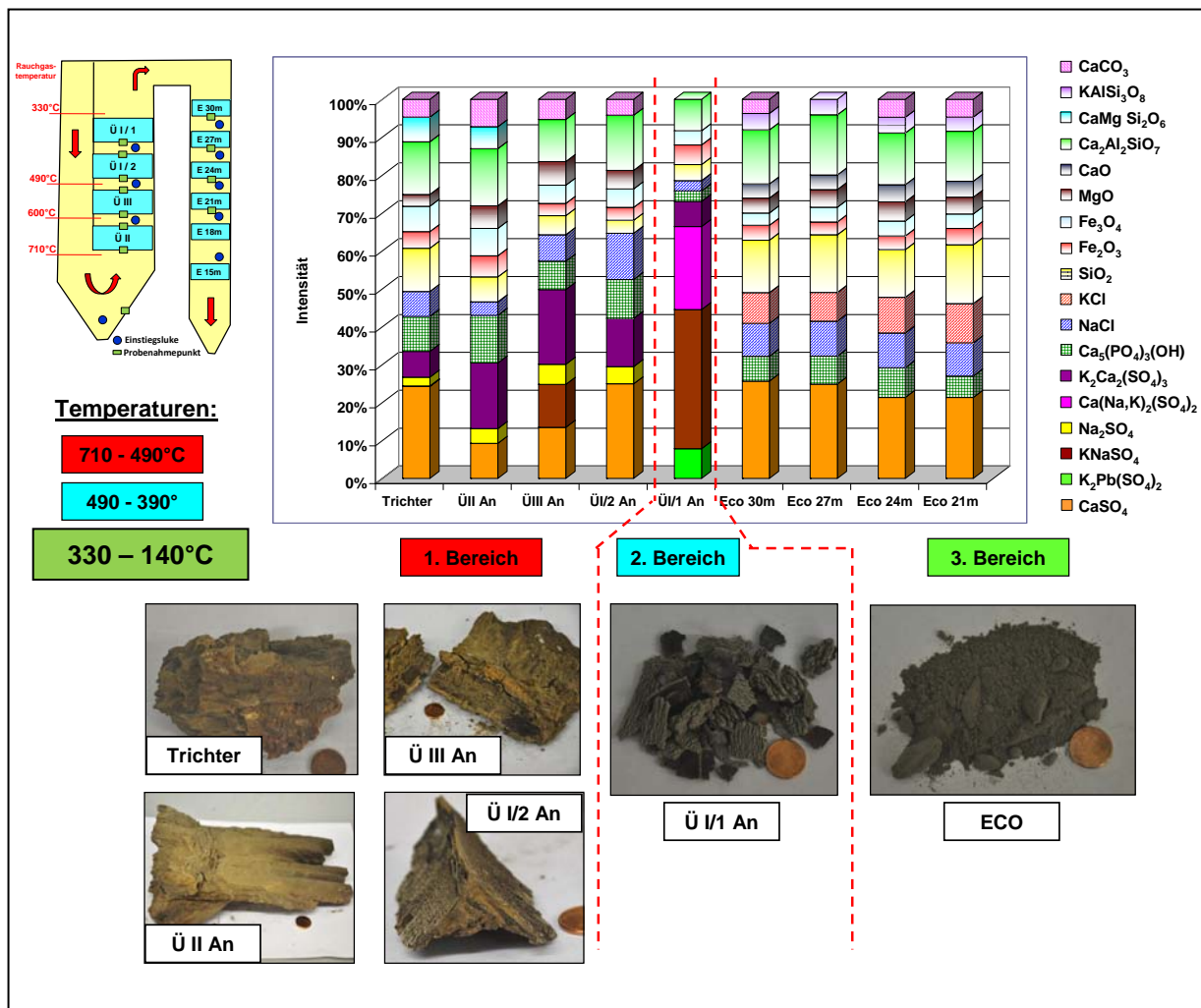


Abb. 124 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: BMKW Mannheim

Im zweiten Bereich am Ende des dritten Zuges bei Rauchgastemperaturen zwischen 490°C und 390°C bestehen die Beläge im Wesentlichen aus den Sulfaten  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_2(\text{SO}_4)_2$  sowie im Spurenbereich aus Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ). Silikate, Oxide, Chlorid und Phosphat sind nur in geringem Umfang am Aufbau der Beläge beteiligt.

Im dritten Bereich bei den Economizern im vierten Zug bei Rauchgastemperaturen von 330°C - 140°C (3. Bereich) setzen sich die staubförmigen Beläge etwa zu gleichen Teilen aus Sulfaten, Silikaten, Oxiden und Chloriden zusammen, wobei Phosphat und Carbonat nur in geringem Umfang auftreten.

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite ist in Abb. 125 getrennt dargestellt.

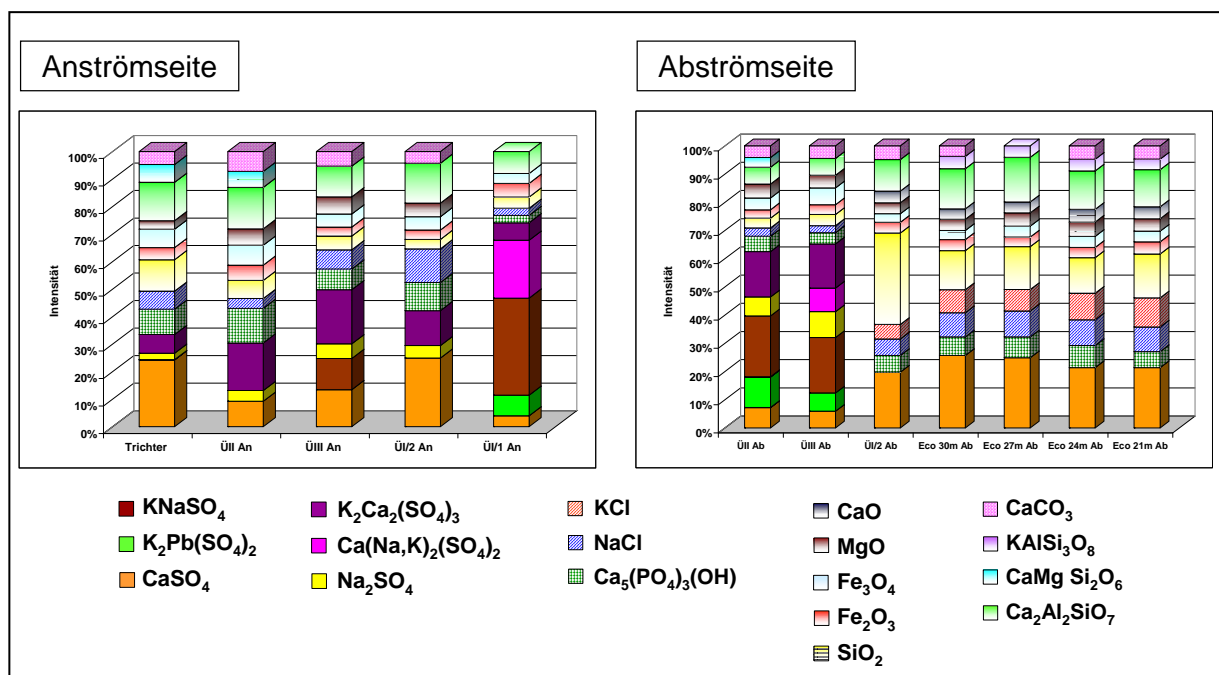


Abb. 125 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite: BMKW Mannheim

#### 5.1.4 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Da einzelne Beläge des BMKW Mannheim deutliche Änderungen in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild aufweisen und häufig Beläge, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind, auftreten, wurden einige Beläge zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht.

Der mineralogisch-stratigraphische Querschnitt durch den voluminösen Belag an der Anströmseite des Überhitzer II zeigt einen vergleichsweise homogenen Aufbau, bei dem nur ein geringer Anstieg des Chloridgehaltes (Halit, NaCl) an der Rohrseite zu erkennen ist (Abb. 126).

Im Bereich der Beläge auf der Anströmseite des Überhitzer III wird eine deutliche Änderung des mineralogischen Aufbaus festgestellt. An der Rohrseite sind kalium- und natriumreiche Sulfate wie  $\text{KNaSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{K},\text{Na})_2(\text{SO}_4)_2$  angereichert, während gleichzeitig das Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) abnimmt. Auch hier ist die Konzentration an Chloriden, Silikaten, Oxiden sowie an Phosphat und Carbonat im gesamten Belag nahezu identisch (Abb. 127).



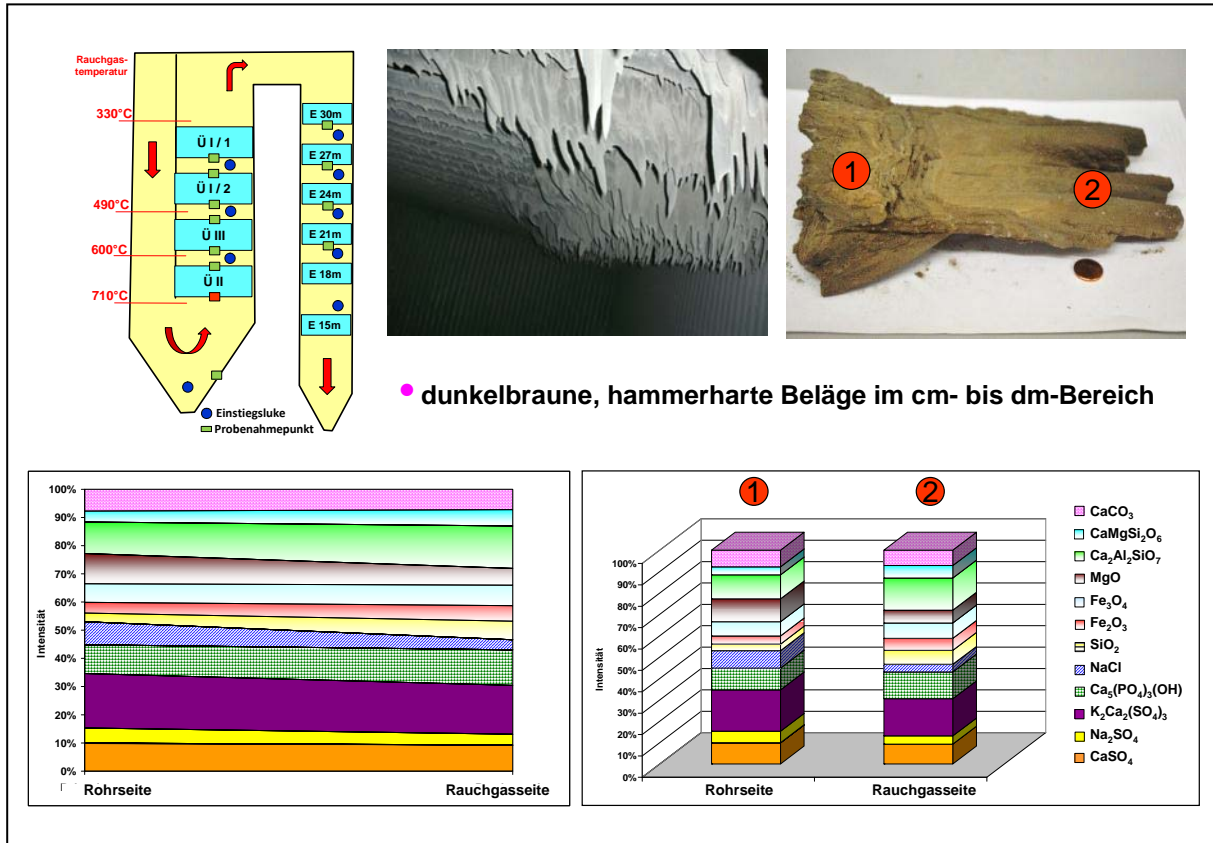


Abb. 126 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer II Anströmseite: BMKW Mannheim

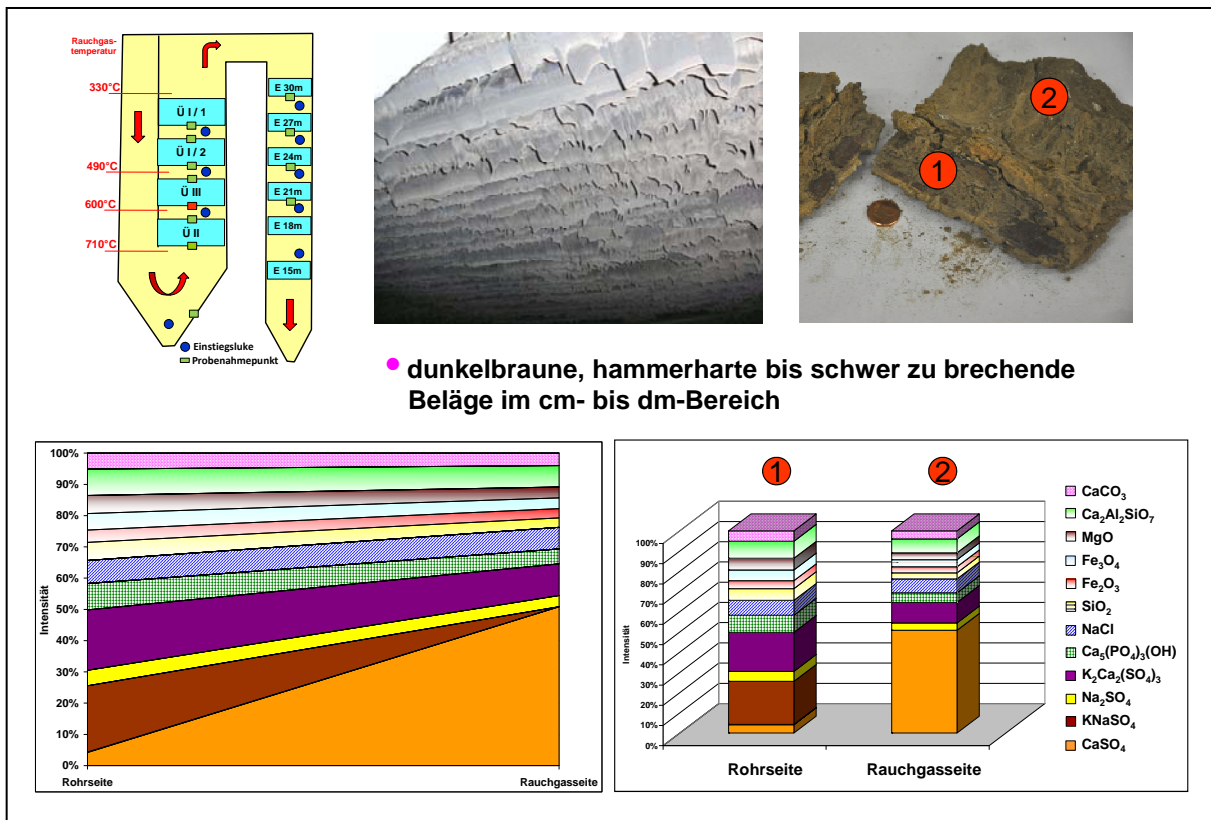


Abb. 127 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer III Anströmseite: BMKW Mannheim

Auch der Belag an der Anströmseite des Überhitzers I/2 zeigt an der Rohrseite eine deutliche Anreicherung kalium- und natriumreicher Sulfate ( $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{K,Na})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), während der Anhydritgehalt ( $\text{CaSO}_4$ ) entsprechend abnimmt. Das Sulfat  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , das erfahrungsgemäß maßgeblich den Härtegrad eines Belages bestimmt, ist an der Rohrseite nur in sehr geringem Umfang angereichert. Mit Ausnahme des Silikates Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) verbleiben die sonstigen Phasenbestandteile auf einem vergleichbaren Niveau (Abb. 128).

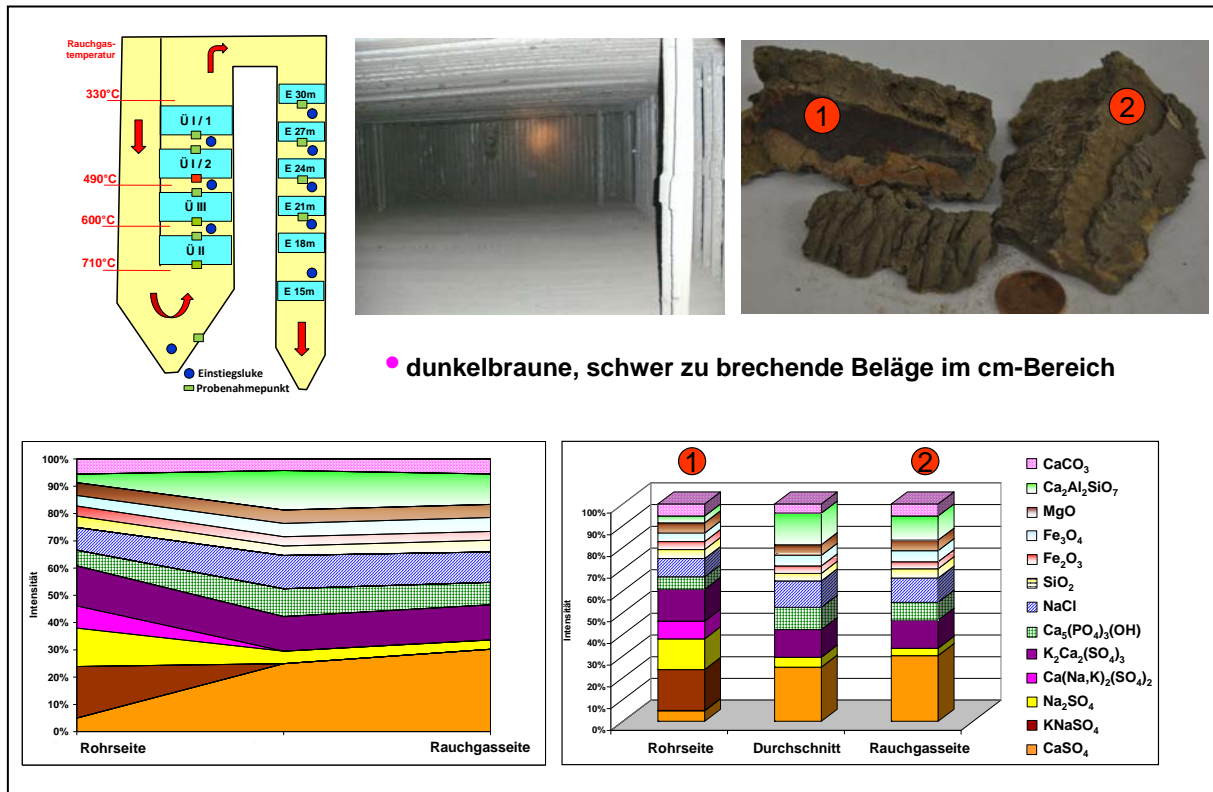


Abb. 128 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer I/2 Anströmseite: BMKW Mannheim

### 5.1.5 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube

Im Bereich der Einstiegsluken des dritten und vierten Zuges des Abhitzekessels wurden lose Stäube beprobt, die, mit Ausnahme der Stäube im Trichter, in erster Linie aus Oxiden sowie in geringerem Umfang aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), dem Calciumphosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), Chloriden, Silikaten und aus Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) zusammengesetzt sind, die ebenfalls in der Feinfraktion der Ofenschlacken auftreten und somit den partikulären Anteilen entsprechen, die mit den Rauchgasen an die Wärmetauscher angeliefert werden. Im Bereich des Trichters treten noch zusätzlich in geringem Umfang Sulfatphasen auf, die auch in den Belägen nachgewiesen wurden (Abb. 129, 130).

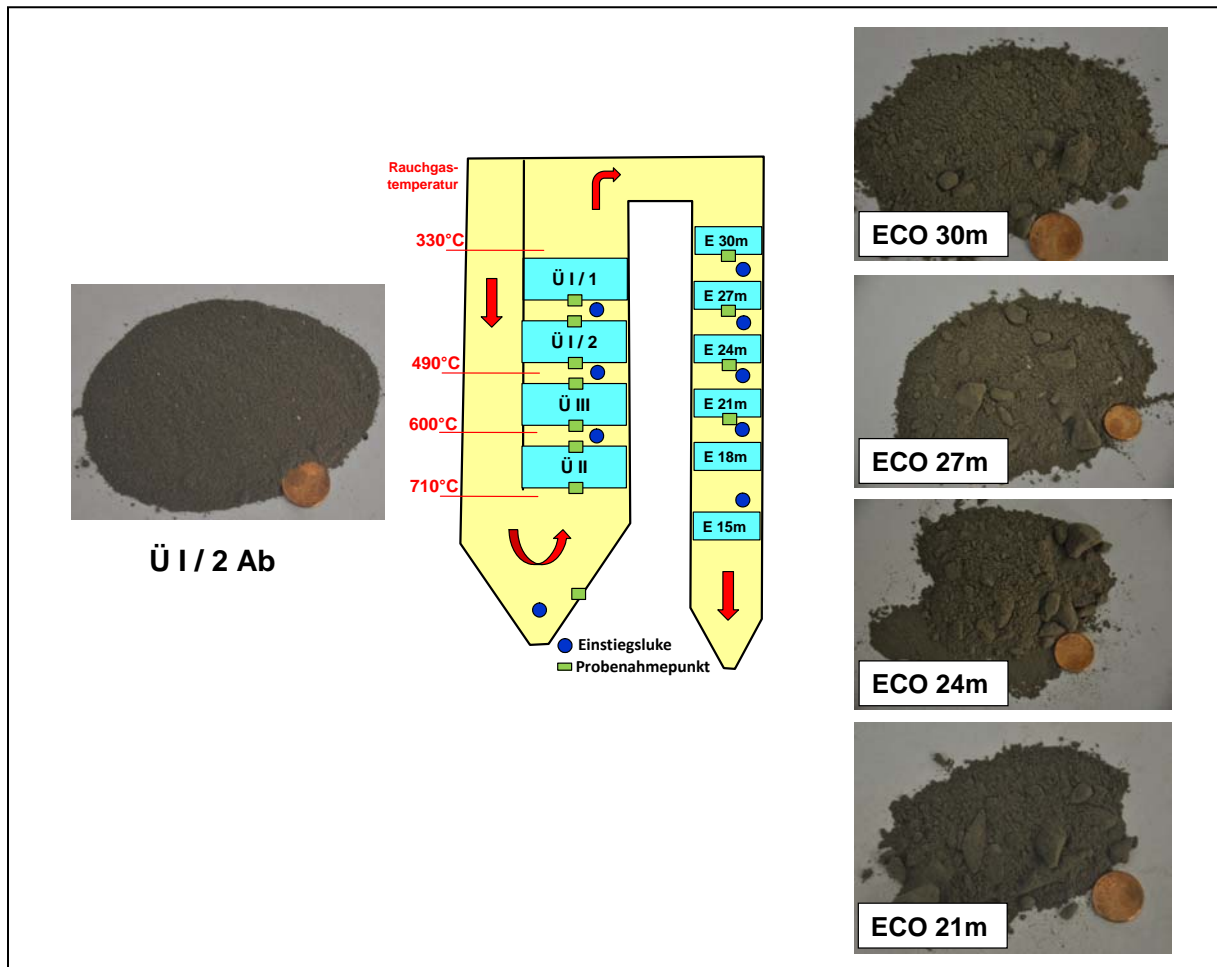


Abb. 129 Makroskopisches Erscheinungsbild der Stäube auf den Luken: BMKW Mannheim

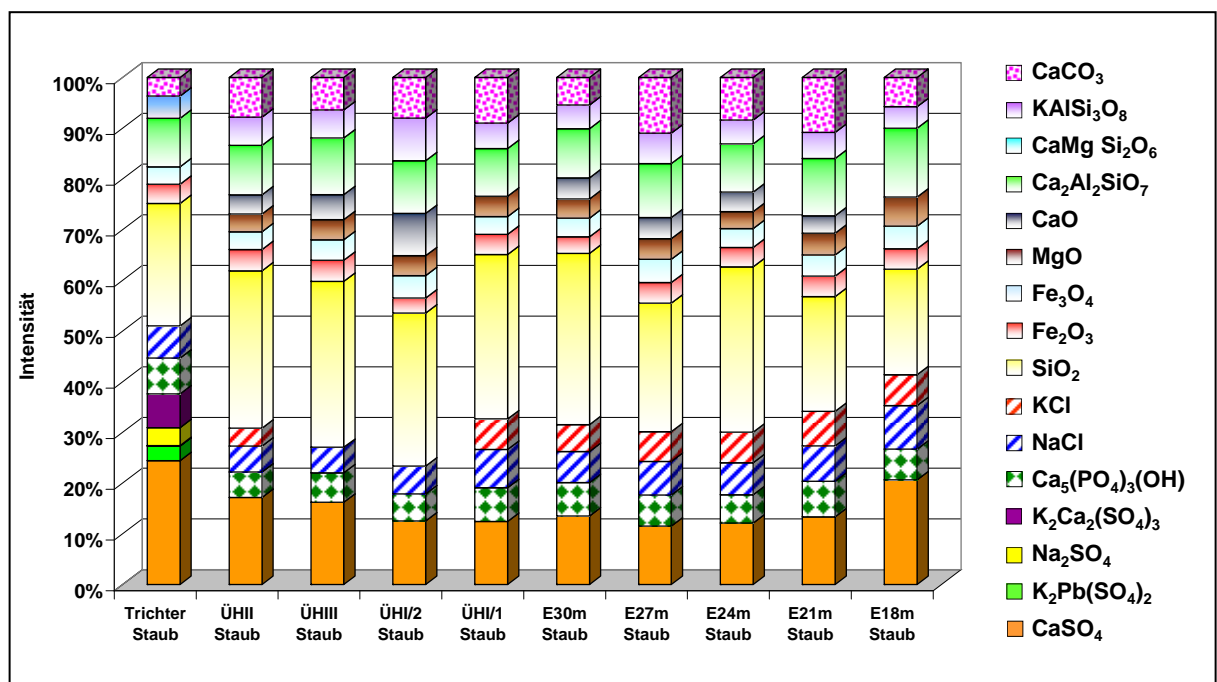


Abb. 130 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube auf den Luken: BMKW Mannheim

### 5.1.6 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge aus dem BMKW Mannheim und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im BMKW bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 710°C (Überhitzer II) bis ca. 410°C (Überhitzer I/1) ab. Die dazugehörigen Sulfat- und Chloridphasen sowie Phosphat-, Oxid-, Silikat- und Carbonatphasen in den Belägen gehen aus Abb. 131 hervor.

Im Temperaturbereich von 710°C-600°C dominiert in den Belägen die Sulfatphase  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ . Daneben tritt in geringerem Umfang Anhydrit ( $CaSO_4$ ) auf. Ab einer Rauchgastemperatur von 600°C nehmen die  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ -Gehalte deutlich ab während die Anhydritgehalte ( $CaSO_4$ ) zunehmen und ab einer Temperatur von 490°C ebenfalls stark zurückgehen. Ab diesem Temperaturbereich kommt es zu einem verstärkten Auftreten von natrium- und kaliumreichen Sulfaten, wie  $KNaSO_4$ ,  $Ca(K,Na)_2(SO_4)_2$  sowie  $K_2Pb(SO_4)_2$ .

Die Phosphate, Silikate und Oxide liegen über dem gesamten Temperaturbereich auf einem vergleichbaren Niveau, während das Calciumcarbonat Calcit ( $CaCO_3$ ) bei niedrigeren Temperaturen nur noch in geringem Umfang angetroffen wird. Die Chloride treten ebenfalls über dem gesamten Temperaturbereich auf, wobei eine deutliche Anreicherung bei einer Rauchgastemperatur von 490°C festgestellt wird. Dies geht auf den Einbau von Halitpartikeln ( $NaCl$ ) aus dem Rauchgas in voluminöse Beläge zurück, die anschließend im 3. Zug bei niedrigeren Rauchgastemperaturen nicht mehr gebildet werden.

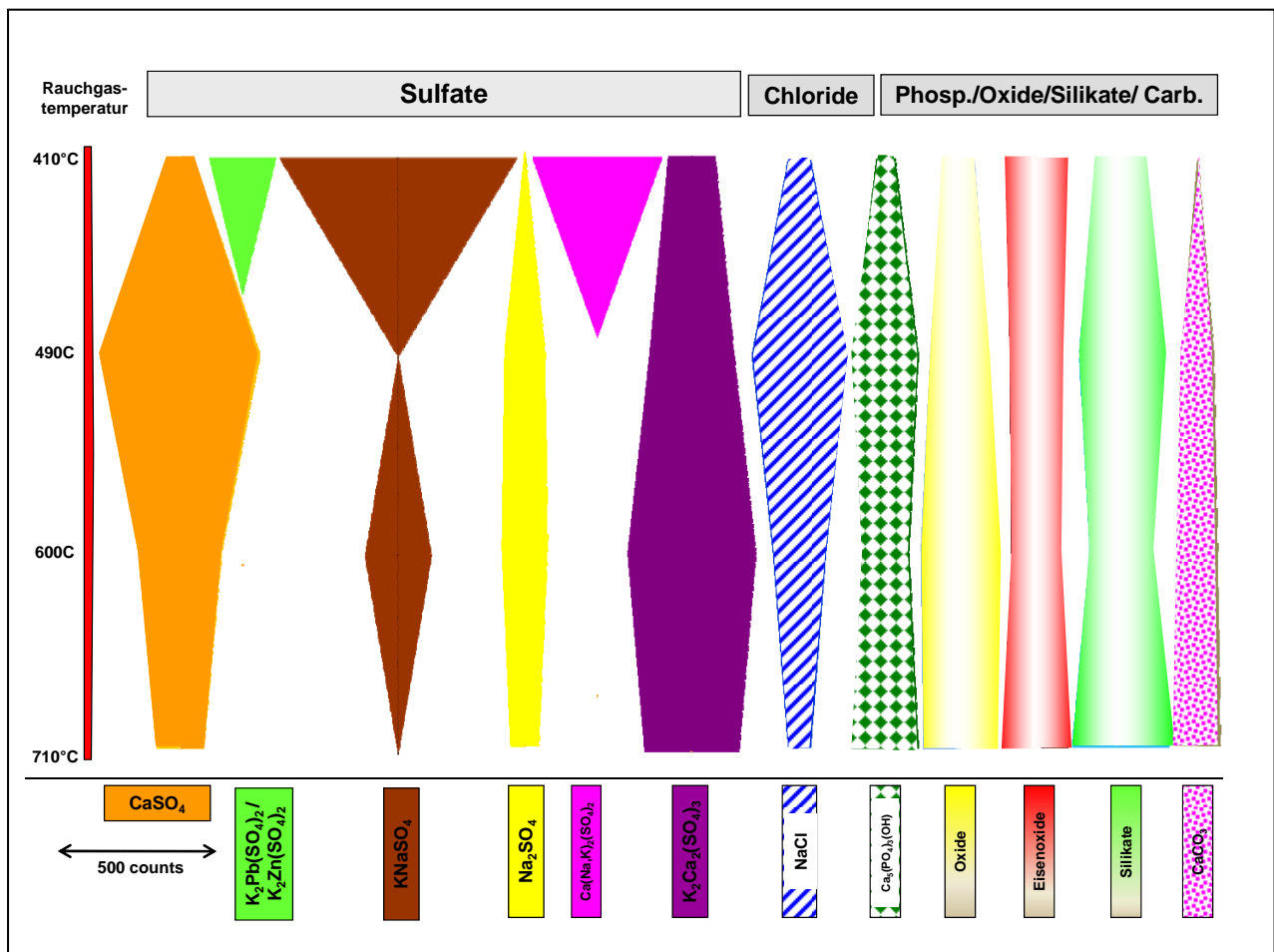


Abb. 131 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: BMKW Mannheim

### 5.1.7 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge aus dem 3. und 4. Zug des Abhitzekeessels gehen aus den Abb. 132 bis 134 hervor.

Die **Natrium- und Kaliumkonzentrationen** verlaufen in den Belägen des BMKW annähernd parallel, wobei im Bereich der Überhitzer Natriumgehalte von ca. 14 bis 16% und Kaliumgehalte zwischen 4 und 9% auftreten. Im Bereich der Economizer zeigen sich annähernd gleiche Konzentrationen von ca. 3%. Eine Ausnahme stellt die Probe aus dem Bereich ÜI/2 Abströmseite dar, wo sehr niedrige Natrium- und Kaliumgehalte von 3% gemessen werden. Während die höheren Natrium- und Kaliumgehalte im Bereich der Überhitzer auf das Auftreten von natrium- und kaliumreichen Sulfaten und Chloriden zurückgeführt werden können, resultieren die niedrigeren Werte im Bereich der Economizer nahezu ausschließlich auf der Anwesenheit der Chloride Halit (NaCl) und Sylvin (KCl) (Abb. 132).

Die **Calciumgehalte** liegen zwischen 3% und 19% und können gut mit der mineralogischen Phasenanalyse korreliert werden, insbesondere mit dem Auftreten des Calciumsulfates Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) (Abb. 132).

**Chlor** wird im vorderen Rauchgasweg in geringen Mengen in Form von Chloriden z.T. partikulär angeweht. Am Ende des Kessels nimmt die Chlorkonzentration auf Grund von Kondensation von Chloriden im kälteren Kesselbereich zu. Die Chloridkonzentrationen liegen zwischen 0,06% und ca. 1% in den Belägen der Überhitzer und bei nahezu 3% in den Belägen der Economizer (Abb. 132).

Die **Schwefelwerte** liegen mit einer Ausnahme zwischen 11 % und 16% in den Belägen aus dem Bereich der Überhitzer und bei ca. 5% in den Belägen der Economizer und können dem jeweiligen Auftreten der Sulfate zugeordnet werden (Abb. 132).

Der **Phosphorgehalt** liegt in allen Proben unter 0,8% und steigt im hinteren Kesselbereich geringfügig an (Abb. 132).

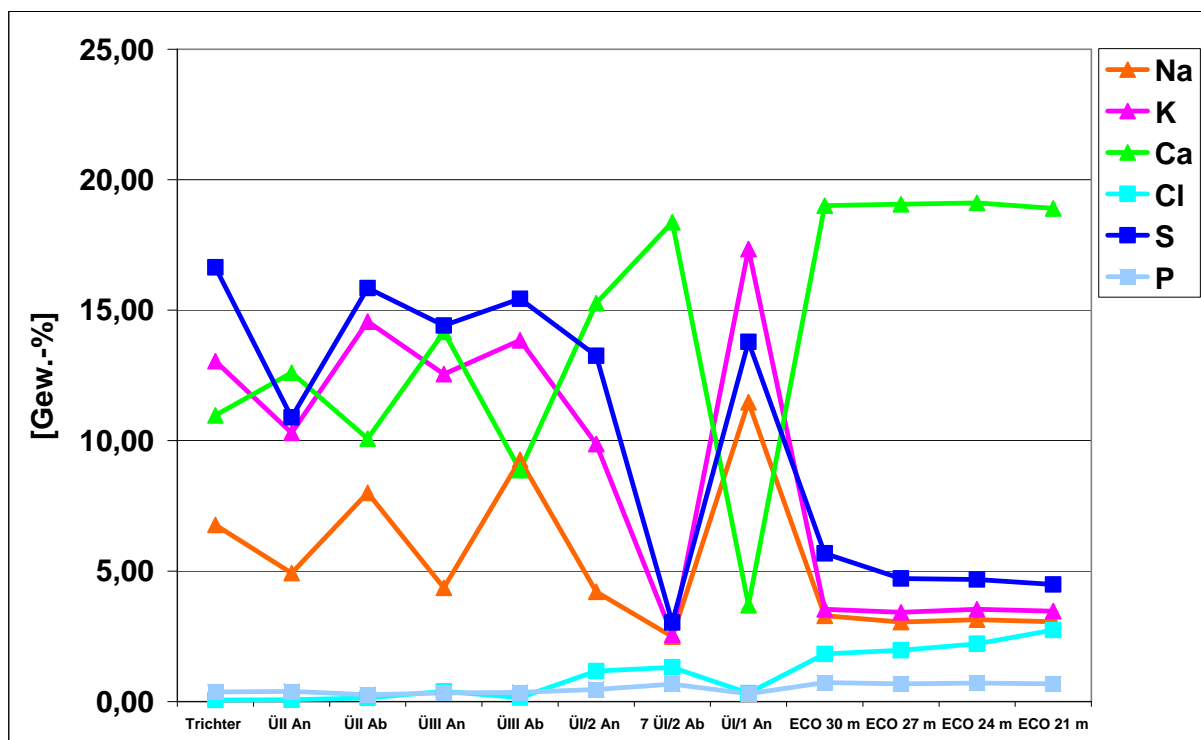


Abb. 132 Hauptelementverteilung in den Belägen: BMKW Mannheim

Die **Eisen**konzentrationen liegen zwischen 1% und 4% steigen tendenziell im Bereich der Economizer leicht an, was vermutlich an der Anwesenheit von Partikeln aus der korrosiven Schutzschicht liegt (Abb. 133). Die deutlich niedrigeren Eisengehalte in den Belägen aus dem Bereich der Überhitzer sind aufbereitungstechnisch bedingt, da die beobachteten dickeren Korrosionsschichten nicht analysiert wurden.

Die **Zink**gehalte schwanken nur gering und liegen zwischen 1% und nahezu 2%. Die mineralogischen Untersuchungen haben keinen Hinweis auf reine zinkhaltige Sulfate ergeben. Es ist daher anzunehmen, dass Zink in Kalium-, Natrium-, und Blei-Sulfate in geringen Mengen eingebaut ist (Abb. 133).

Die **Bleige**halte zeigen größere Schwankungen und liegen zwischen 0,1% und 2,7% mit Ausnahme des Belages ÜI/1, in dem ca. 6,5% erreicht werden und eine deutliche Korrelation zu dem gemessenen Gehalt an Kalium-Blei-Sulfat zu erkennen ist (Abb. 133).

Die **Chrom,- Nickel- und Kupfer**werte sind sehr gering und liegen alle unter 0,1% mit Ausnahme der Chrom- und Kupferwerte im Belag ÜI/1. Hier werden erhöhte Chrom- und Kupferwerte angetroffen (Chrom: 0,34%, Kupfer: 0,14%) (Abb. 134).

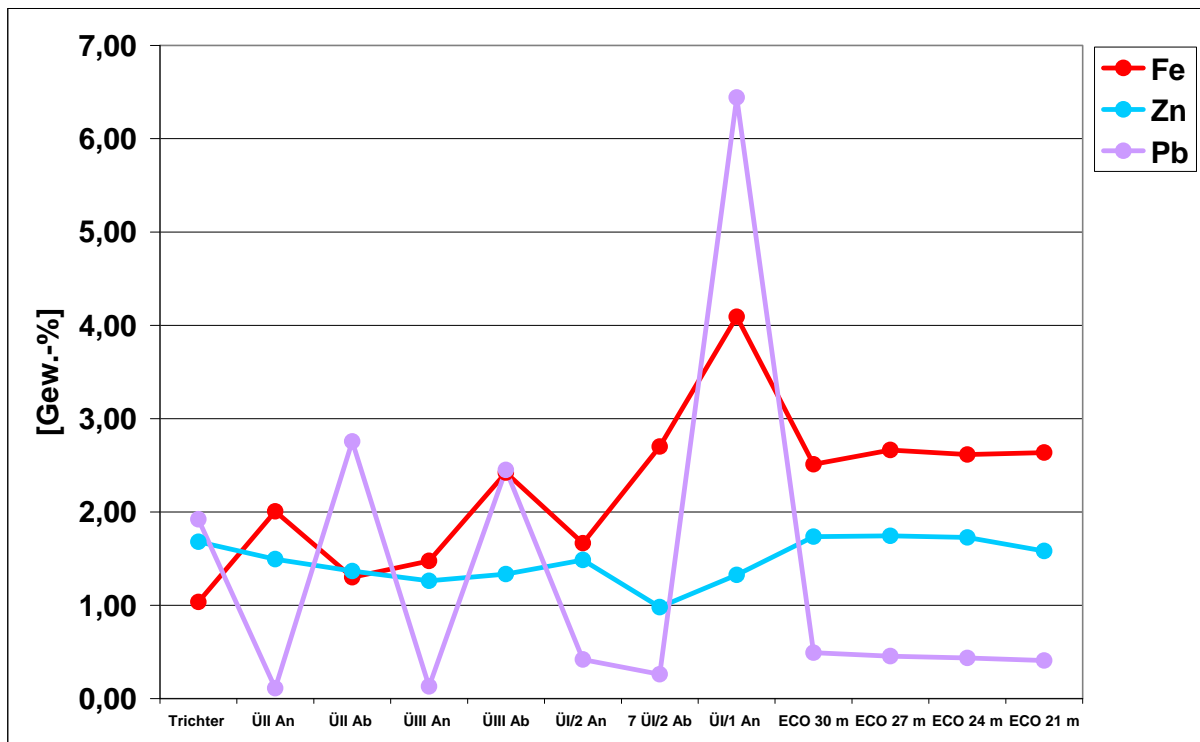


Abb. 133 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: BMKW Mannheim

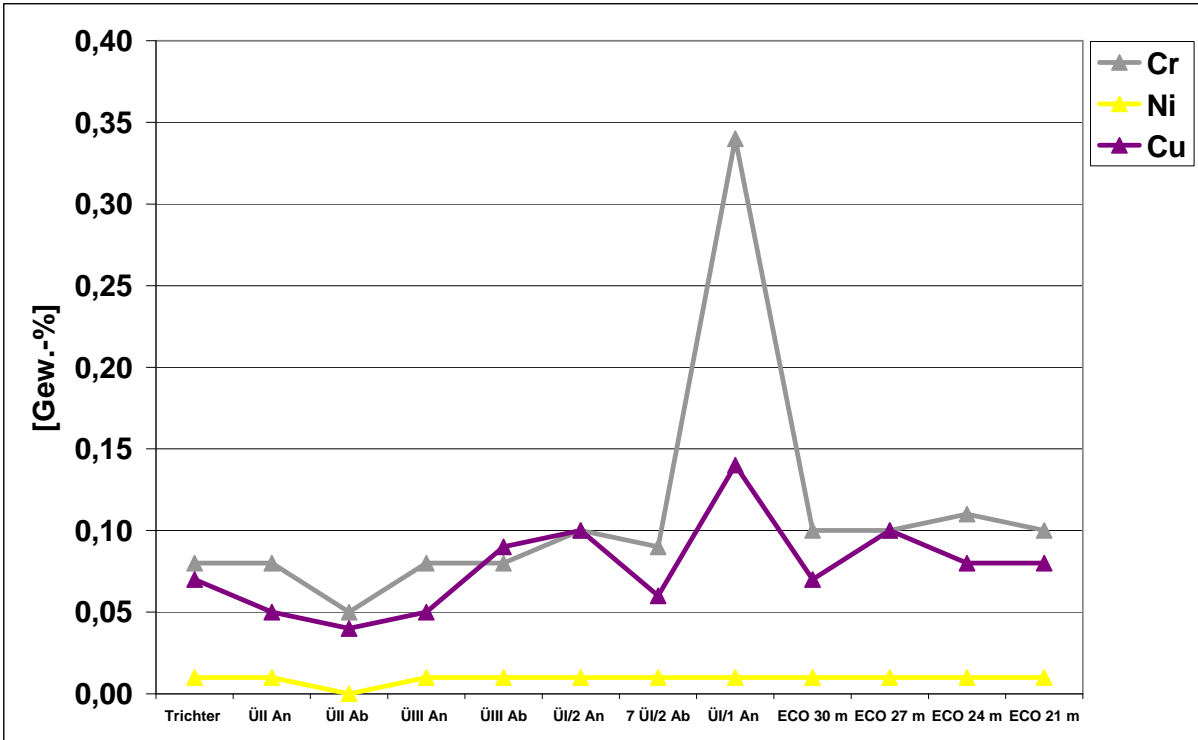


Abb. 134 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: BMKW Mannheim

## 5.2 Belagsbildung in einem Bio- und Holzkraftwerk

Das untersuchte Bio- und Holzkraftwerk ist ein Heizkraftwerk zur energetischen Verwertung von Holz und Holzwerkstoffen. Neben der Erzeugung von Heiz- und Prozessdampf wird ein Teil der erzeugten Wärme in einer Entnahme-Kondensationsturbine verstromt.

Das Bio- und Holzkraftwerk hat einen Durchsatz von bis zu ca. 8.000kg/h. Die Feuerungs-wärmeleistung der Anlage liegt bei 26,84MW mit einer Dampfleistung von 29,1t/h. Die Energiefreisetzung erfolgt in einem stehenden gerüstlosen 3 ½-Zug-Kessel. Die Energienutzung des regenerativen Energieträgers Holz besteht in der Erzeugung von Elektroenergie in zwei Turbinen. Der Heizwert beträgt 13.833kJ/kg. Die installierte Generatorleistung beträgt insgesamt 6,5MW.

Der gemessene Kesselwirkungsgrad beträgt 80%, durch den Einbau eines zusätzlichen Wärmetauschers im Abgas zur Speisewasservorwärmung wurde ein erweiterter Kesselwirkungsgrad von 89,3% erreicht. Die Anlage wird mit einer Kessellast von 98-100% betrieben (100% Kessellast = 29,1t/h Frischdampf).

Der „klassische“ Brennstoff Holz zeigt folgende durchschnittliche Elementzusammensetzung:

Kohlenstoff:	49,0 Gew.-%	Wasserstoff:	6,3 Gew.-%
Sauerstoff:	44,2 Gew.-%	Stickstoff:	0,2 Gew.-%
Chlor:	< 0,001 Gew.-%	Asche:	0,5 Gew.-%

Bei der thermischen Verwertung von Altholz können zusätzlich Verunreinigungen durch Lacke, Farben, Beschichtungen und Holzschutzmittel hinzukommen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Stickstoff (Spanplatten) und in geringen Mengen um Chlor und Schwermetalle (Holzschutzmittel).

### 5.2.1 Probenahme

Die Probenahmepunkte der Beläge im Bereich der Überhitzer und Economizer im Kessel des Bio- und Holzkraftwerkes sind in Abb. 135 dargestellt.

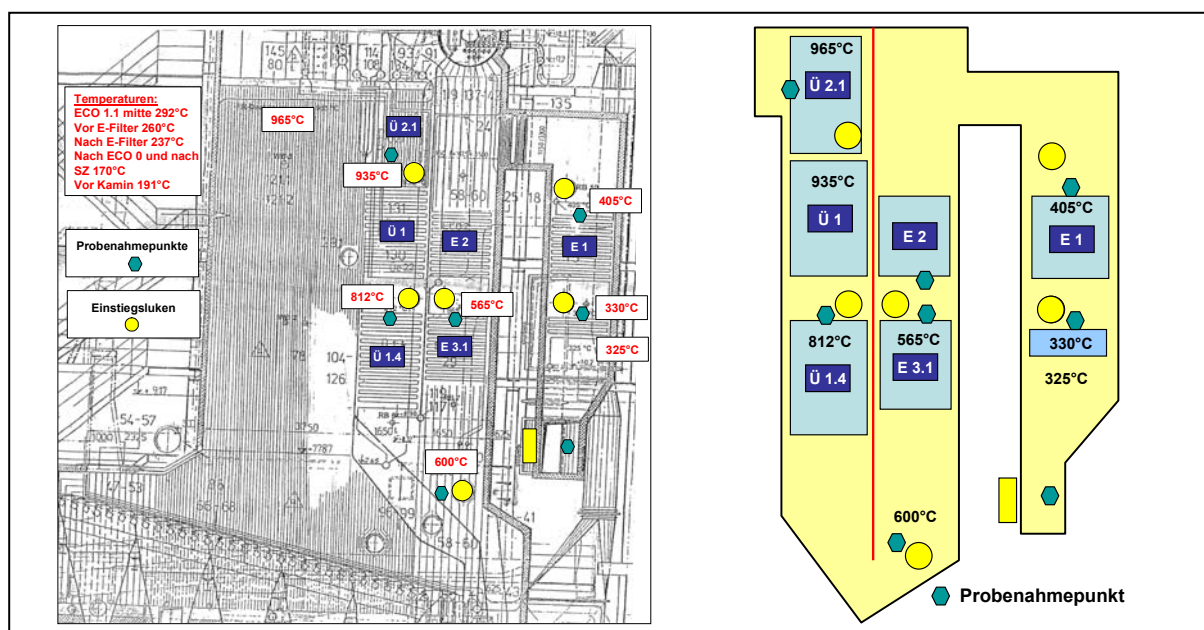


Abb. 135 Fließschema und Probenahmepunkte: Bio- und Holzkraftwerk



Die verschiedenen Proben wurden jeweils mineralogisch und chemisch charakterisiert, wobei Schichtungen oder optisch erkennbare Inhomogenitäten in den einzelnen Belagsproben getrennt analysiert wurden.

## 5.2.2 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Die makroskopische Ausbildung der Beläge ändert sich entlang der Rauchgasrichtung sehr deutlich. Zu Beginn des Rauchgasweges im Bereich des Überhitzers 2 treten kompakte Beläge auf, die sehr hart sind (meißelhart). Die Beläge zeigen hier eine konzentrische Zonierung, wobei die einzelnen Körner innig miteinander verwachsen bzw. teilweise nicht mehr erkennbar sind. Die makroskopische Ausbildung erinnert in diesem Bereich an zonierte metamorphe Gesteine (Abb. 136, 137).

Ab dem Überhitzer 1.4 treten in den Belägen zunächst einzelne Schichten auf und zeigen im Bereich des ECO 1 eine Feinschichtung im Zehntelmillimeterbereich. Die Beläge können in diesen Bereichen mit der Hand gebrochen oder teilweise auch nur mit einem Hammer zerkleinert werden. Der Härtegrad der Beläge des Überhitzers 1 wird jedoch nicht erreicht. Die sehr deutlichen Unterschiede in der makroskopischen Ausbildung der Beläge spiegeln sich somit auch in unterschiedlichen Härtegraden wider (Abb. 136, 137).

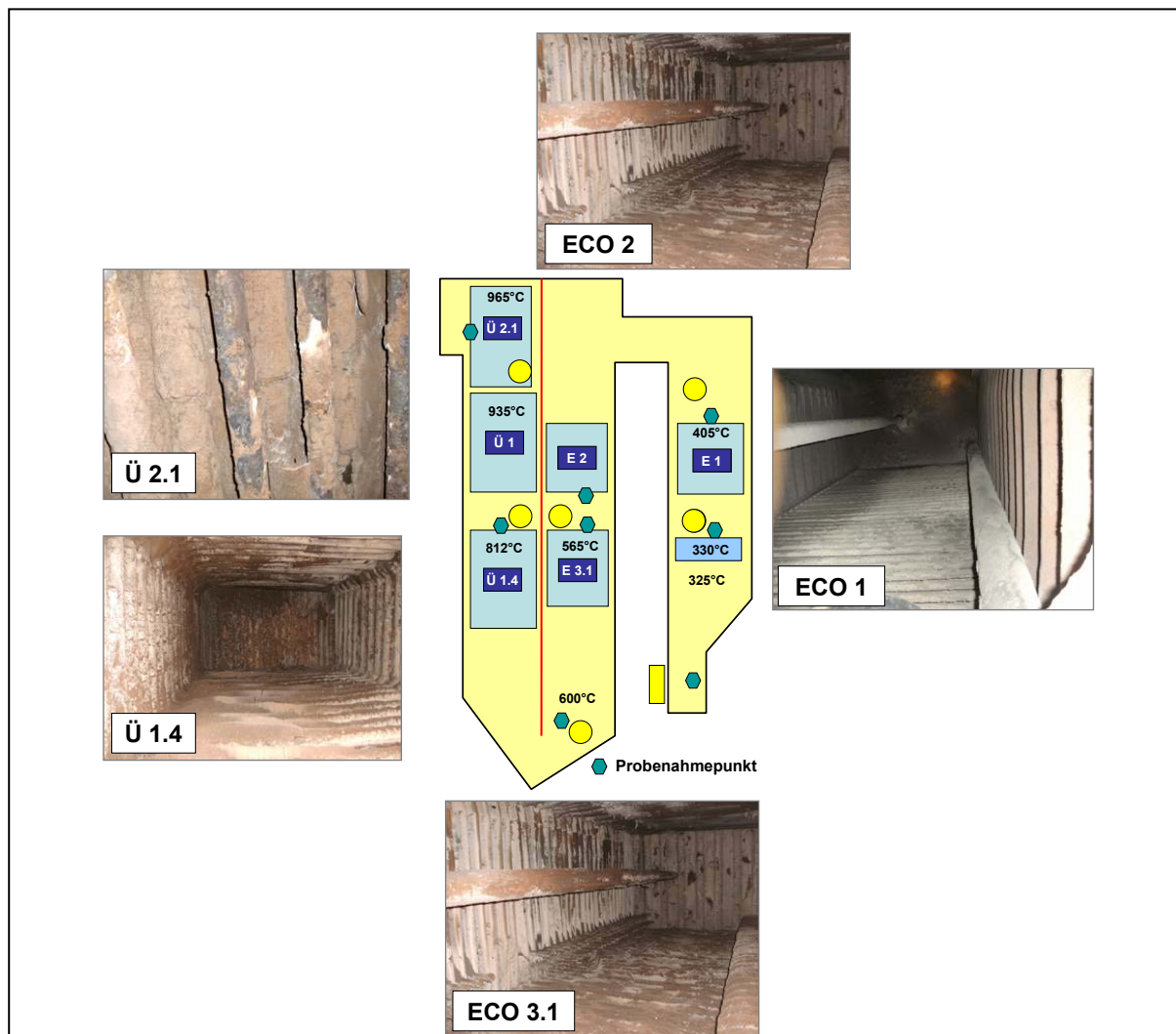


Abb. 136 Makroskopischer Aufbau der Beläge: Bio- und Holzkraftwerk



Abb. 137 Makroskopischer Aufbau der Beläge: Bio- und Holzkraftwerk

### 5.2.3 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die verschiedenen Beläge bestehen hauptsächlich aus Mineralphasen aus den Gruppen der Silikate, Oxide, Carbonate, Chloride und Sulfate. Das Mineralspektrum ändert sich entlang des Rauchgasweges nur geringfügig, jedoch treten die einzelnen Mineralphasen in den Belägen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auf, wobei die Silikate Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) und Kalifeldspat ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), die Oxide Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sowie die Sulfatphasen Anhydrit  $\text{CaSO}_4$ , Palmierit  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ , der auch verstärkt Zink in seine Gitterstruktur mit einbauen kann,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , Aphtitalit  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  angetroffen werden (Abb. 138).

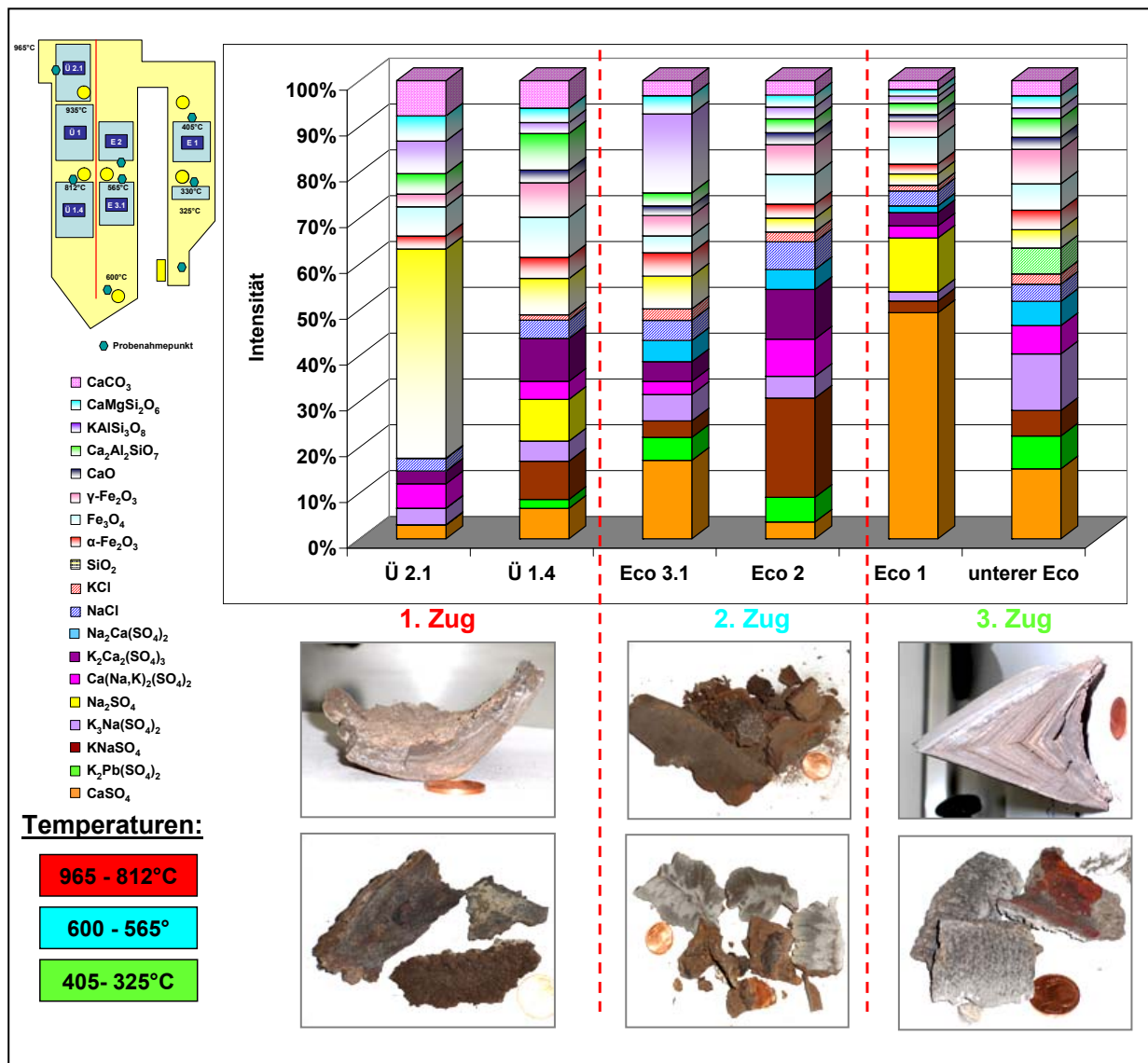


Abb. 138 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge zusammen mit den Rauchgastemperaturen: Bio- und Holzkraftwerk

Im weiteren Verlauf des Rauchgasweges nimmt der Silikat- und Oxidanteil in den Belägen ab, während der Sulfat- und Chloridanteil entsprechend zunimmt. Die Abnahme der Silikat- und Oxidphasen äußert sich auch im makroskopischen Erscheinungsbild der Beläge, die entlang der Rauchgasrichtung nur wenig hart und teilweise geschichtet ausgebildet sind. Dies wird insbesondere in den fein geschichteten Belägen im Bereich des ECO 1 deutlich.

Zu Beginn des Rauchgasweges treten bei Rauchgastemperaturen von ca. 965°C bis 935°C an den vertikalen Rohren an der Wand massive weißharte Beläge auf, die eine deutliche Zonierung aufweisen. Die einzelnen Körner sind intensiv verwachsen oder miteinander verschmolzen. Die Beläge setzen sich in diesem Bereich im Wesentlichen aus Oxiden und Silikaten zusammen, wobei das Oxid Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) die Hauptphase darstellt. Die große Belagshärte resultiert aus der Kompaktheit der Beläge, die auf die oxidisch-silikatische Bindungsform der Körner zurückgeht, die bei den hohen Rauchgastemperaturen in diesem Bereich gebildet werden. Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite geht aus Abb. 139 hervor.

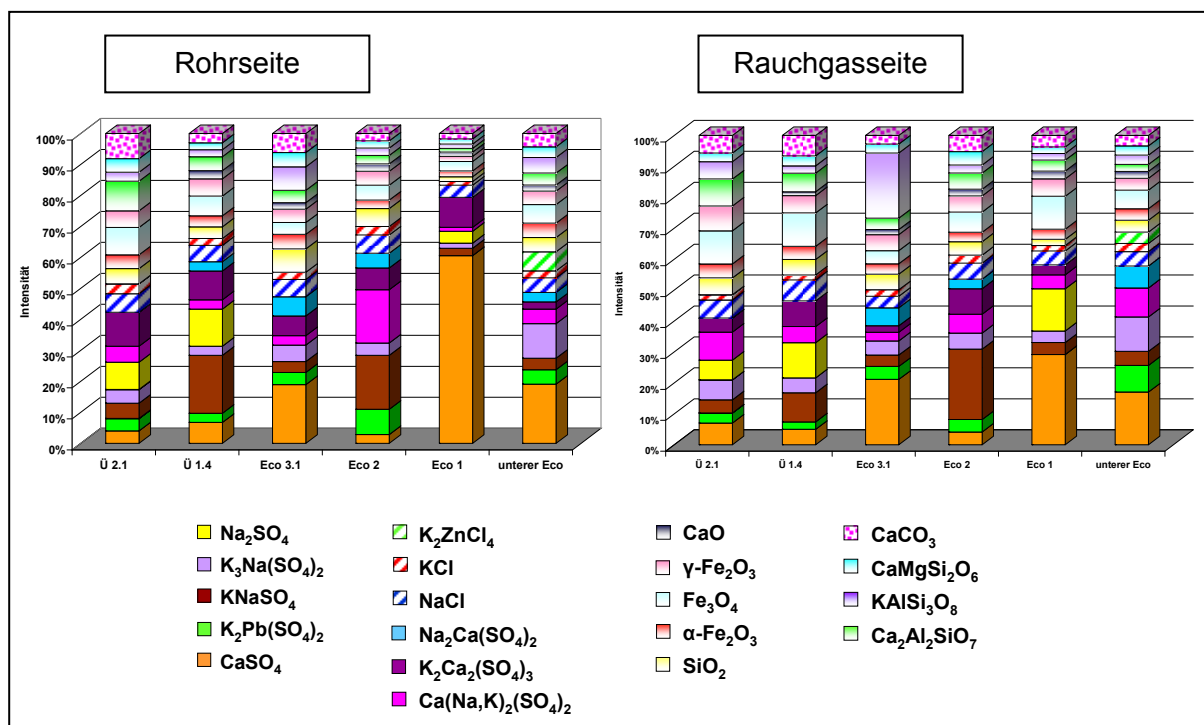


Abb. 139 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: Bio- und Holzkraftwerk

Im unteren Economizerpaket wurde ein Staub analysiert, der im Bereich der Einstiegs Luke angereichert war. Dieser setzt sich aus Silikaten, Oxiden, Carbonat, dem Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) sowie aus Chloriden zusammen. Auffallend ist hier der hohe Anteil an Eisenmineralen. Sulfatphasen, wie z.B. Palmierit  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , Aphtitalit  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ , wie sie in den untersuchten Belägen auftreten, können in der Staubprobe nicht nachgewiesen werden (Abb. 140).

Zusätzlich zu den Belägen aus dem Bereich der Wärmetauscher wurden Beläge aus dem Bereich des Elektrofilters beprobt. Während in den Staubproben nur Mineralphasen aus dem Rauchgasstrom detektiert wurden, werden in den Belägen des Elektrofilters ebenfalls die bereits oben erwähnten Sulfatphasen festgestellt (Abb. 140).

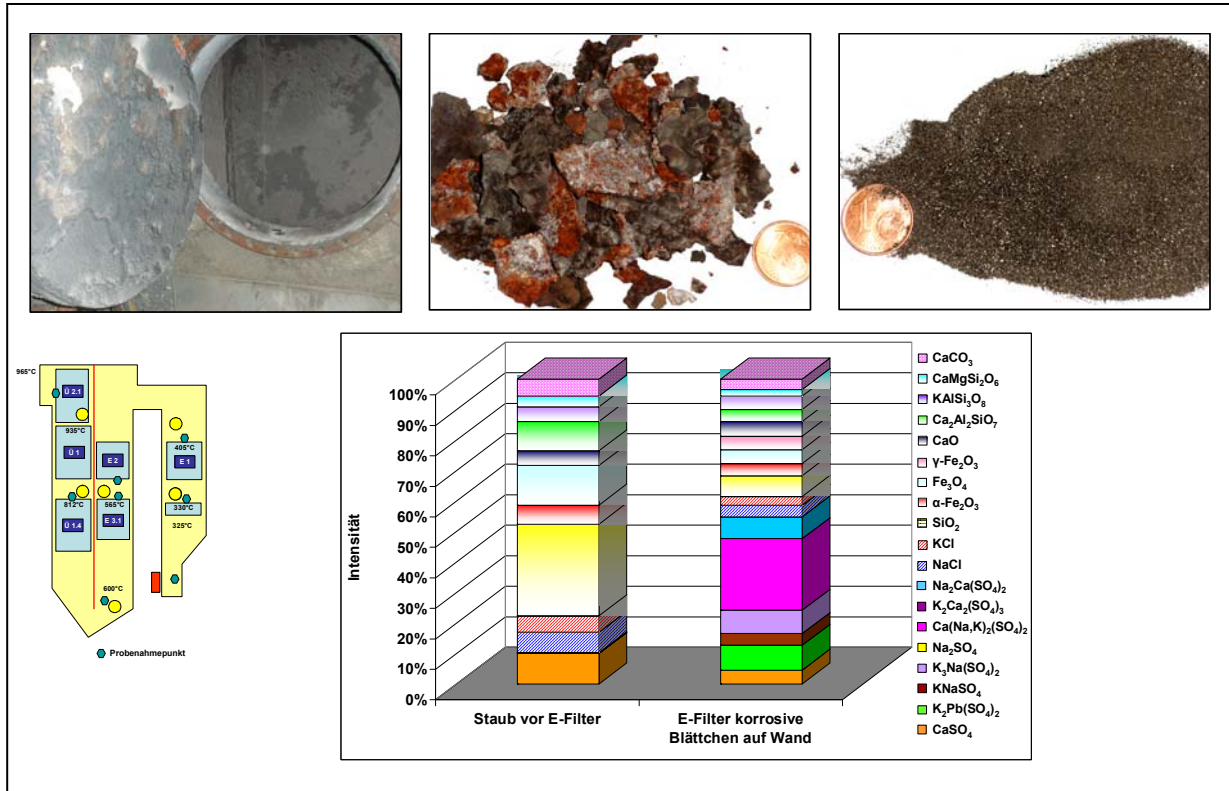


Abb. 140 Mineralogische Phasenzusammensetzung des Staubes im Bereich des unteren ECO-Paketes und des Belags im Bereich des E-Filters: Bio- und Holzkraftwerk

## 5.2.4 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Da die einzelnen Beläge im Bio- und Holzkraftwerk sehr starke Änderungen in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild aufweisen und sehr häufig Beläge mit mehreren Schichten oder Zonen auftreten, wurden die Beläge zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht.

Der Belag im Bereich **des Überhitzers 2.1** besteht im Wesentlichen nur aus Oxiden (Hauptphase Quarz, SiO<sub>2</sub>) und Silikaten. Nur direkt an der Rohroberfläche treten verschiedene Sulfatphasen und Chloride auf. Der hohe Silikat- und Oxidanteil führt zu einer außerordentlich großen Belagshärte (Abb. 141).

Oxide und Silikate, Palmierit K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KNaSO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bauen in den Belägen des **Überhitzers 1.4** die Hälfte des Mineralbestandes auf. Daneben werden die Sulfate Anhydrit CaSO<sub>4</sub>, Ca(Na,K)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, die Chloride Halit (NaCl) und Sylvit (KCl) sowie das Carbonat Calcit (CaCO<sub>3</sub>) angetroffen. An der Rohrseite ist der Sulfatgehalt leicht angereichert, was für eine bevorzugte Sulfatbildung an der rohrnahen Seite spricht. Im Vergleich zum Überhitzer 2.1 äußert sich der geringe Silikat- und Oxidanteil in einer geringeren Belagshärte (Abb. 142).

Im Bereich der **Umlenkung** sind die Beläge bevorzugt aus Sulfatphasen aufgebaut, wobei insbesondere Palmierit K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Ca(Na,K)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dominieren, während die Silikate und Oxide sehr stark abnehmen. Es werden keine merklichen Unterschiede zwischen der Rohr- und Rauchgasseite festgestellt (Abb. 143).

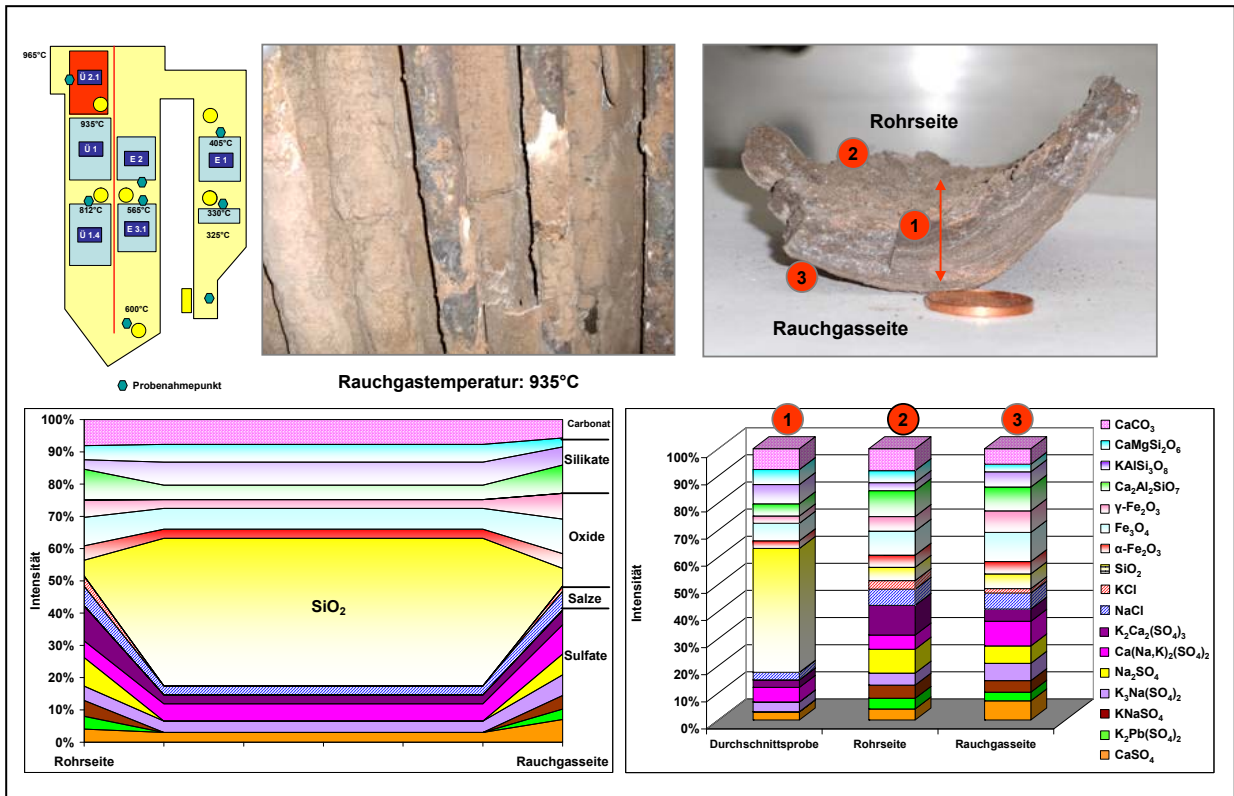


Abb. 141 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 2.1: Bio- und Holzkraftwerk

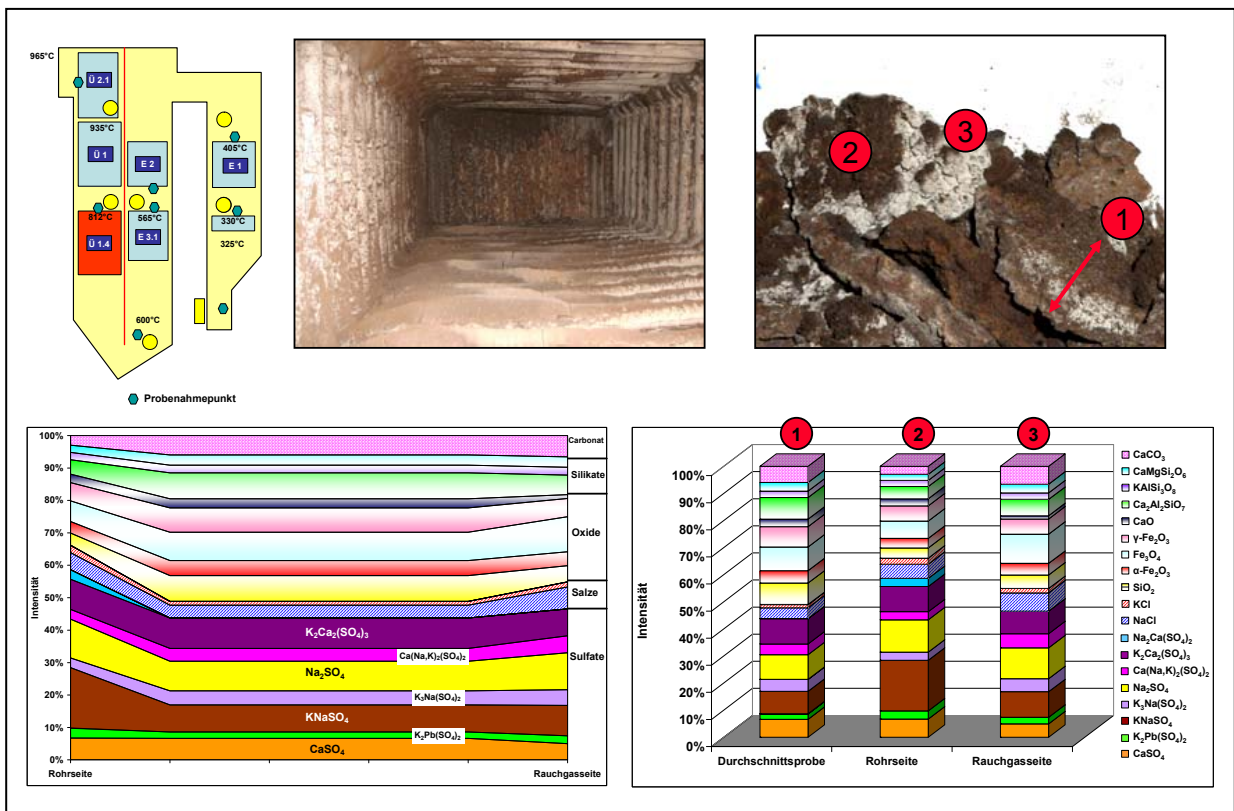


Abb. 142 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 1.4: Bio- und Holzkraftwerk

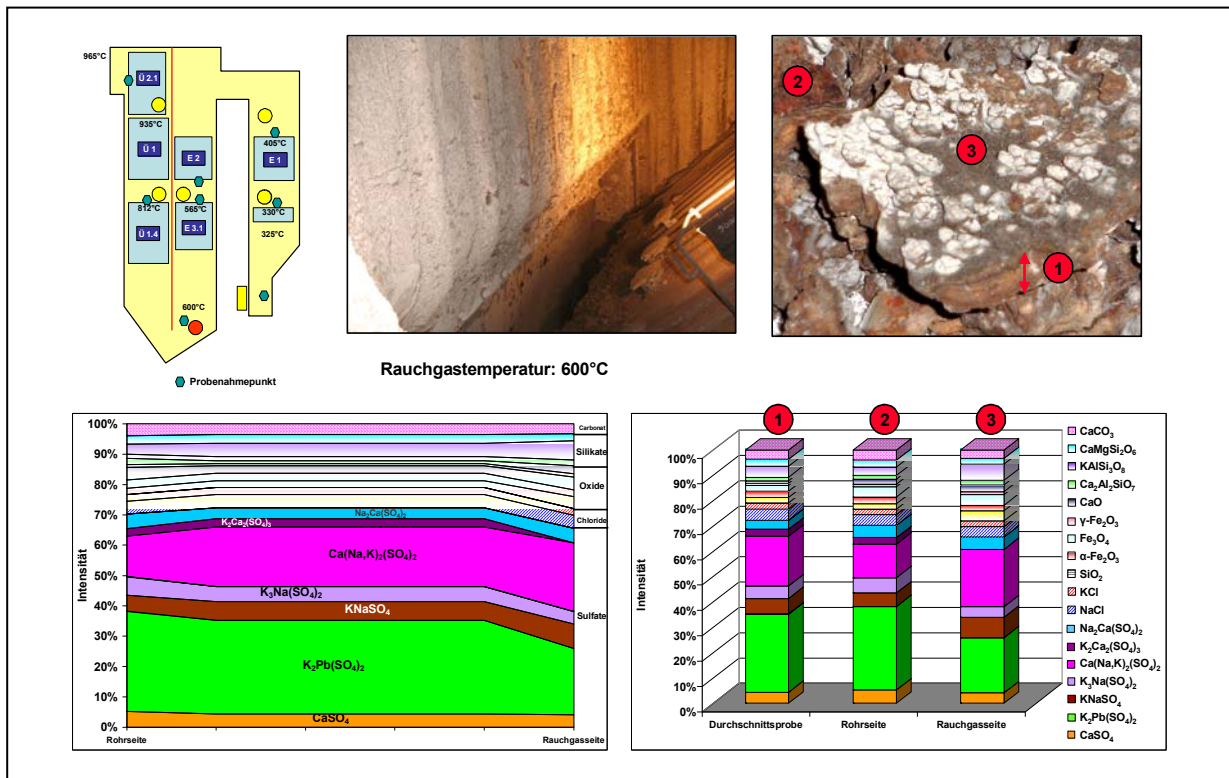


Abb. 143 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag im Bereich der Umlenkung: Bio- und Holzkraftwerk

Im Bereich des **ECO 3.1** bestehen die Beläge wieder ca. zur Hälfte aus Oxiden und Silikaten. Neben den Sulfatphasen Palmierit  $K_2Pb(SO_4)_2$ ,  $KNaSO_4$ ,  $K_3Na(SO_4)_2$ ,  $Ca(Na,K)_2(SO_4)_2$ ,  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  und  $Na_2Ca(SO_4)_2$  tritt in größeren Mengen das Sulfat Anhydrit ( $CaSO_4$ ) auf (Abb. 144).

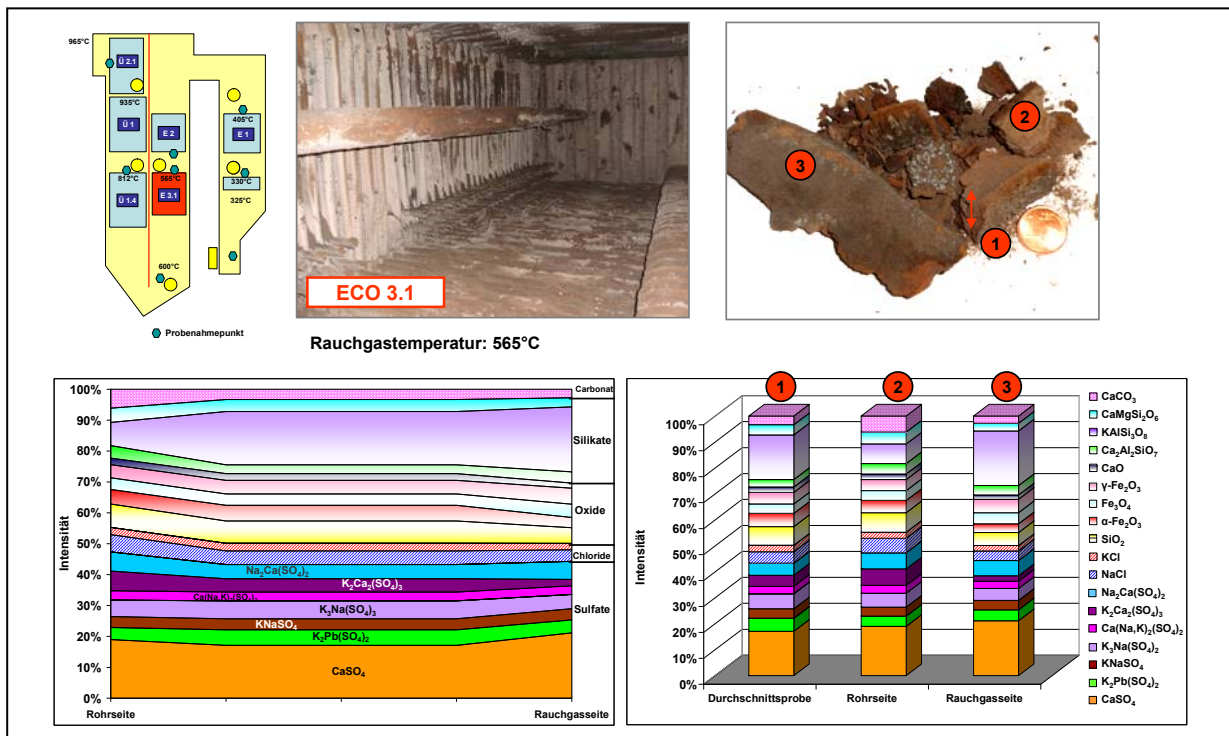


Abb. 144 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 3.1: Bio- und Holzkraftwerk

Die kompakten ungeschichteten Beläge im Bereich des **ECO 2** sind leicht hammerhart und setzen sich etwa zur Hälfte aus Sulfaten und Silikaten/Oxiden sowie zu einem geringeren Anteil aus dem Carbonat Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Chloriden zusammen. Die Sulfatphasen Palmierit  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  dominieren in diesen Belägen gegenüber der Sulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), die nur im Spurenbereich festgestellt wird (Abb. 145).

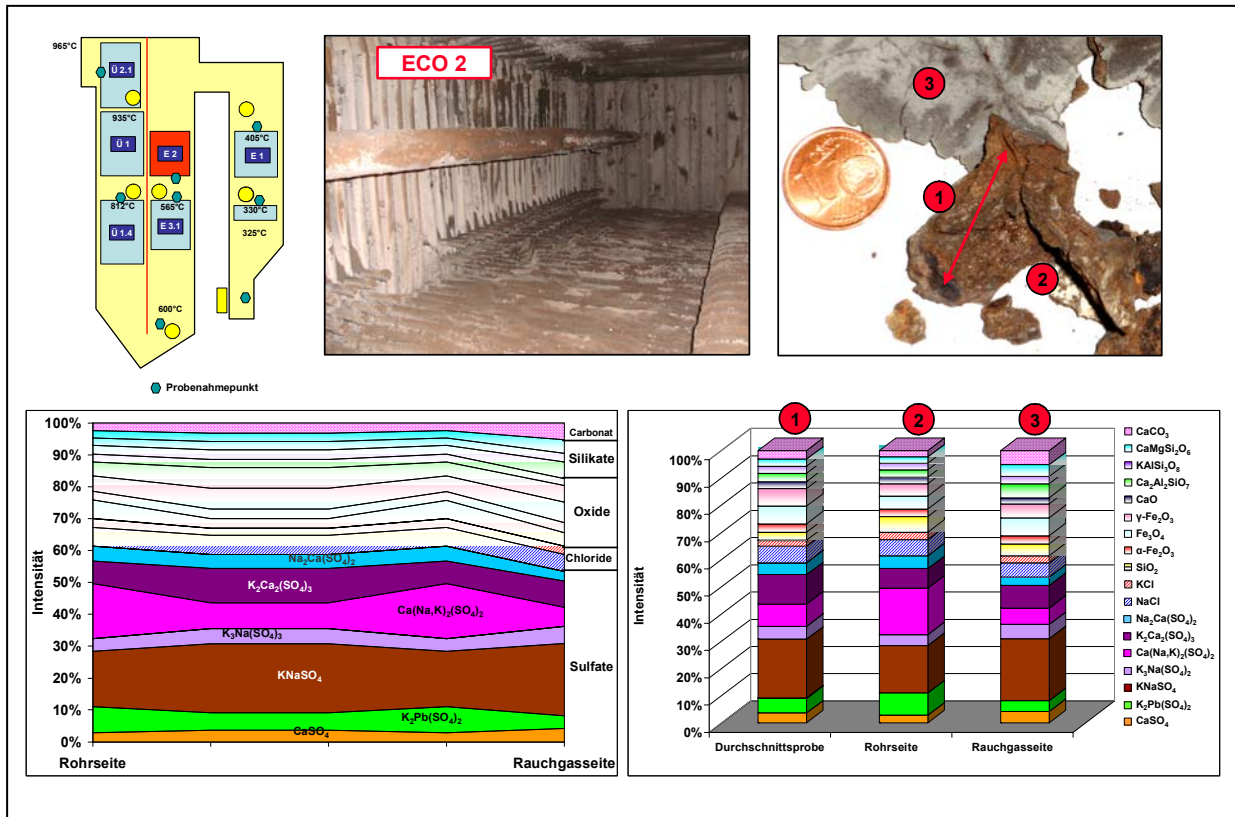


Abb. 145 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 2: Bio- und Holzkraftwerk

Die Beläge im Bereich des **ECO 1** unterscheiden sich in ihrem makroskopischen Aufbau sehr deutlich von den bisher beschriebenen Belägen. Die meißelharten Beläge sind über einer rohrnahen kompakten Schicht symmetrisch aus sehr dünnen Schichten aufgebaut, wobei die einzelnen Schichten eine Mächtigkeit im Zehntelmillimeterbereich aufweisen. Besonders fällt die rohrnahe kompakte Schicht auf, die einen hohen Anhydritgehalt ( $\text{CaSO}_4$ ) aufweist, während die Mineralphasen, die im Allgemeinen bevorzugt in Rohrnähe entstehen, deutlich zurückgehen. Außerdem werden in den Belägen des ECO 1 im mittleren Bereich und an der Rauchgasseite Anreicherungen von eisenhaltigen Mineralphasen festgestellt, die auf korrosive Vorgänge an den Rohroberflächen zurückgehen. Möglicherweise ist für diesen Belagsaufbau die Lage des ECO 1 nach der Umlenkung der Rauchgase verantwortlich, wobei in diesem Bereich des Kessels die Rauchgaspartikel, wie z.B.  $\text{CaSO}_4$  an den Rohren gravitativ angereichert werden (Abb. 146).

Im Bereich des **unteren Economizerpaketes** zeigen die hammerharten Beläge wieder einen kompakten Aufbau. Der Anteil an natrium- und kaliumreichen Sulfatphasen nimmt in diesem Bereich des Kessels wieder zu. Daneben treten wieder Silikate, Oxide, Carbonat und Chloride auf (Abb. 147).



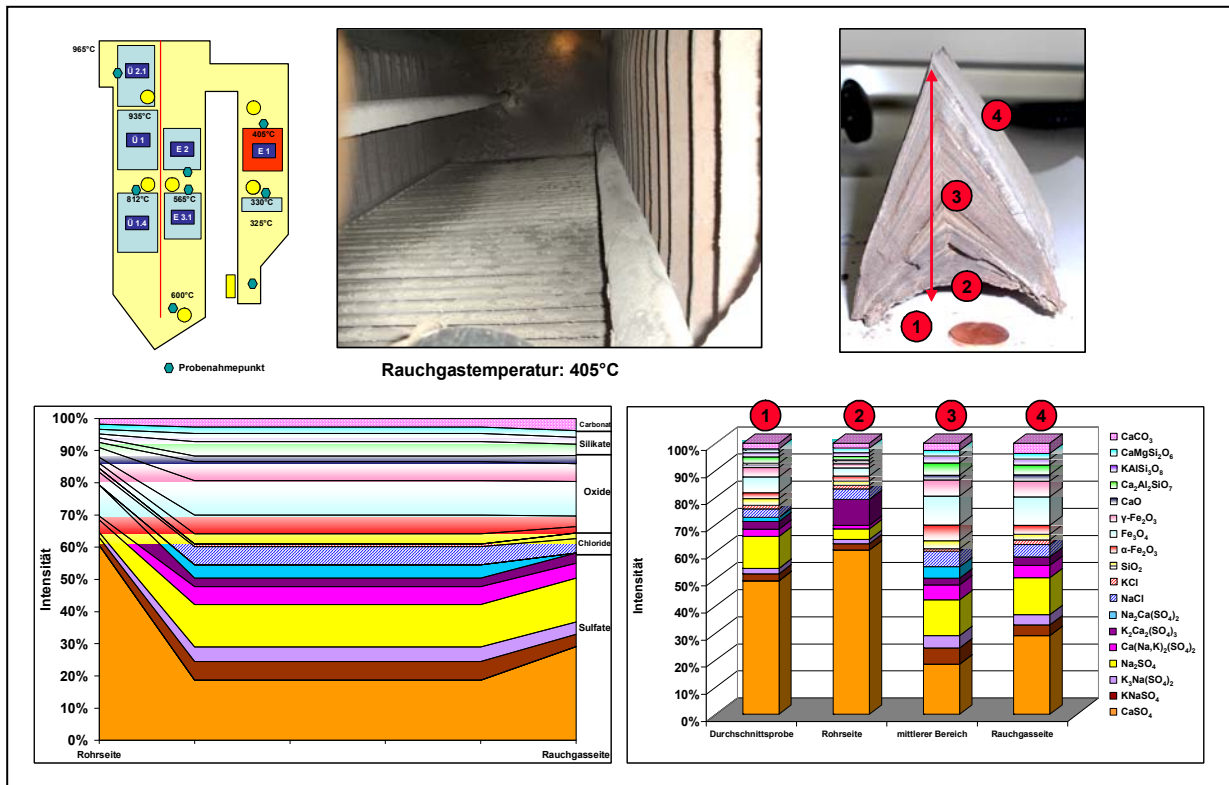


Abb. 146 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag ECO 1: Bio- und Holzkraftwerk

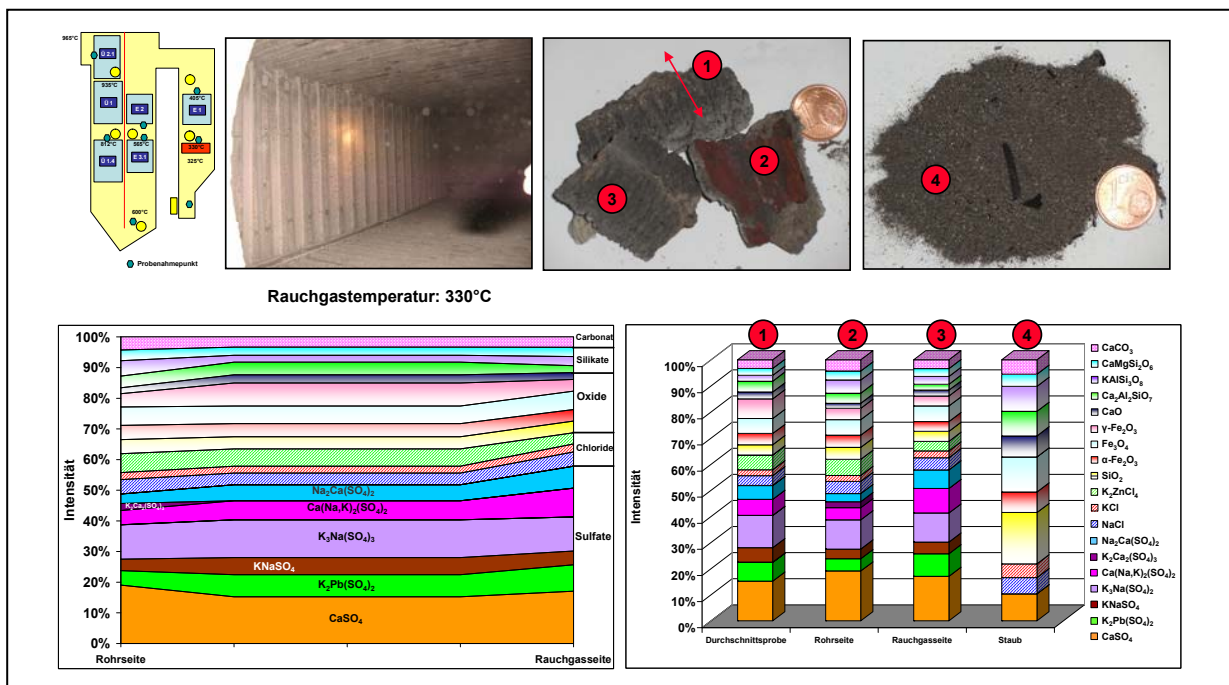


Abb. 147 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag unterer ECO: Bio- und Holzkraftwerk

### 5.2.5 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge aus dem Bio- und Holzkraftwerk und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im Müllkessel des Bio- und Holzkraftwerkes bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 935°C (Kesseleintritt) bis ca. 330° C (Bereich der Economizer) ab (Abb. 148).

Unter den Bedingungen der Bio- und Holzverbrennungsanlage sind die analysierten Sulfate nahezu über das gesamte Temperaturniveau stabil. Zu Beginn des Rauchgasweges dominiert das Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), während am Kesselende der Anteil an natrium- und kaliumreicheren Sulfaten ansteigt.

Chloride treten in allen untersuchten Belägen auf, wobei eine leichte Anreicherung in den kälteren Kesselbereichen zu erkennen ist. Am Kesselende bei Temperaturen von ca. 330° C wird neben NaCl und KCl zusätzlich  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  festgestellt. Wie zuvor beschrieben, scheiden sich die Sulfatphasen entsprechend den unterschiedlichen spezifischen Bildungsbedingungen an der Rohroberfläche ab. Während des Belagwachstums kann es durch die geänderten Temperaturbedingungen an der Belagoberfläche zur Bildung von Sulfatphasen kommen, die sich von den Sulfatphasen, die zuerst an der kalten Belagoberfläche gebildet wurden, unterscheiden. Außerdem können innerhalb des Belages durch den sich ändernden Temperaturgradienten im Belag Mineralum- bzw. Mineralneubildungen stattfinden.

Die Silikate und Oxide bauen insbesondere zu Beginn des Rauchgasweges maßgeblich die Beläge auf. Mit Ausnahme der Eisenoxide, die auf Korrosion an den Wärmetauscherflächen zurückgeführt werden, stellen die Oxide und Silikate Relikte aus dem Brennstoff dar. Zu Beginn des Rauchgasweges im Bereich des Überhitzers 2.1 bei Temperaturen > 935° C bildet sich eine silikatisch-oxidische Matrix in den Belägen aus, die auf lokale Aufschmelzungen zurückgeht und dort sehr harte Beläge aufbaut. Im weiteren Verlauf des Rauchgasweges werden bei fallenden Temperaturen diese silikatisch-oxidischen Bindungsformen nicht mehr festgestellt. Hier sind die Silikate und Oxide in einer sulfatischen Matrix eingebettet, die zu einer deutlich geringeren Belagshärte führt.

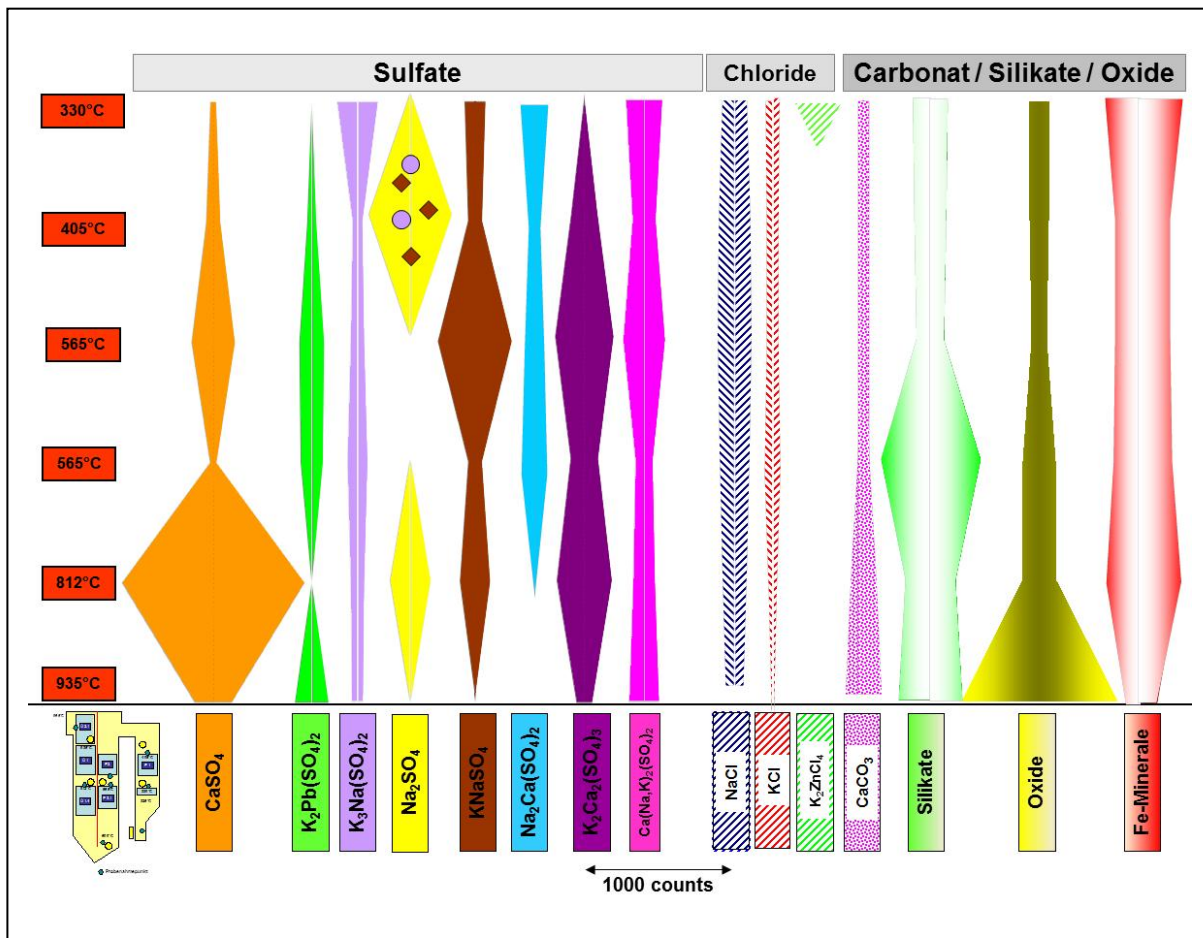


Abb. 148 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzerflächen und Economizer: Bio- und Holzkraftwerk

## 5.2.6 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge aus dem Bio- und Holzkraftwerk gehen aus den Abb. 149 bis 151 hervor.

Die **Natrium- und Kalium**gehalte verlaufen in den einzelnen Proben der Beläge des Bio- und Holzkraftwerkes fast parallel. Die Natriumgehalte liegen zwischen 3% und 7%, die Kaliumgehalte zwischen 4% und 18%. Der sprunghafte Anstieg beider Elemente im Bereich des ECO 2 kann auf das verstärkte Auftreten Na- und K-haltiger Mineralphasen zurückgeführt werden (Abb. 149).

Die **Calcium**gehalte der Beläge sind infolge des hohen  $\text{CaSO}_4$ -Auftretens unterschiedlich hoch und liegen zwischen 7% und 22% (Abb. 149).

Die **Chlor**gehalte nehmen am Ende des Kessels aufgrund der Kondensation der Chloride im kälteren Kesselbereich zu und erreichen Werte von 4%, während sie in den Belägen am Kesselanfang unter der 1% Marke liegen (Abb. 149).

Die **Schwefel**werte liegen zwischen 8% und 13% und gehen auf den unterschiedlichen Sulfatgehalt zurück, wobei die niedrigeren Gehalte im hinteren Kesselbereich auftreten. Dies korreliert mit den höheren Chlorwerten (Abb. 149).

Der **Phosphor**gehalt liegt in allen Proben unter 0,5% und zeigt keine Tendenzen (Abb. 149).

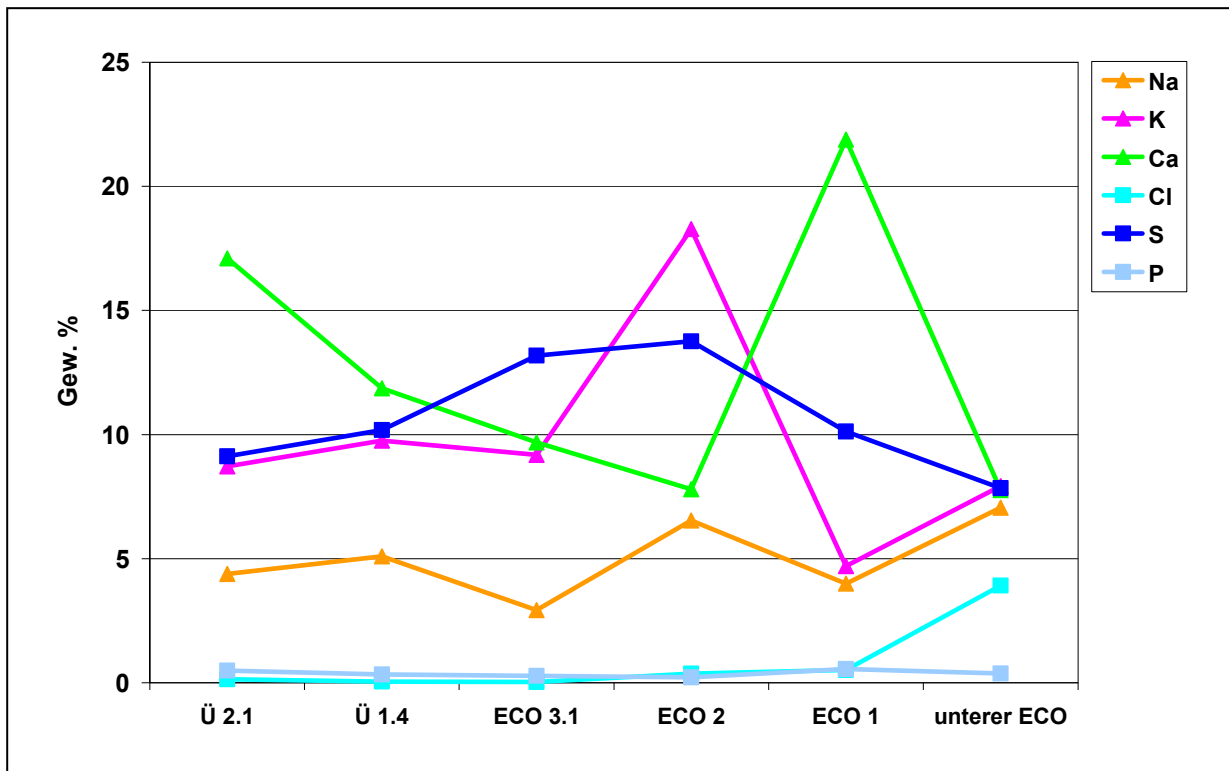


Abb. 149 Hauptelementverteilung in den Belägen: Bio- und Holzkraftwerk

Die **Eisengehalte** liegen zwischen 3% und 7% und können den unterschiedlich hohen korrosiven Anteilen in den Belägen zugeordnet werden, während die **Bleigehalte** zwischen 0,2% und 9% liegen und sehr gut das Auftreten des Minerals Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2$  /  $K_2Zn(SO_4)_2$ ) in den Belägen widerspiegelt. Die **Zinkgehalte** liegen zwischen 3% und 13% und sind am Kesselende stark angereichert, was auf einen verstärkten Einbau in Palmierit  $K_2Pb(SO_4)_2$  hindeutet (Abb. 150).

Die **Chromgehalte** liegen zwischen 0,2% und 0,8%, die **Nickelgehalte** zwischen 0,02% und 0,3% (Abb. 151) und die **Kupfergehalte** zwischen 0,06% und 0,4%. Diese Elemente können nicht mit dem Auftreten der Mineralphasen in den Belägen korreliert werden (Abb. 151).

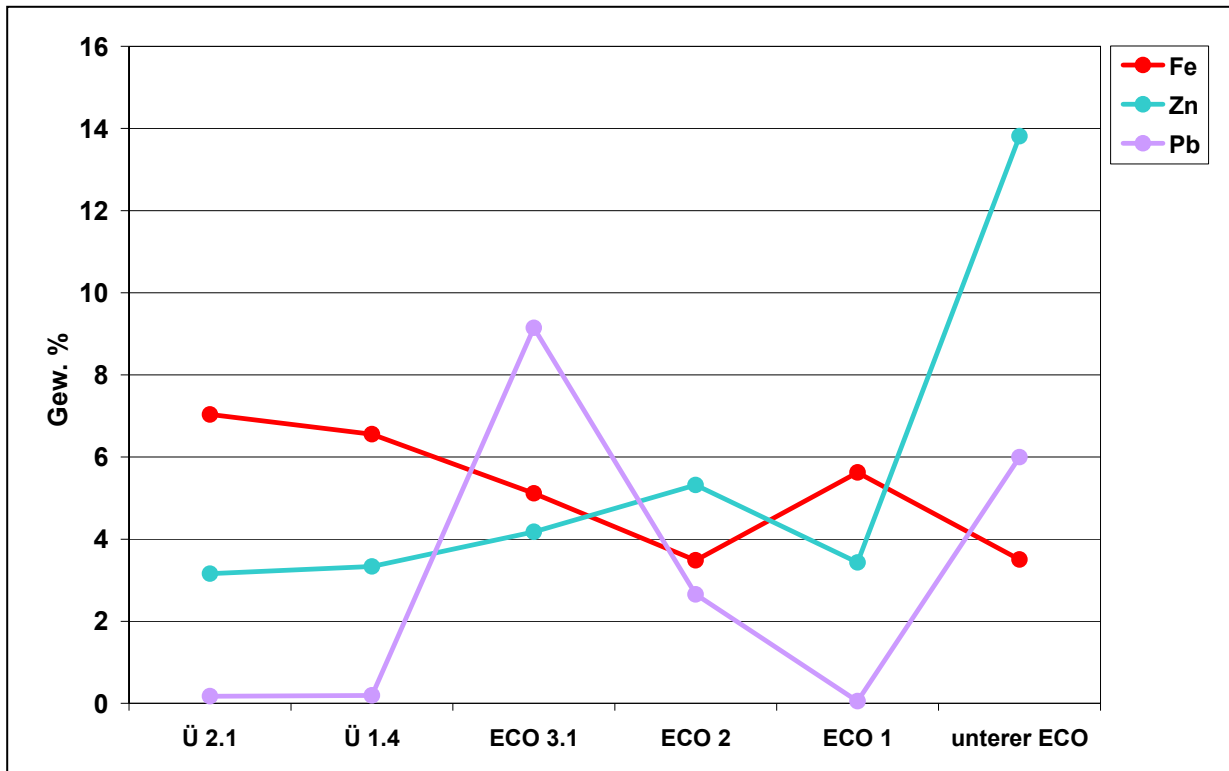


Abb. 150 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: Bio- und Holzkraftwerk

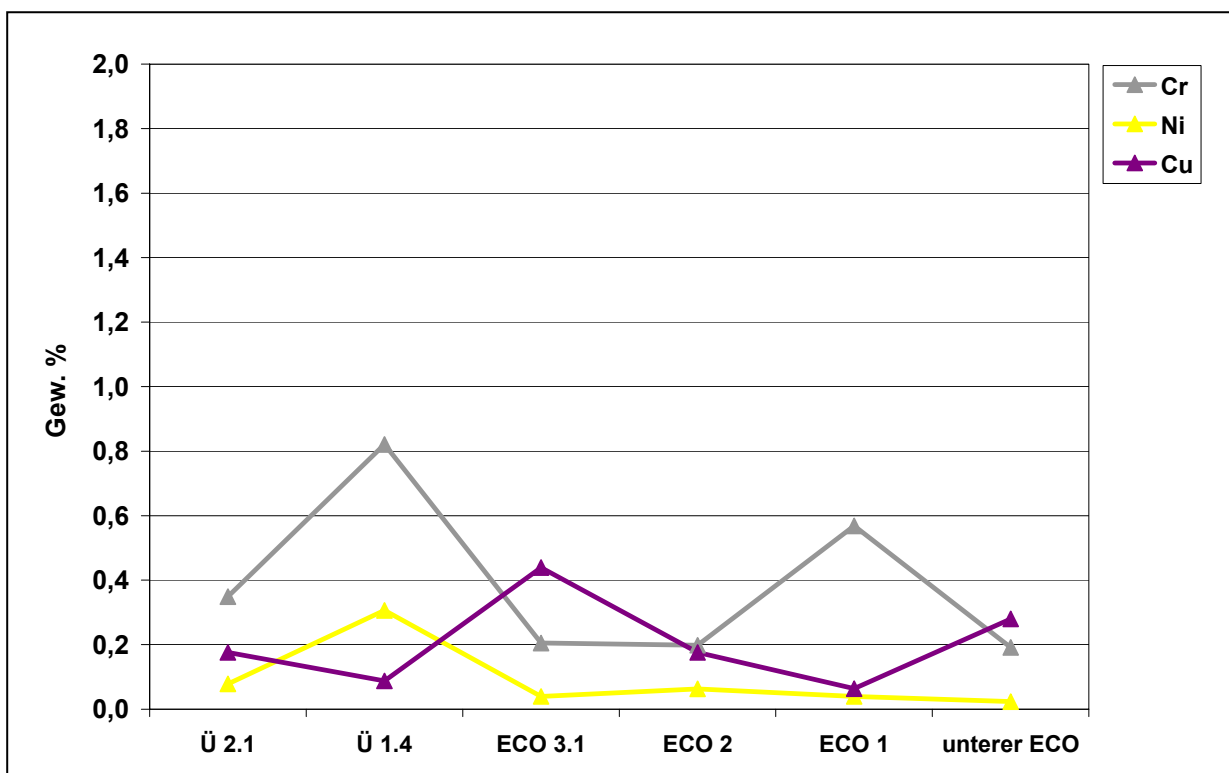


Abb. 151 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: Bio- und Holzkraftwerk

### 5.3 Belagsbildung in einem Biomasseheizkraftwerk

Das Biomasseheizkraftwerk (BMHKW) wurde im Dezember 2004 in Betrieb genommen. Hier werden Althölzer, die als Biomasse im Sinne der Biomasseverordnung anerkannt sind, eingesetzt. Dies sind naturbelassene oder nur mechanisch behandelte Althölzer (A I), behandelte Althölzer ohne halogenorganische Verbindungen und ohne Holzschutzmittel (A II) und behandelte Althölzer mit halogenorganischen Verbindungen ohne Holzschutzmittel (A III). Mit Holzschutzmitteln behandelte Althölzer (A IV) sind auf einen Anteil von maximal 5% begrenzt.

Die Einhaltung der vorgegebenen Brennstoffqualitäten wird über ein mehrstufiges Qualitätssicherungssystem sowohl beim Holzlieferanten als auch im HKW laufend überwacht. Die Lieferung von Altholz erfolgt ausschließlich durch zertifizierte Altholzaufbereiter. Durch ein zertifiziertes und unabhängiges Institut wird die vertraglich vereinbarte Holzqualität regelmäßig kontrolliert.

Der Brennstoff wird über eine Wurfbeschickung in den Feuerraum der Kesselanlage eingebracht und in der Schwebelagerung bzw. auf dem Wanderrost verbrannt. Der erzeugte Heißdampf (Heißdampfdruck: 62bar, Heißdampftemperatur: 450°C) wird zu einer Dampfturbine mit einer Dampfleistung von 52,7t/h mit geregelter Dampfenahme geleitet, wo elektrische Energie und Fernwärme erzeugt werden. Die Jahresstromerzeugung liegt bei 105.000 MWh und die Jahreswärmeerzeugung bei 120.000 MWh. Die Fernwärmeleistung beträgt 25 MW.

Der entspannte Dampf wird nach der Dampfturbine in einem Rückkühlsystem, welches aus einem parallel geschalteten Luftkondensator und einem flusswassergekühlten Kondensator besteht, kondensiert und zur Kesselanlage zurückgeführt.

Durch das eingesetzte Rauchgasreinigungsverfahren mit Gewebefilter mit Kalkhydrat-Koksdosierung werden die strengen gesetzlichen Emissionsgrenzwerte deutlich unterschritten (Abb. 152).

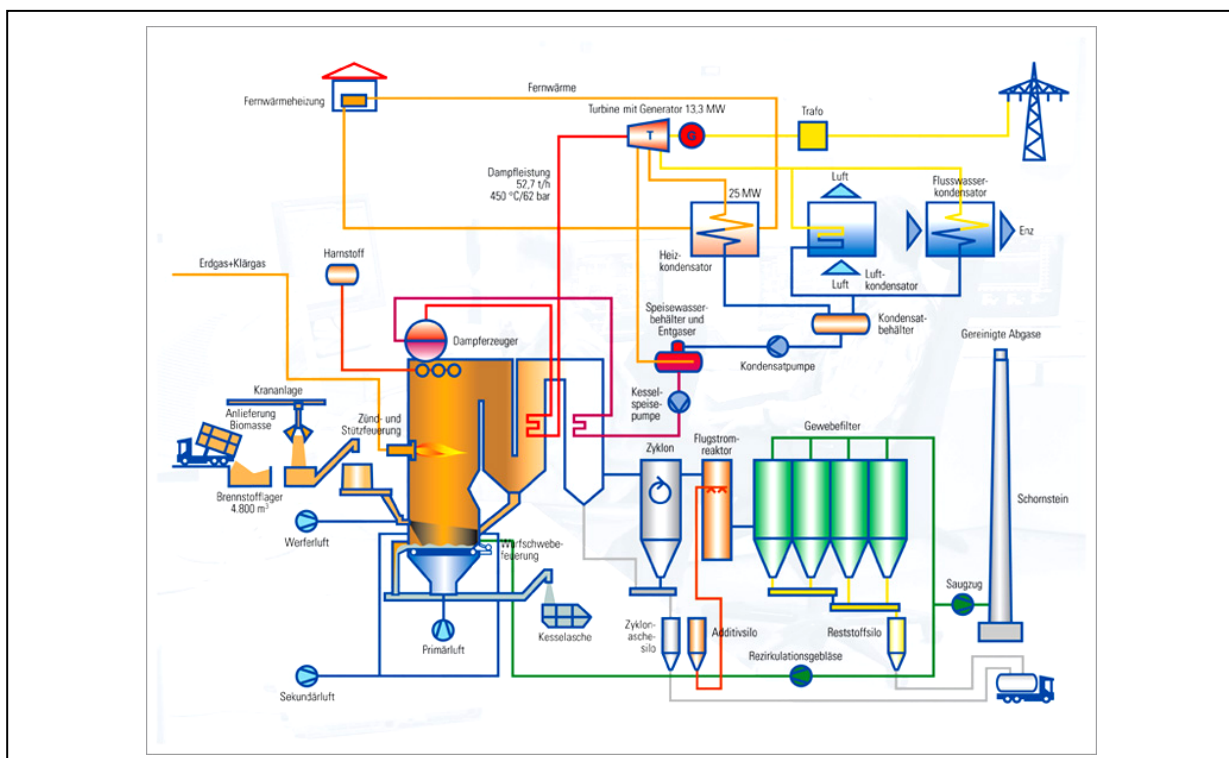


Abb. 152 Querschnitt durch das Biomasseheizkraftwerk

### 5.3.1 Probenahme

Die Probenahmepunkte der Beläge im Bereich der Verdampfer, Überhitzer und Economizer im Abhitzekessel des BMHKW gehen aus Abb. 153 hervor.

Die Beläge wurden auf der An- und Abströmseite der Wärmetauscher entlang des Rauchgasweges beprobt und sowohl mineralogisch-chemisch als auch zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch charakterisiert. Außerdem wurden die Stäube im Bereich der Einstiegsluken untersucht.

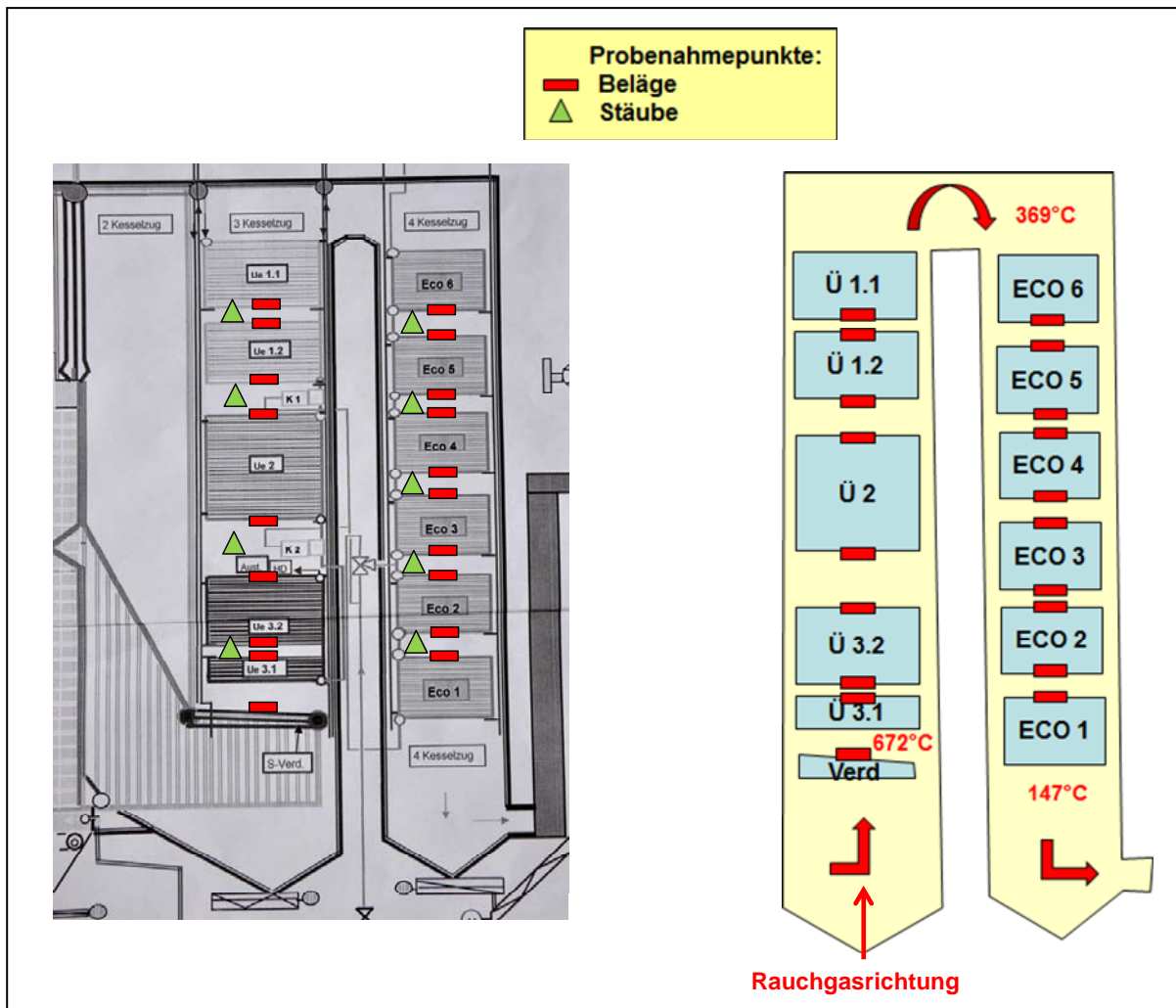


Abb. 153 Fließschema und Probenahmepunkte: BMHKW

### 5.3.2 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Das makroskopische Erscheinungsbild der Beläge im BMHKW Mannheim geht aus Abb. 154 hervor. Zusätzlich sind in den Abb. 155 und 156 die Beläge auf den Überhitzerflächen und den Economizern getrennt nach An- und Abströmseite dargestellt.

Im Bereich der Verdampfer treten im dritten Zug dunkelbraune Beläge im Zentimeter- bis Dezimeterbereich auf, die schwer zu brechen bzw. hammerhart sind, wobei im weiteren Verlauf des Rauchgasweges ab dem Überhitzer 3.1 bis zur Anströmseite des Überhitzer 2 die Mächtigkeit der Beläge auf ca. 5cm zurückgeht. Punktuell ist auf der Rohrseite der Beläge eine dünne weiße Schicht im Millimeterbereich ausgebildet.

Ab der Abströmseite des Überhitzers 2 bis zum Überhitzer 1.1 werden nur noch Beläge mit einer Schichtdicke von ca. 0,5cm festgestellt, die aus einer dunkelbraunen Schicht an der Rohrseite und einer darüberliegenden grau-braunen Schicht bestehen.

Im Bereich der Economizer im vierten Zug treten hellgraue dünne sandig-tonige Schichten im Millimeterbereich auf, die ab der Abströmseite des Economizers 3 in dunkelgraue sandige Beläge übergehen.

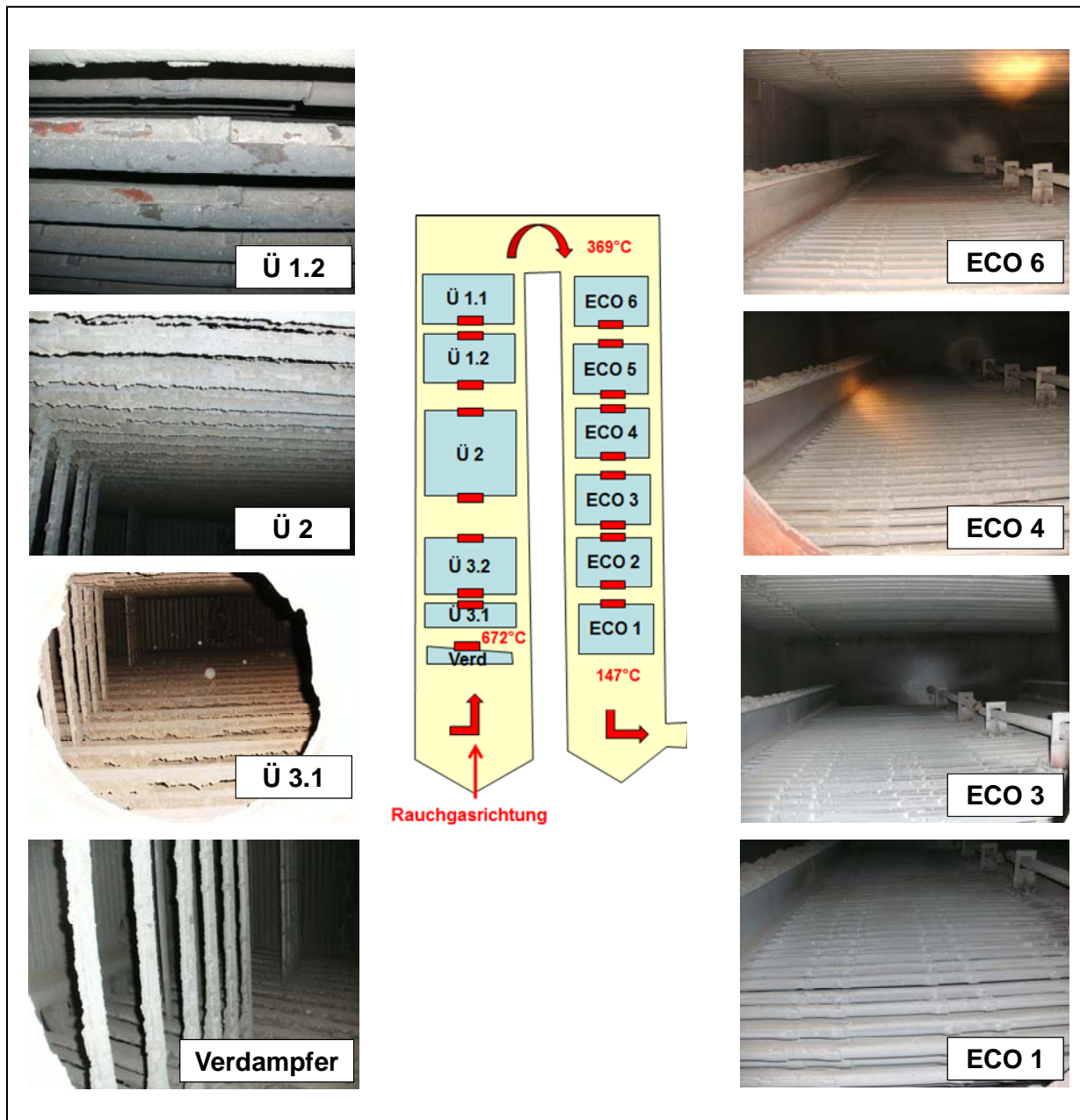


Abb. 154 Makroskopischer Aufbau der Beläge in Rauchgasrichtung: BMHKW



## Anströmseite

## Abströmseite



Ü 3.2



Ü 2



Ü 1.2



**Rauchgasrichtung**

Abb. 155 Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Abströmseite der Überhitzerflächen: BMHKW

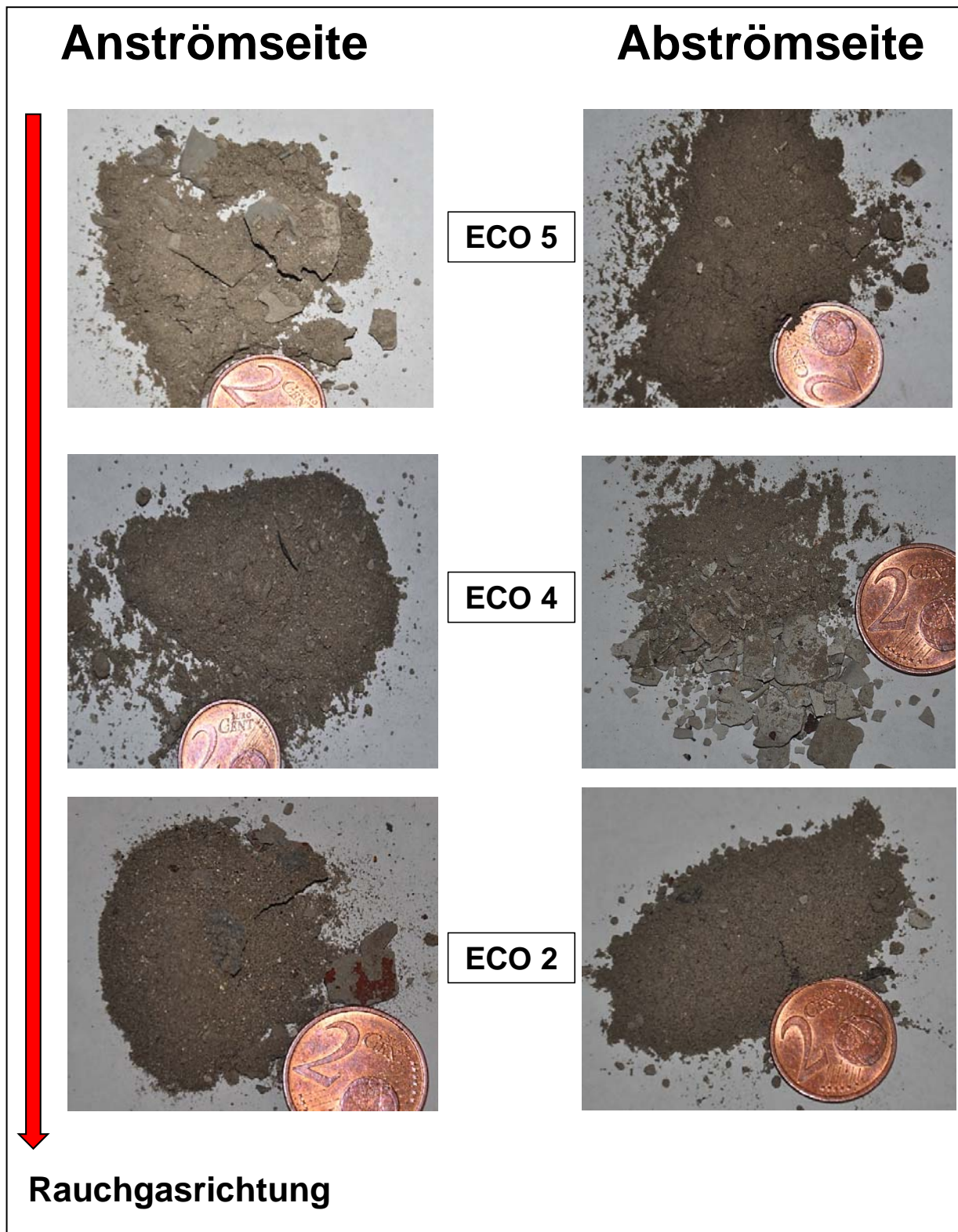


Abb. 156 Makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge auf der An- und Abströmseite der Economizer: BMHKW

### 5.3.3 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Entlang der Rauchgasrichtung können vier verschiedene Bereiche auskartiert werden, in denen eine unterschiedliche mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auftritt, die mit einer unterschiedlichen makroskopischen Ausbildung verbunden ist (Abb. 157).

Im ersten Bereich bei Rauchgastemperaturen zwischen 672°C-520°C im Bereich des Verdampfers bis zur Abströmseite des Überhitzers 2 bestehen die Beläge aus verschiedenen natrium- und kaliumreichen Sulfaten, wie  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ,  $K_3Na(SO_4)_2$ ,  $KNaSO_4/K_3Na(SO_4)_2$ ,  $KNaSO_4$  und  $Na_2SO_4$ , wobei das Calciumsulfat Anhydrit ( $CaSO_4$ ) nur im Spurenbereich auftritt und erfahrungsgemäß der Härtegrad eines Belages insbesondere vom  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ -Gehalt bestimmt wird. Außerdem treten die Chloride Halit ( $NaCl$ ) und im Spurenbereich Sylvin ( $KCl$ ) sowie als Relikte aus der Ofenschlacke das Phosphat Apatit ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ), verschiedene Silikate, wie Gehlenit ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ), Kalifeldspat ( $KAlSi_3O_8$ ) und Plagioklas ( $(Na,Ca),(Si,Al)AlSi_2O_8$ ), die Oxide Quarz ( $SiO_2$ ),  $MgO$ ,  $CaO$ , Hämatit ( $Fe_2O_3$ ) und Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) sowie das Carbonat Calcit ( $CaCO_3$ ) auf. In diesem Bereich werden sehr harte und voluminöse Beläge im Zentimeter- bis Dezimeterbereich festgestellt.

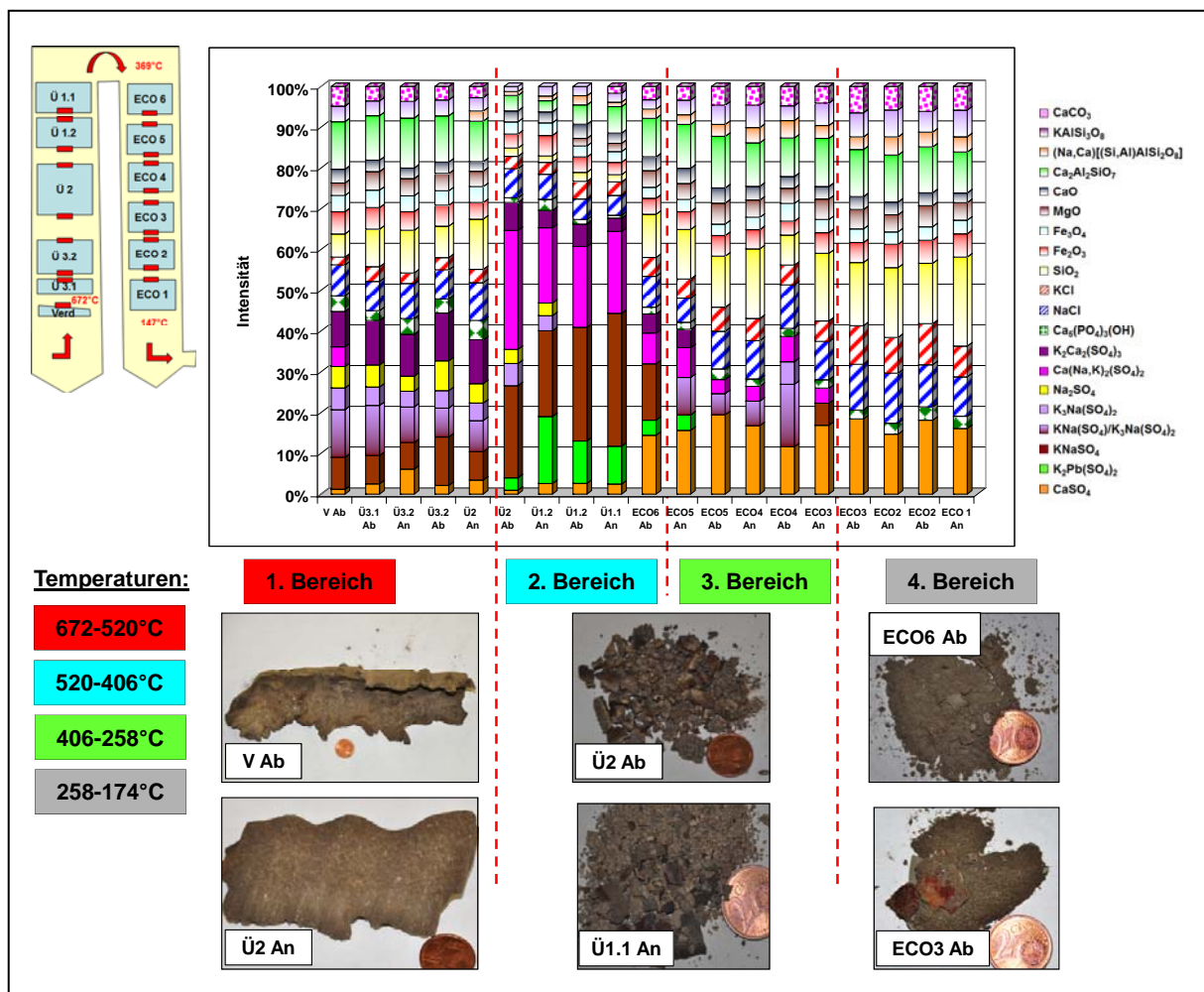


Abb. 157 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge in Rauchgasrichtung zusammen mit den Rauchgastemperaturen: BMHKW

Im zweiten Bereich bei Rauchgastemperaturen zwischen 520°C-406°C nimmt der Sulfatgehalt in den Belägen bei einer gleichzeitigen Änderung der chemischen Zusammensetzung der Mineralphasen deutlich zu. Es treten nun hohe Gehalte von  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  sowie punktuell  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  im Mineralbestand auf, während der Anteil an  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KNaSO}_4/\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{KNaSO}_4$  deutlich abnimmt. Im zweiten Bereich geht die Schichtdicke der Beläge deutlich auf ca. 0,5cm zurück.

Im dritten Bereich bei Rauchgastemperaturen zwischen 406°C und 258°C setzen sich die Beläge im Bereich der Anströmseiten des Economizer 5 bis zur Anströmseite des Economizer 3 im Wesentlichen aus Silikaten, Oxiden und Chloriden zusammen. Daneben treten das Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und in geringerem Umfang  $\text{KNaSO}_4/\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  auf. Im vierten Bereich (258°C-174°C) nimmt der Anteil an Silikaten, Oxiden und Chloriden weiter zu, während kalium- und natriumreiche Sulfate nicht mehr nachgewiesen werden und lediglich das Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) im Mineralbestand der Beläge vorhanden ist. Im dritten und vierten Bereich werden nur noch dünne tonig-sandige bzw. sandige Schichten festgestellt.

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge geht getrennt nach An- und Abströmseite aus Abb. 158 hervor.

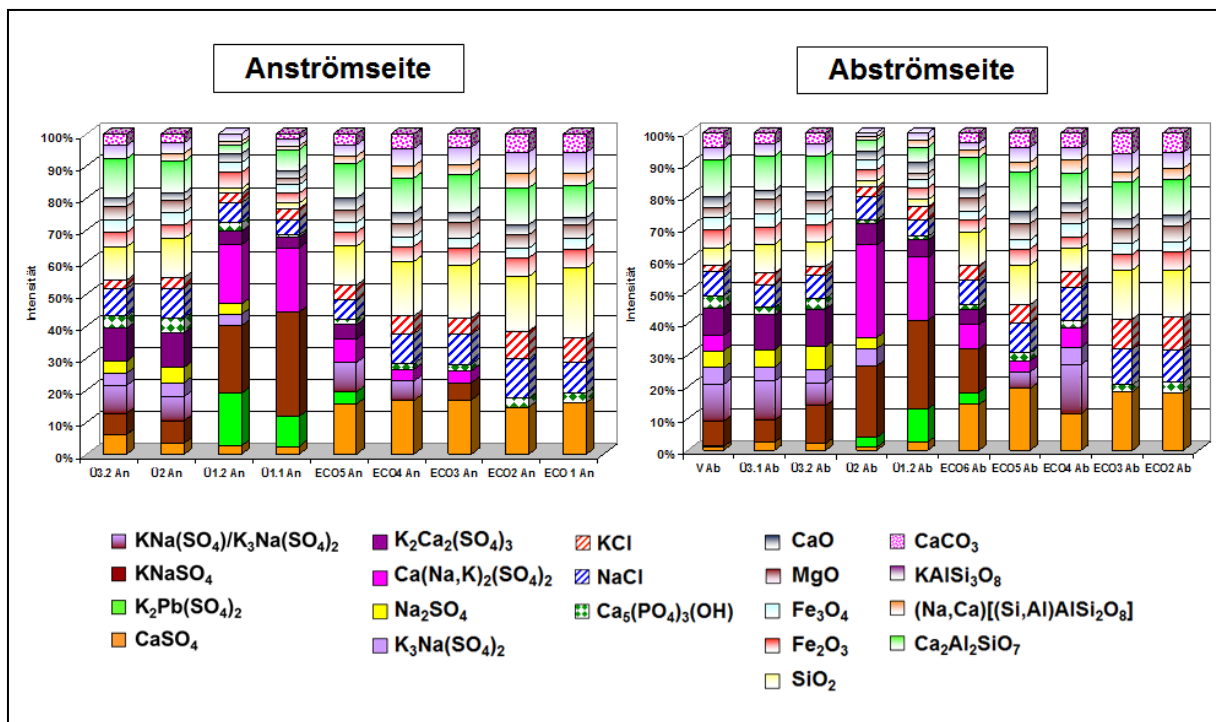


Abb. 158 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der An- und Abströmseite: BMHKW

### 5.3.4 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Da die einzelnen Beläge des BMHKW deutliche Änderungen in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild aufweisen und häufig Beläge, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind, auftreten, wurden die Beläge zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht.

Die Beläge im Bereich des **Verdampfers** zeigen an der Rohrseite eine Anreicherung von  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{KNaSO}_4$  und Sylvit (KCl), während im zentralen Bereich  $\text{KNaSO}_4/\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , Halit (NaCl) und silikatische Rauchgasbestandteile deutlich höher sind (Abb. 159).

Die Beläge im Bereich des **Verdampfers** zeigen auf der Abströmseite an der Rohrseite eine deutliche Anreicherung des bleireichen Sulfates Palmierit  $K_2Pb(SO_4)_2$  sowie von  $KNaSO_4/K_3Na(SO_4)_2$ , während im rohrferneren Bereich die Rauchgaspartikel, wie Silikate und Oxide zunehmen (Abb. 160).

Die Beläge im Bereich der Abströmseite des **Überhitzers 3.1** zeigen an der Rohrseite eine leichte Anreicherung des Sulfates  $KNaSO_4/K_3Na(SO_4)_2$ , während im rohrferneren Bereich der Silikat- und Oxidgehalt höher ist (Abb. 161).

Die Beläge im Bereich des Verdampfers 3.2 weisen auf der Rohrseite lediglich eine leichte Anreicherung des Sulfates  $KNaSO_4 / K_3Na(SO_4)_2$  auf. Im rohrferneren Bereich werden geringfügig höhere Gehalte von silikatischen und oxidischen Rauchgaspartikeln sowie von Anhydrit ( $CaSO_4$ ) festgestellt (Abb. 162).

Die Beläge im Bereich der Abströmseite des Überhitzers 3.2 zeigen an der Rohrseite eine deutliche Anreicherung des Sulfates  $KNaSO_4$ , während im rohrferneren Bereich der Gehalt von  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  und Silikaten aus den Rauchgasen entsprechend höher ist (Abb. 163).

Die Beläge im Bereich des Verdampfers 2 lassen an der Rohrseite lediglich eine leichte Anreicherung des Sulfates  $KNaSO_4$  erkennen, während im rohrferneren Bereich geringfügig höhere Gehalte von silikatischen und oxidischen Rauchgaspartikeln auftreten (Abb. 164).

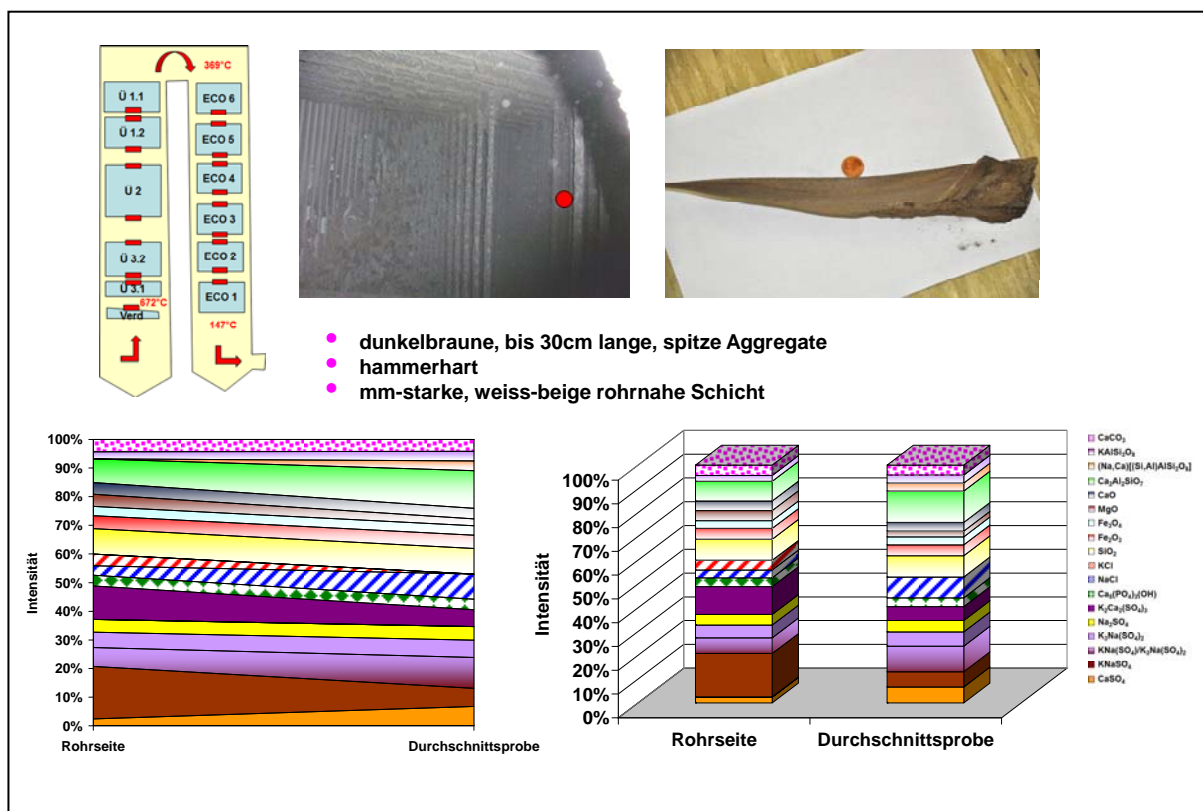


Abb. 159 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer Rohre Wand: BMHKW

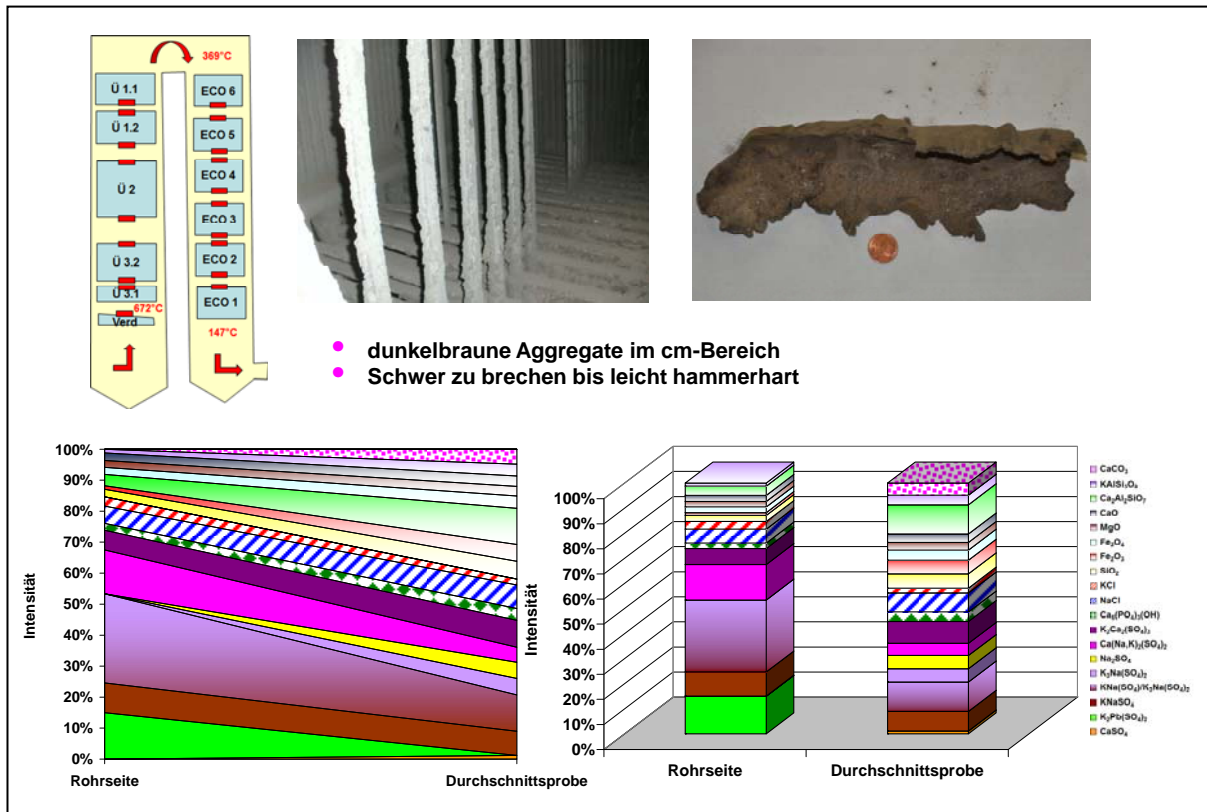


Abb. 160 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Verdampfer Abströmseite: BMHKW

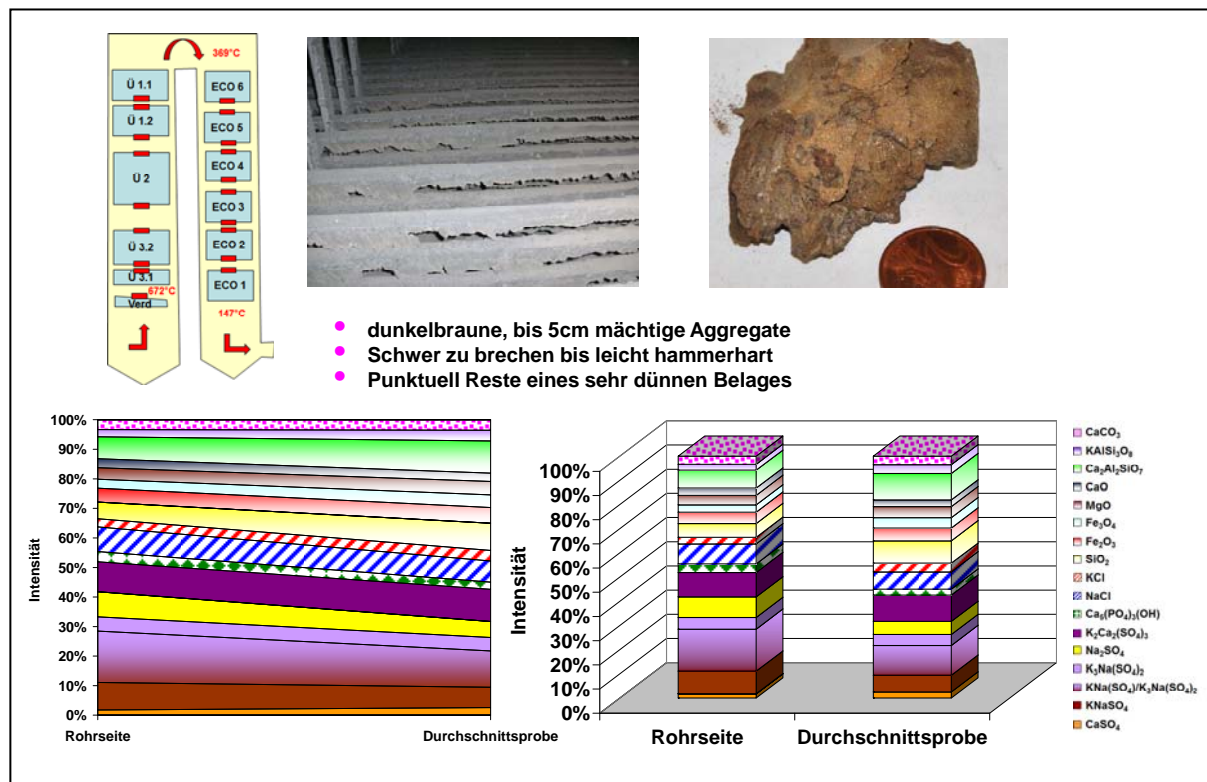


Abb. 161 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3.1 Abströmseite: BMHKW

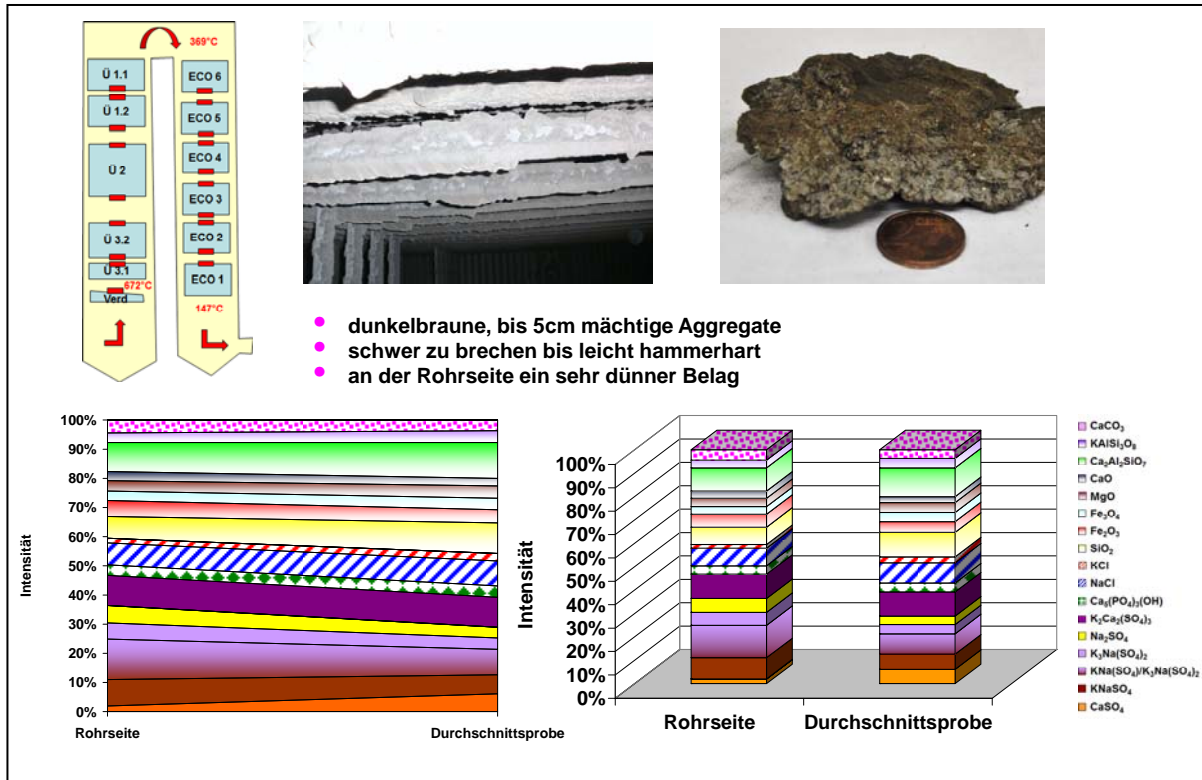


Abb. 162 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3.2 Anströmseite: BMHKW

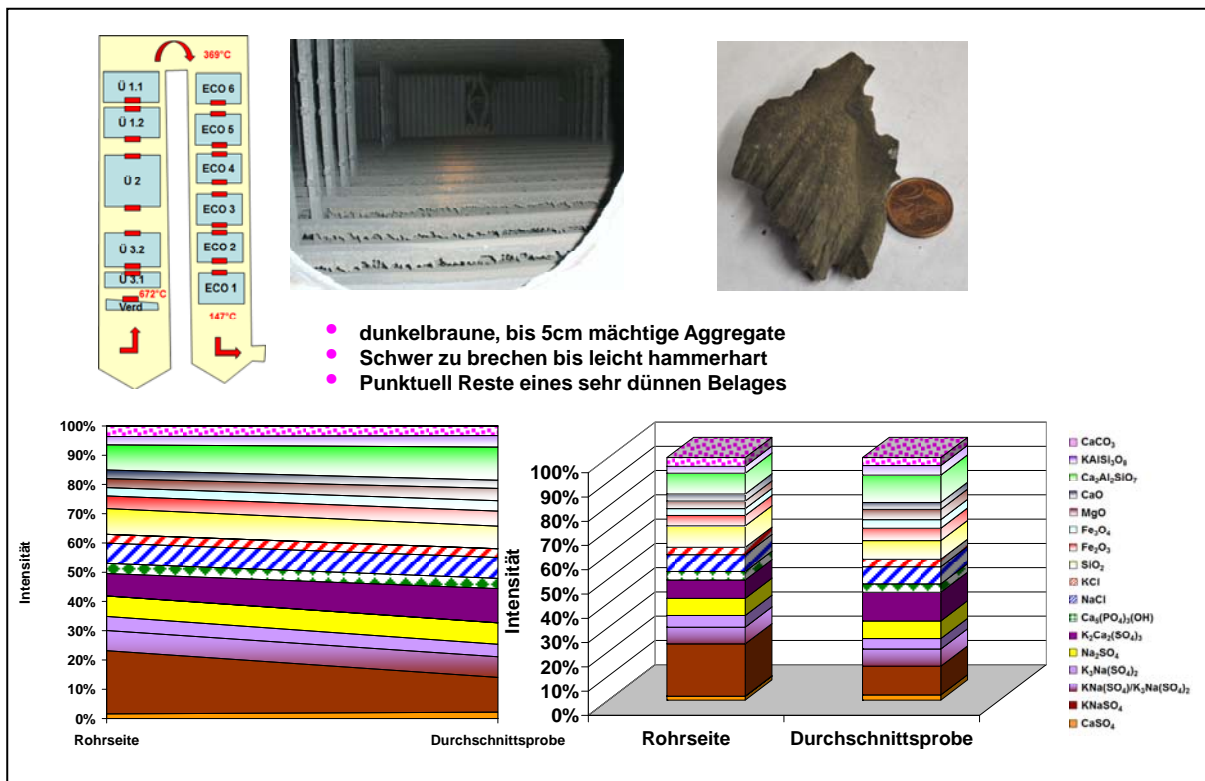


Abb. 163 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3.2 Abströmseite: BMHKW

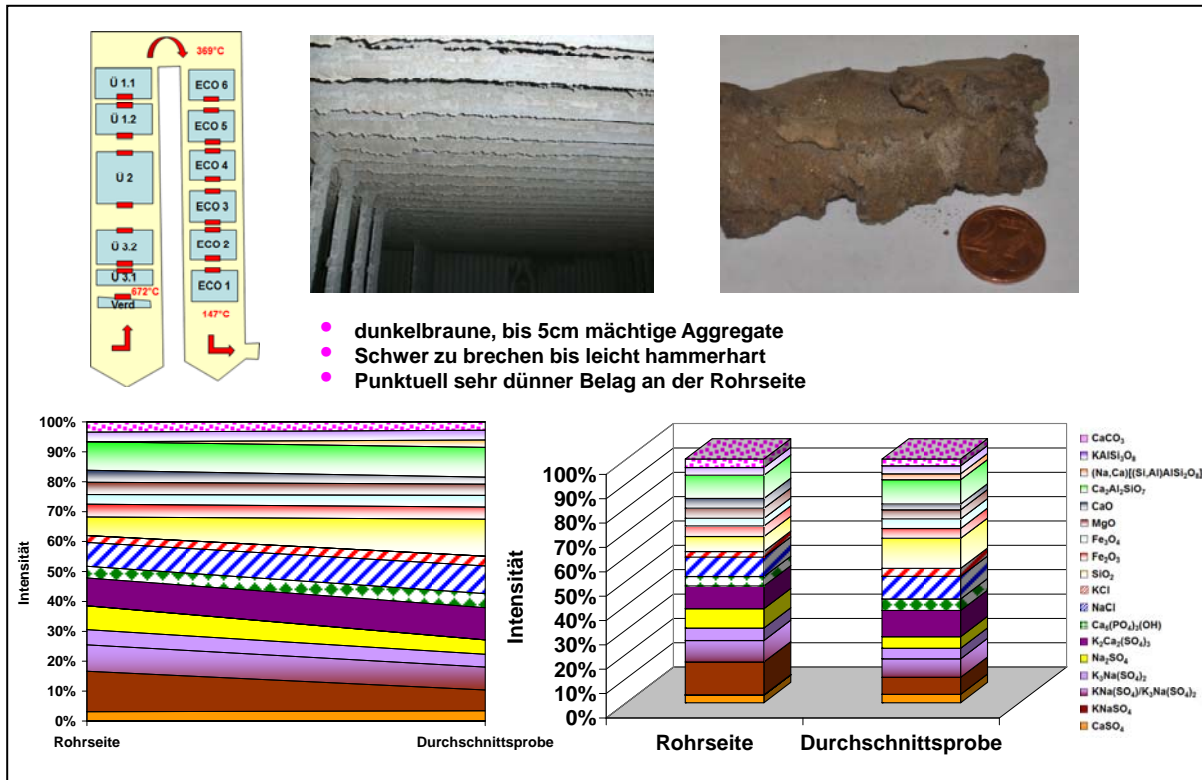


Abb. 164 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 2 Anströmseite: BMHKW

### 5.3.5 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube

Im Bereich der Einstiegsluken wurden zusätzlich lose Stäube beprobt, die in erster Linie aus der Feinfraktion der Ofenschlacken stammen. Überwiegend sind die Stäube aus Oxiden und Silikaten zusammengesetzt. Daneben treten Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), die Chloride Halit ( $\text{NaCl}$ ) und Sylvin ( $\text{KCl}$ ) sowie untergeordnet das Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) auf. Das makroskopische Erscheinungsbild sowie die mineralogische Phasenzusammensetzung ändern sich entlang der Rauchgasrichtung nur unwesentlich (Abb. 165, 166). Lediglich zu Beginn des Rauchgasweges werden etwas geringere Gehalte von Chloriden und Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) im Mineralbestand festgestellt.



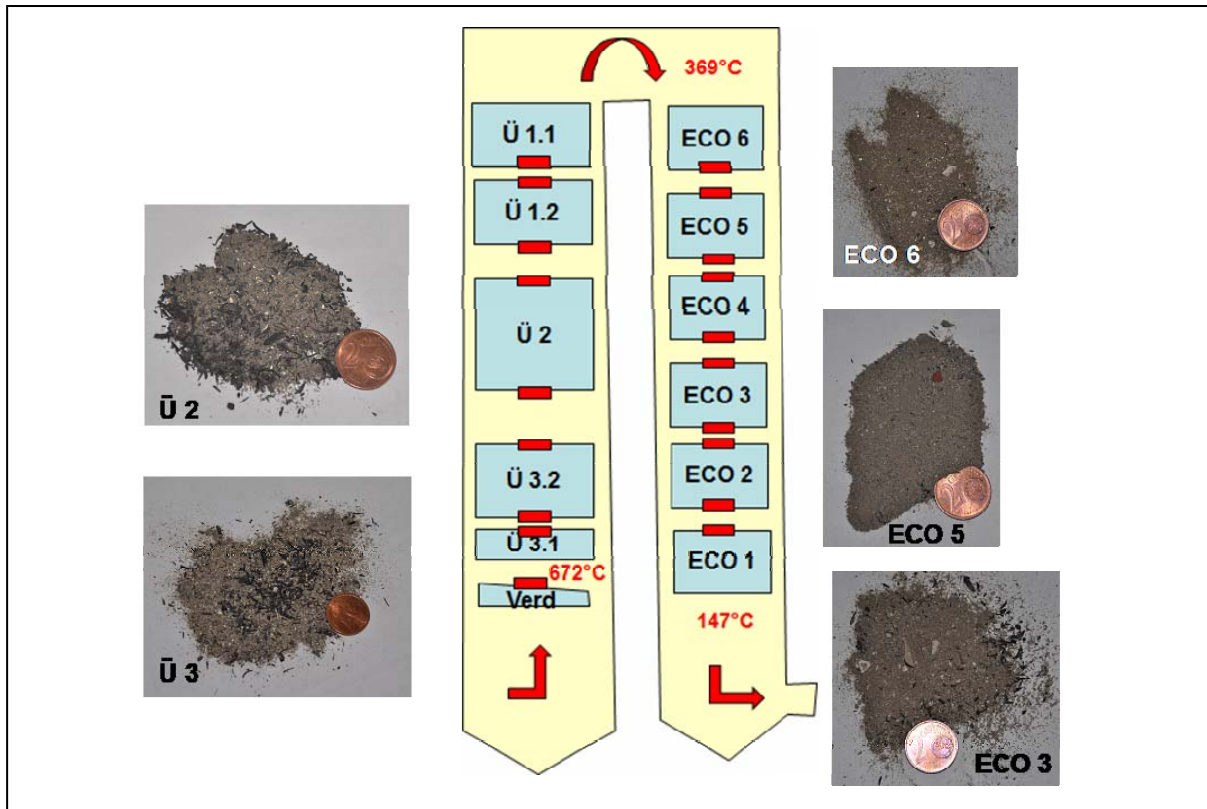


Abb. 165 Makroskopisches Erscheinungsbild der Stäube: BMHKW

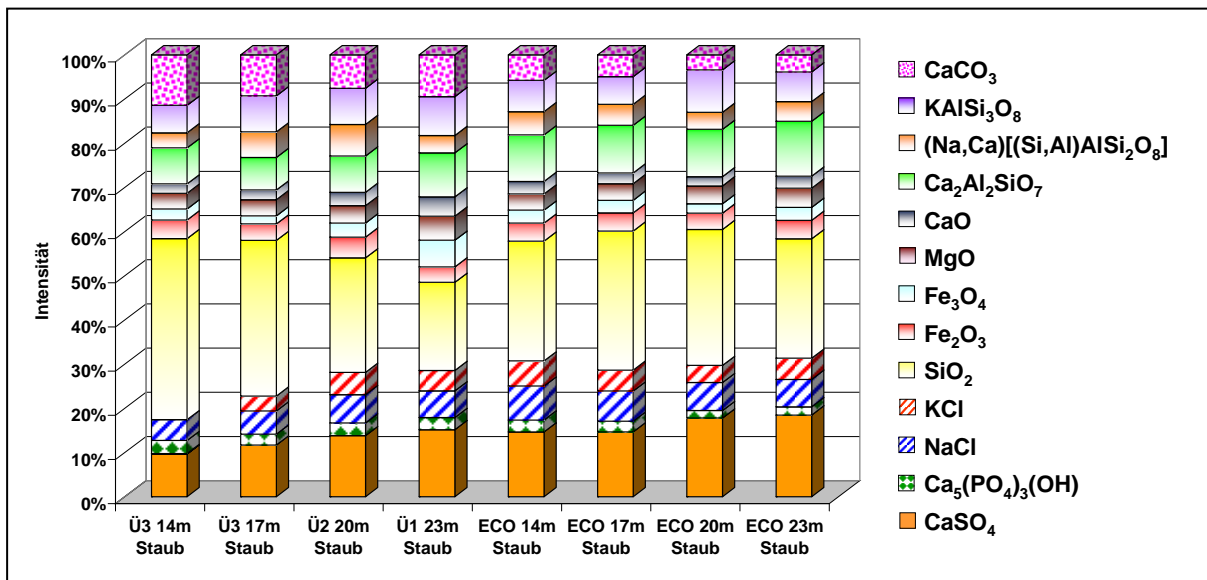


Abb. 166 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube: BMHKW

### 5.3.6 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge aus dem BMHKW und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im BMHKW bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 680°C bis ca. 170°C ab. Die dazugehörigen Sulfat- und Chloridphasen sowie Phosphat-, Oxid-, Silikat- und Carbonatphasen in den Belägen gehen aus Abb. 167 hervor.

Zu Beginn des Rauchgasweges zwischen ca. 680°C und 500°C dominieren bei den Sulfatphasen  $K_2Ca_2(SO_4)_2$ ,  $K_3Na(SO_4)_2$ ,  $KNaSO_4/K_3Na(SO_4)_2$  und  $Na_2SO_4$ . Danach steigen die Anteile an  $KNaSO_4$ ,  $Ca(K,Na)_2(SO_4)_2$  sowie  $K_2Pb(SO_4)_2$  deutlich an. Das Calciumsulfat Anhydrit ( $CaSO_4$ ) tritt erst ab ca. 400°C in höheren Konzentrationen im Mineralbestand auf. Über das gesamte Temperaturspektrum treten nahezu vergleichbare Anteile an Silikaten, Oxiden, Phosphat und Carbonat als Relikte aus dem Rauchgas auf.

Ebenso treten die Chloride Halit ( $NaCl$ ) und Sylvin ( $KCl$ ) über das gesamte Temperaturintervall auf, wobei Anreicherungen am Kesselende bei niedrigeren Temperaturen festgestellt werden.

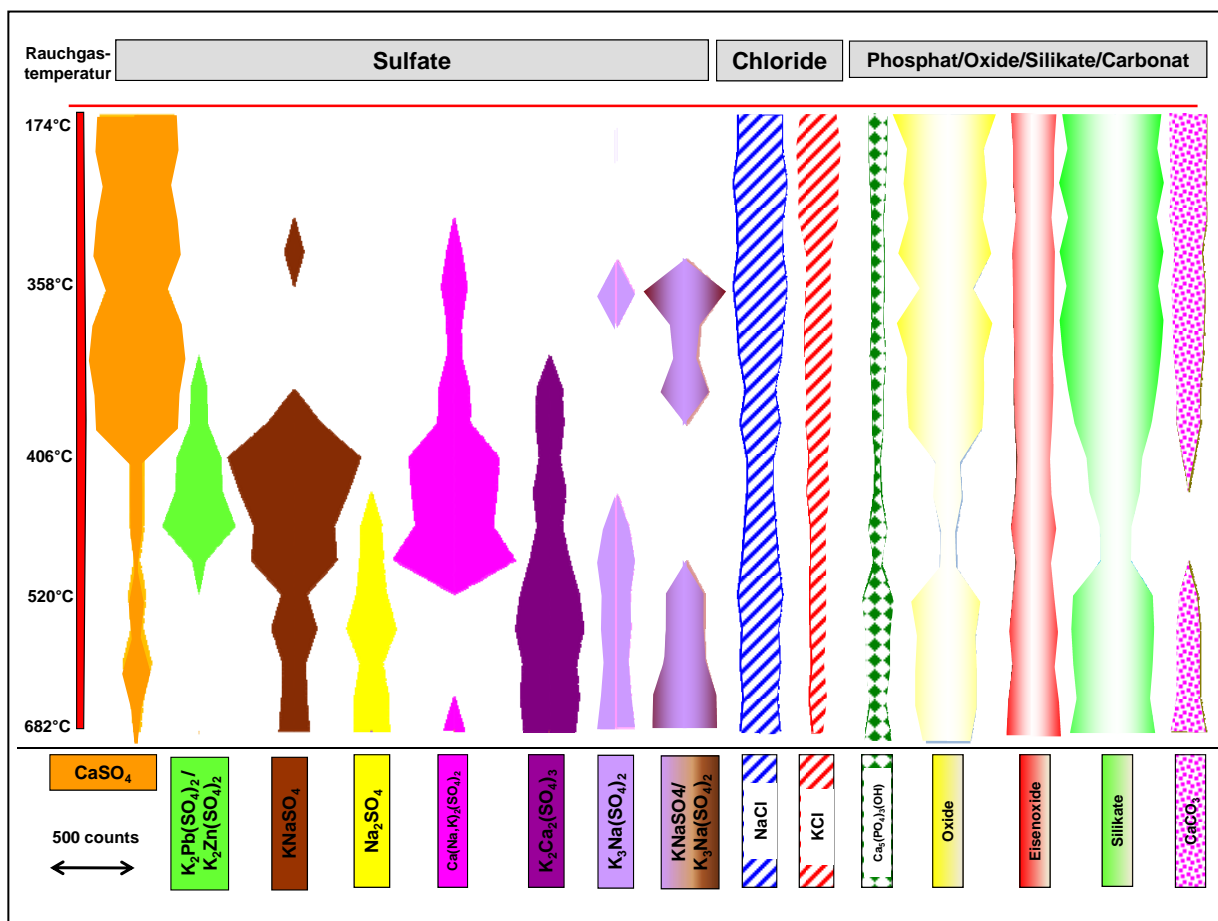


Abb. 167 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Wärmetauscherflächen: BMHKW

### 5.3.7 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge aus dem BMHKW gehen aus den Abb. 168 bis 170 hervor.

Die **Natrium- und Kaliumkonzentrationen** verlaufen in den Belägen des BMHKW nahezu parallel, wobei der Natriumgehalt immer zwischen 3-4% niedriger ist als der Kaliumgehalt. Die Gehalte beider Elemente liegen im Bereich zwischen 2% bis 4% (Na) und 2% bis 10% (K). Die Schwankungsbreiten können gut mit den Gehalten der K- Na-Sulfate korreliert werden. Ab dem ECO 5 treten die niedrigsten Na- und K-Konzentrationen auf. Hier ist der Anteil an Chloriden, Silikaten und Oxiden im Vergleich zu den Sulfaten deutlich angereichert (Abb. 168).

Die **Calciumgehalte** korrelieren mit den  $\text{CaSO}_4$ -Gehalten der mineralogischen Phasenanalyse und liegen im Bereich zwischen 4% und 14%, wobei die höchsten Calciumgehalte im hinteren Bereich des Kessels festgestellt werden (Abb. 168).

**Chlor** wird im vorderen Rauchgasweg in geringen Mengen in Form von Chloriden angeweht und nimmt am Ende des Kessels auf Grund von Kondensation der Chloride im kälteren Kesselbereich zu. Die Chloridkonzentrationen schwanken zwischen 0,1% und 4% (Abb. 168).

Die **Schwefelwerte** liegen zwischen 2% und 15%, wobei die niedrigeren Gehalte im hinteren Kesselbereich auftreten. Die Schwefelgehalte können den Ergebnissen der mineralogischen Untersuchung direkt zugeordnet werden (Abb. 168).

Der **Phosphorgehalt** liegt in allen Proben unter 0,6% und zeigt keine Tendenzen. Das Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) konnte in allen Belagsproben in geringem Umfang nachgewiesen werden (Abb. 168).

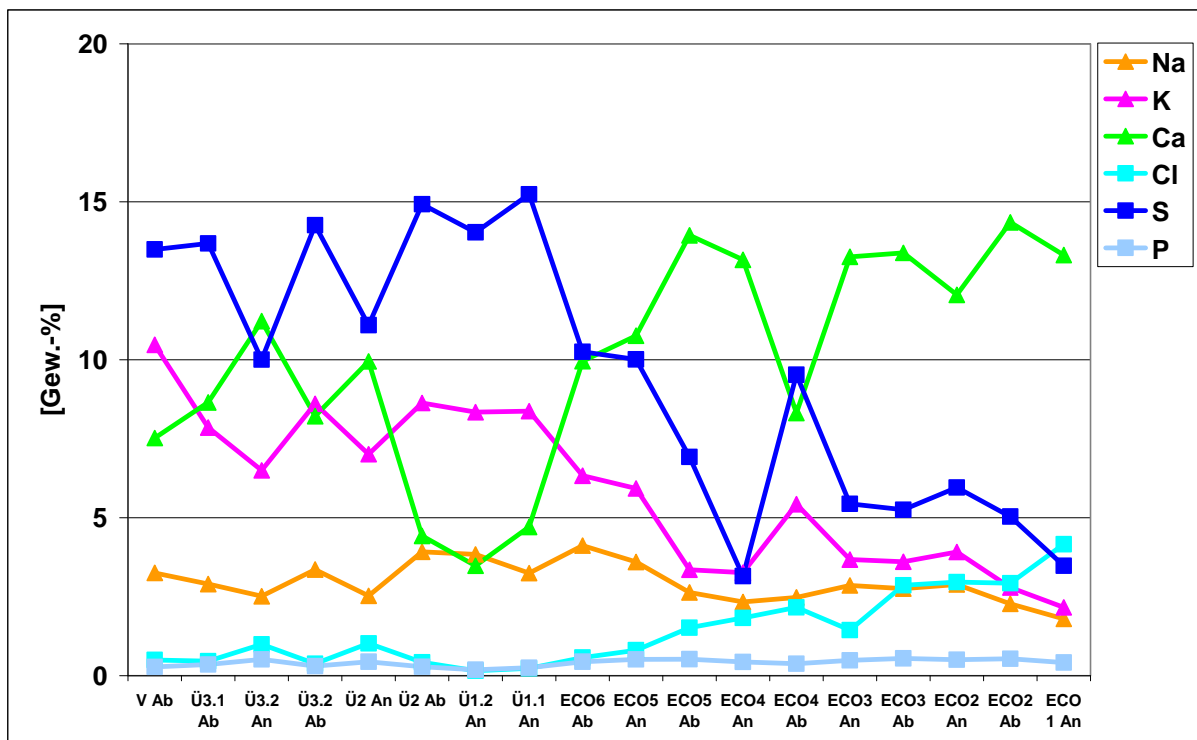


Abb. 168 Hauptelementverteilung in den Belägen: BMHKW

Die **Eisen**konzentrationen liegen zwischen 0,7% und nahezu 6% und können direkt mit den mineralogischen Untersuchungsergebnissen korreliert werden, da sie parallel zu den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten (Hämatit) verlaufen (Abb. 169).

Die **Zink**gehalte liegen zwischen 1% und nahezu 3% und lassen keine Tendenz erkennen. Da die mineralogischen Untersuchungen keinen Hinweis auf reine zinkhaltige Sulfatphasen ergaben, kann davon ausgegangen werden, dass Zink in Kalium-, Natrium-, und Blei-Sulfate in geringen Mengen eingebaut ist. Außerdem kann Zink in die silikatischen Melilithe eingebaut werden, (Abb. 169).

Die **Blei**gehalte liegen im gesamten beprobten Kesselbereich zwischen 0,07% und 7,3%. Sie zeigen eine eindeutige Tendenz zu den gemessenen Kalium-Blei-Sulfaten (Abb. 169).

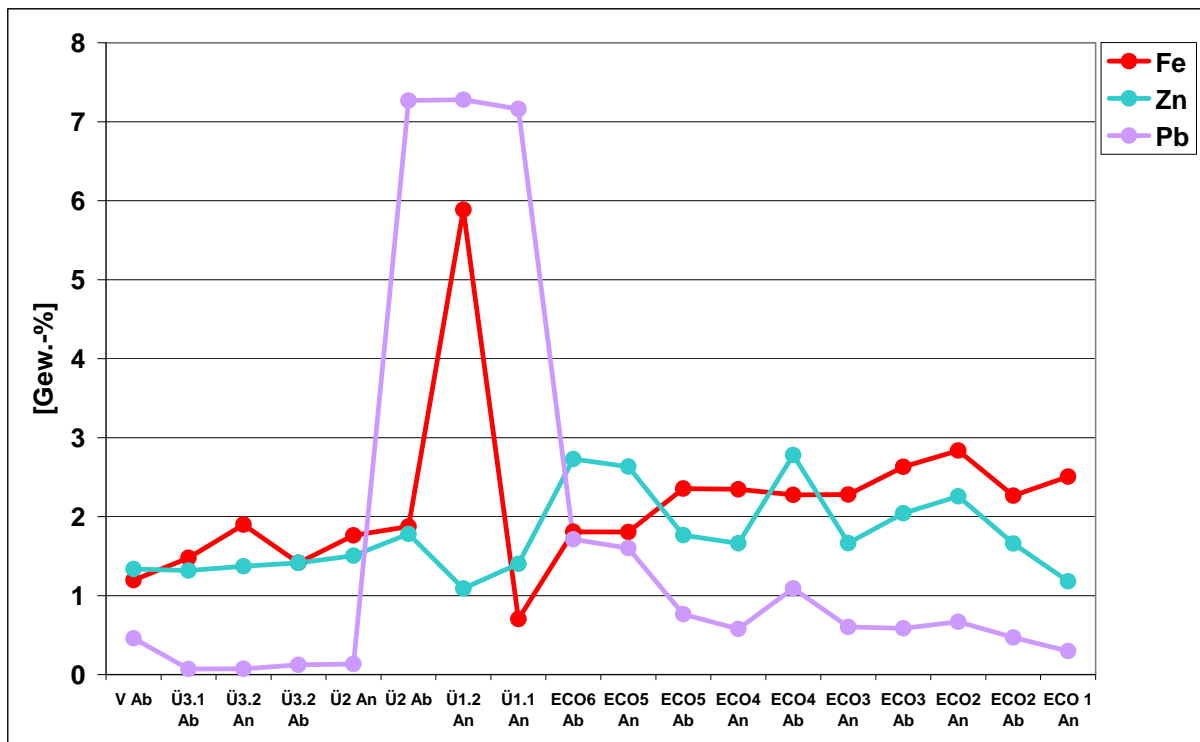


Abb. 169 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: BMHKW

**Chrom** und **Nickel** treten nur in sehr geringen Mengen von < 0,05% auf mit Ausnahme der erhöhten Werte im Überhitzer 1.2 Anströmseite. Die Chromwerte sind i.A. höher als die Nickelwerte (Abb. 170).

**Kupfer** ist über alle Beläge im Kessel relativ gleich verteilt. Die Gehalte liegen zwischen 0,04% und 0,1% (Abb. 170).

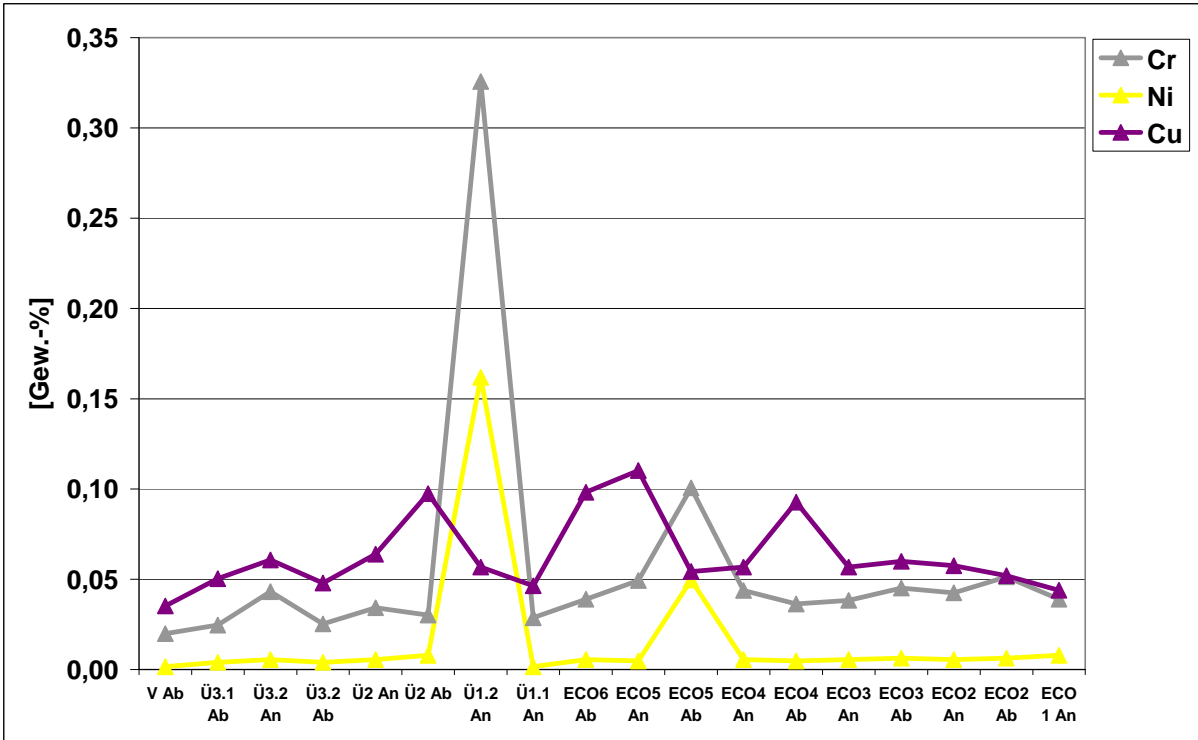


Abb. 170 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: BMHKW

## 6. Belagsbildung in einem EBS-Heizkraftwerk

Das untersuchte EBS-Heizkraftwerk besitzt eine Wirbelschichtfeuerung zur energetischen Verwertung von Reststoffen aus der Herstellung von Spezialpapieren.

Als Brennstoff werden ca. 75% Ersatzbrennstoff (EBS) und ca. 20% bis 30% Steinkohle eingesetzt. Der EBS setzt sich zum größten Teil aus Produktionsresten aus der Papiererzeugung zusammen. In wechselnden Mengen werden Schlämme aus der Abwasserreinigung sowie sonstige Abfallströme, wie z.B. Dämmstoffe aus der Automobilindustrie, die in unregelmäßigen Mengen und Abständen zum EBS zudosiert werden, thermisch mitbehandelt.

### 6.1 Probenahme

Zur Überprüfung der Repräsentativität der Untersuchungsergebnisse wurden die Beläge im Abhitzekessel des EBS-Kraftwerkes zweimal im Abstand von 5 Monaten beprobt, wobei die verfahrenstechnischen Randbedingungen vergleichbar waren. Die Probenahmepunkte der Beläge im Bereich der Überhitzer und Economizer im Kessel des EBS-Kraftwerkes sind in Abb. 171 dargestellt. Außerdem wurden Umlaufaschen, Bettaschen und Flugaschen beprobt. Die einzelnen Proben wurden jeweils mineralogisch und chemisch charakterisiert. Schichtungen oder optisch erkennbare Inhomogenitäten in einzelnen Belagsproben wurden getrennt analysiert.

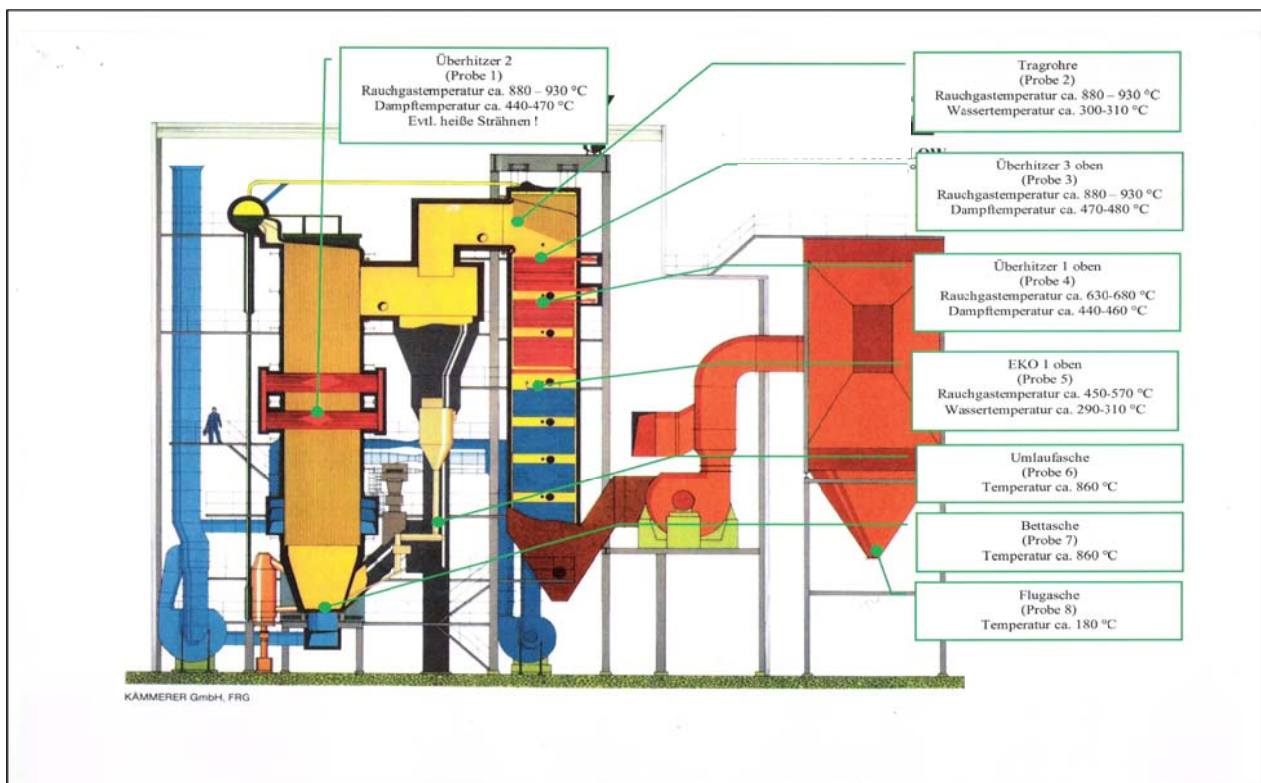


Abb. 171 Fließschema und Probenahmepunkte: EBS-Heizkraftwerk

## 6.2 Untersuchungsergebnisse 1. Probenahme

### 6.2.1 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Das makroskopische Erscheinungsbild der Beläge variiert entlang der Rauchgasrichtung nur gering. Die Beläge sind meist kompakt aufgebaut oder sie setzen sich aus wenigen Schichten zusammen. Sie können mit der Hand gebrochen werden, sind aber teilweise auch hammer- bis meißelhart. Eine Ausnahme stellen die Beläge mit einer ausgeprägten Zonierung im Bereich der Tragrohre dar (Abb. 172, 173).

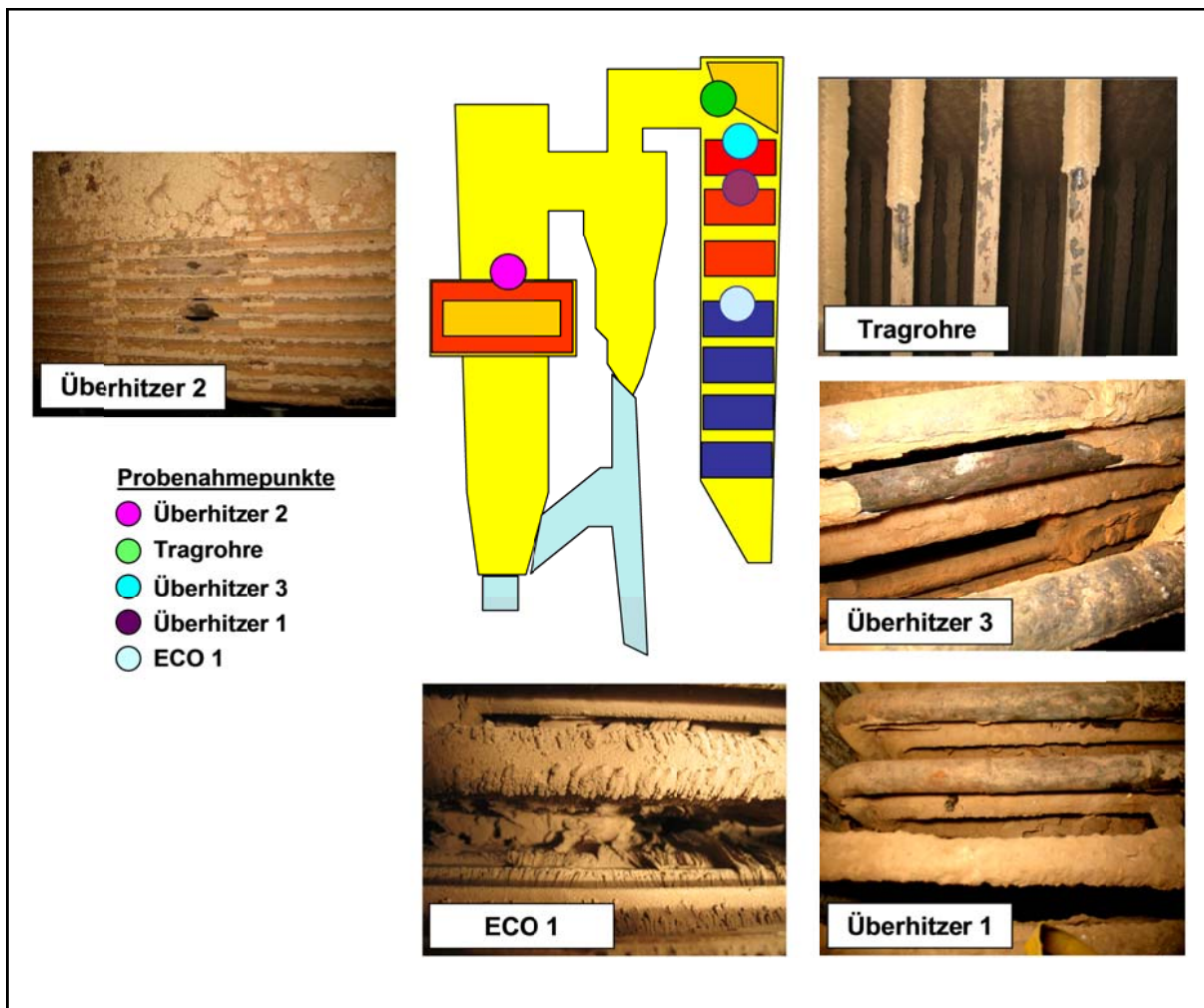


Abb. 172 Makroskopischer Aufbau der Beläge: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

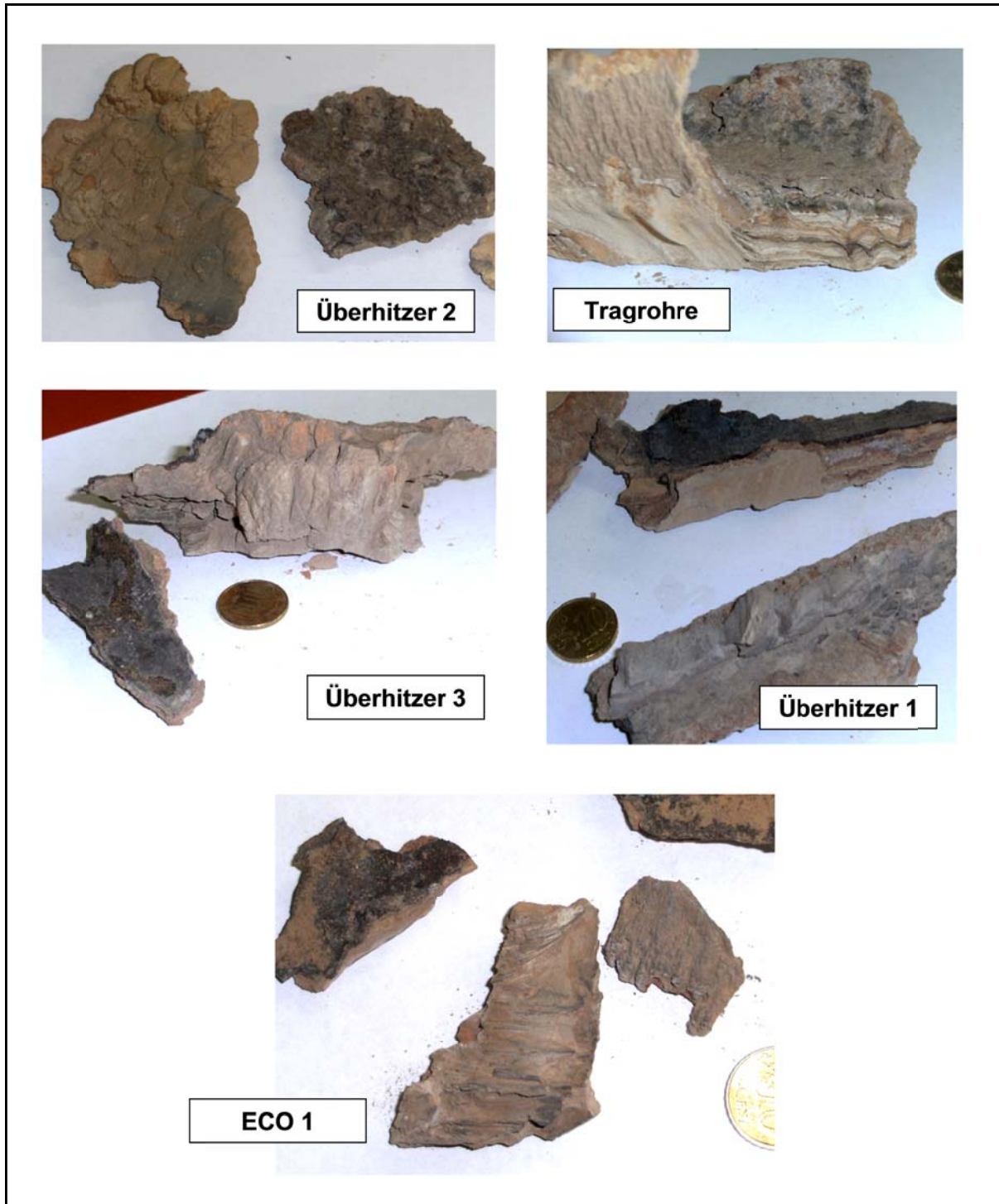


Abb. 173 Makroskopischer Aufbau der Beläge: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

### 6.2.2 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die verschiedenen Beläge bestehen aus Mineralphasen aus den Gruppen der Sulfate, Chloride, Silikate, Phosphate, Oxide und Carbonate. Das Mineralspektrum ändert sich entlang des Rauchgasweges nur geringfügig, jedoch treten die einzelnen Mineralphasen in den Belägen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auf (Abb. 174).



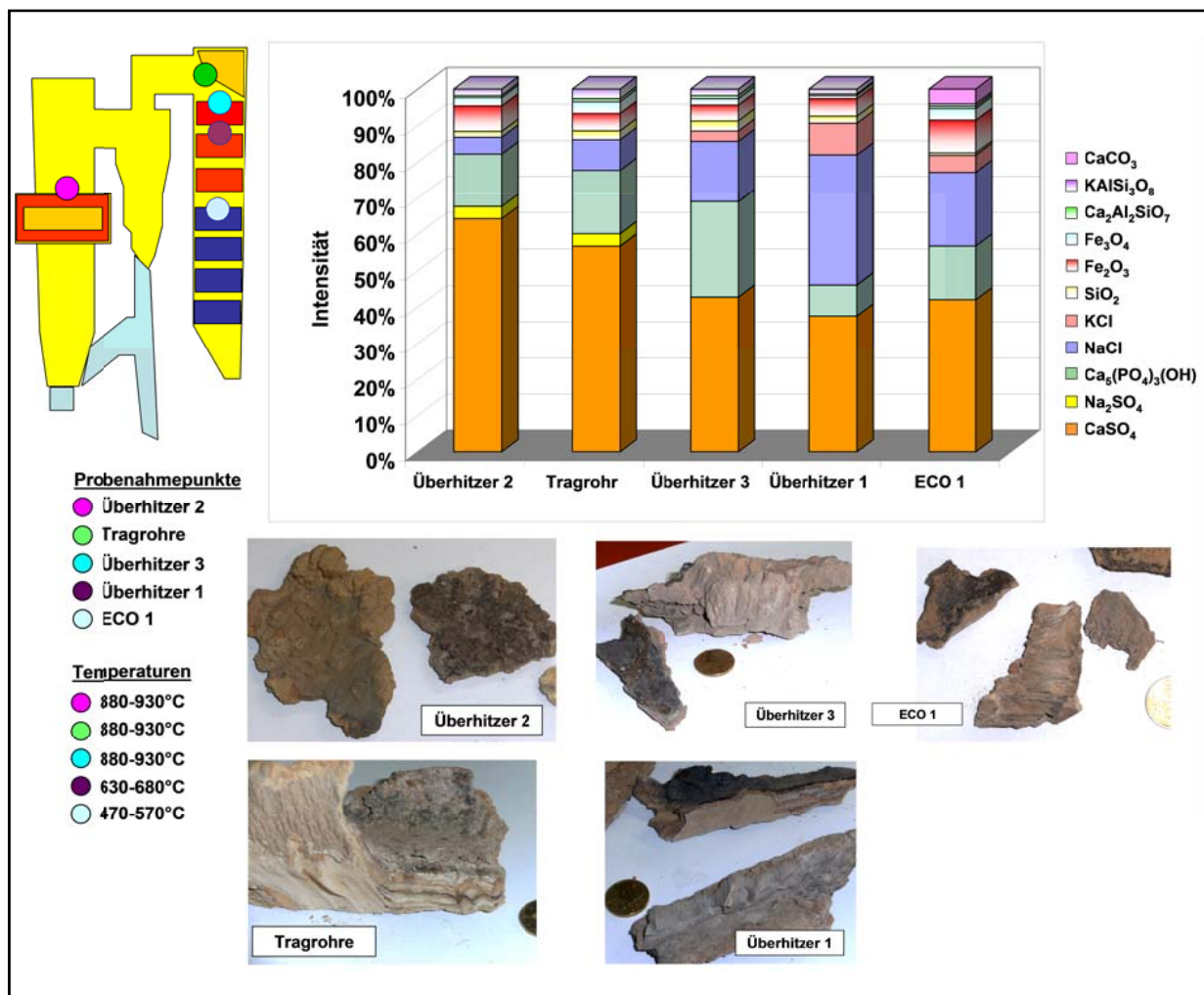


Abb. 174 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge zusammen mit den Rauchgastemperaturen: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

Die Beläge setzen sich im Wesentlichen aus einer geringen Anzahl von Mineralphasen zusammen:

- das Calciumsulfat Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>),
- das Calciumphosphat Apatit (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)),
- die Chloride: Halit (NaCl) und Sylvin (KCl) sowie die
- Silikate und Oxide als feste Rauchgaspartikel, wobei die Eisenoxide größtenteils auf Korrosionsprodukte der Rohre zurückgehen.

Zu Beginn des Rauchgasweges im Bereich des Überhitzers 2 und der Tragrohre werden die höchsten Anhydritgehalte (CaSO<sub>4</sub>) sowie in sehr geringem Umfang Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Belägen festgestellt, während die höchste Chloridanreicherung (NaCl, KCl) in den Belägen am Überhitzer 1 bei Rauchgastemperaturen zwischen 630°C und 680°C und Dampftemperaturen zwischen 440°C und 460°C auftritt. Der Phosphatanteil ist zu Beginn des Rauchgasweges bis zum Bereich des Überhitzers 1 relativ hoch.

Eine Betrachtung der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohrseite zeigt, dass bei den untersuchten Proben im rohrnahen Bereich der Tragrohre und des

Überhitzers 3 die Chloride sehr stark angereichert sind. Demgegenüber treten geringere Chloridanreicherungen im Bereich des Überhitzers 2 auf, die möglicherweise auf die abrasive Wirkung des Wirbelsandes und von festen Anhydrit- und Staubpartikeln im Rauchgas zurückgeführt werden können, die in diesem Bereich besonders ausgeprägt ist. Die Phosphatphase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  wird in den Belägen auf der Rohrseite nur in sehr geringem Umfang festgestellt und deutet daher auf einen Transport als festes Partikel mit den Rauchgasen an die Wärmetauscherflächen hin (Abb. 175).

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rauchgasseite liefert Informationen über die ursprüngliche Zusammensetzung des Rauchgases, dessen feste und teigige Partikel maßgeblich die Beläge mit aufbauen. Hierbei wird deutlich, dass alle Phasen, die in den untersuchten Belägen festgestellt wurden, bereits in fester Form im Rauchgas vorhanden sind, mit Ausnahme derjenigen Chloride, die an der kalten Rohroberfläche zu Beginn der Belagsbildung kondensieren (Abb. 175).

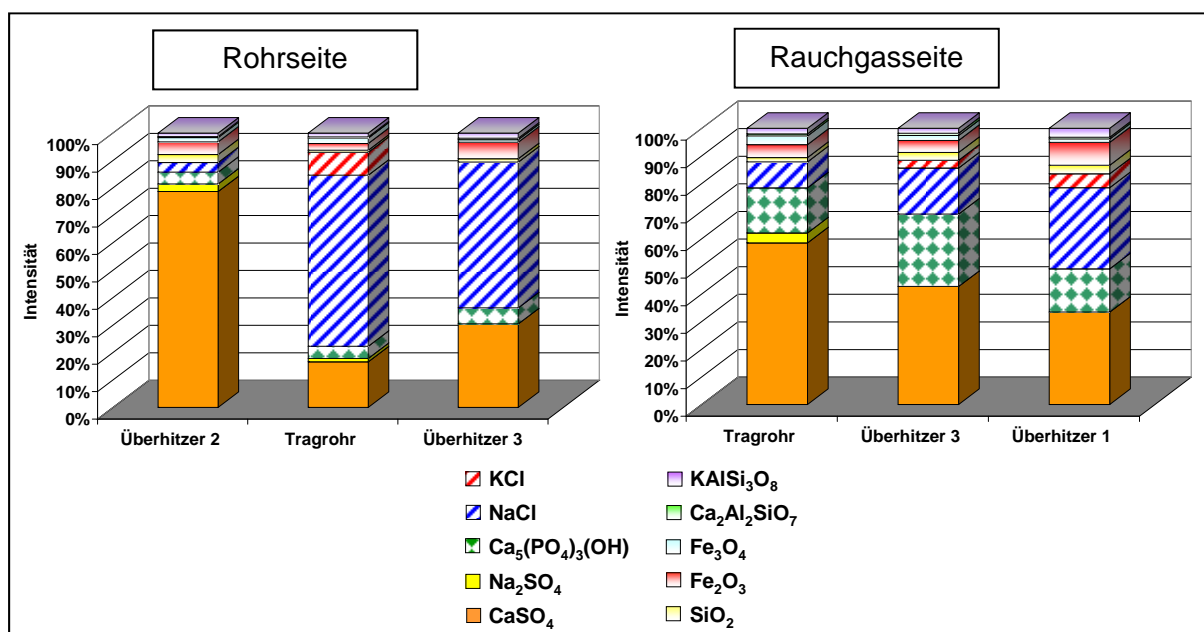


Abb. 175 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

Neben den Belägen auf den Wärmetauscherflächen wurden auch die Bettasche (Wirbelgut) und die Umlaufasche, die bei Temperaturen von ca. 860°C gebildet wurden, mineralogisch charakterisiert. Der Hauptbestandteil der Bettasche und der Wirbelasche ist das Oxid Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), das als Wirbelsand in die Wirbelschichtfeuerung eingebracht wird. Daneben treten akzessorisch und/oder im Spurenbereich die Silikate Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), Åkermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), Kalifeldspat ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), Plagioklas ( $(\text{Na,Ca})[(\text{Si,Al})\text{AlSi}_2\text{O}_8]$ ) und Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), die Oxide Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), das Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) und das Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) auf (Abb.176).

Bei o.g. Mineralphasen muss zwischen Mineralphasen, die beim Verbrennungsprozess im Wirbelbett neu entstanden sind, wie z.B. Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), Åkermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) und Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und Mineralphasen, die Relikte aus mineralischen Fremdstoffen darstellen und mit dem Verbrennungsinput in den Verbrennungsraum eingebracht wurden, unterschieden werden. Bei diesen Mineralphasen handelt es sich vorwiegend um Plagioklas ( $(\text{Na,Ca})[(\text{Si,Al})\text{AlSi}_2\text{O}_8]$ ) und Kalifeldspat ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), die z.B. Gesteine oder Bodenpartikel aufbauen.

Der Mineralbestand der Bettasche und der Umlaufasche besteht somit aus Mineralphasen, die während des Verbrennungsvorganges im Wirbelbett neu gebildet werden und aus Mineralphasen der Relikte, die während des Verbrennungsvorganges nicht verändert werden (Durchläufer). Diese neu entstandenen Mineralphasen lagern sich meist konzentrisch um einen Kern an, der aus dem Wirbelsand Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) besteht.

Um den gesamten Rauchgasweg abzubilden, wurde zusätzlich auch die Flugasche untersucht. Neben den o.g. Mineralphasen treten hier zusätzlich Minerale auf, die auf Feinpartikel sowie Reagenzien aus der Rauchgasreinigung zurückgehen, wie. z.B.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder feinverteiltes Aluminium (Abb. 176).

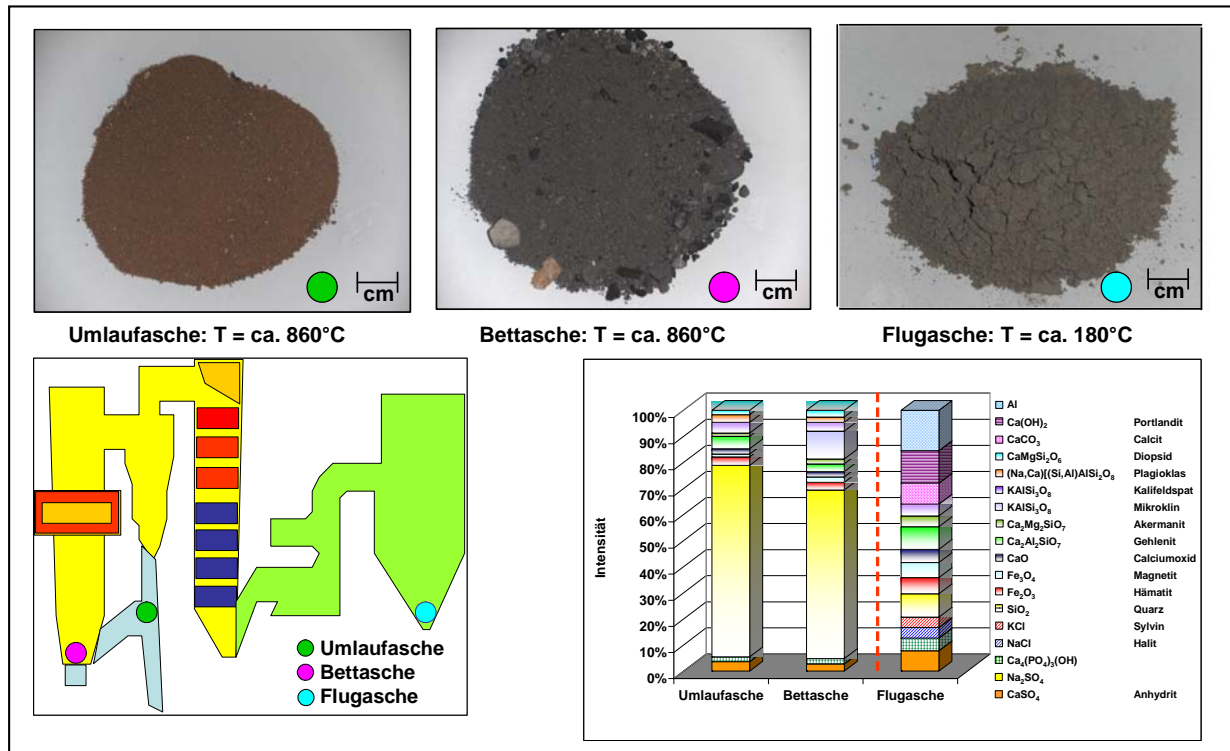


Abb. 176 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Umlaufasche, Bettasche und der Flugasche: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

### 6.2.3 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Da die einzelnen Beläge im EBS-Kraftwerk Unterschiede in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild aufweisen und häufig Beläge mit mehreren Schichten oder Zonen auftreten, wurden die Beläge zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht.

Zu Beginn des Rauchgasweges treten bei Rauchgastemperaturen von ca. 930°C bis 880°C an den Rohren des **Überhitzers 2** kompakte Beläge auf, die nur schwer mit der Hand gebrochen werden können. An der Rohrseite wird eine dunkle Schicht festgestellt, die Reste der korrosiven Schutzschicht darstellt. Eine ausgeprägte Korrosionsschicht ist im Bereich des Überhitzers 2 nicht vorhanden. Die Beläge setzen sich im Wesentlichen aus dem Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) zusammen. Als weiteres Sulfat tritt in geringen Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf. Daneben werden das Phosphat Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , das in Richtung Rohrseite abnimmt, das Chlorid Halit ( $\text{NaCl}$ ), die Silikate Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) und Kalifeldspat ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) sowie die Oxide Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) festgestellt (Abb. 177).

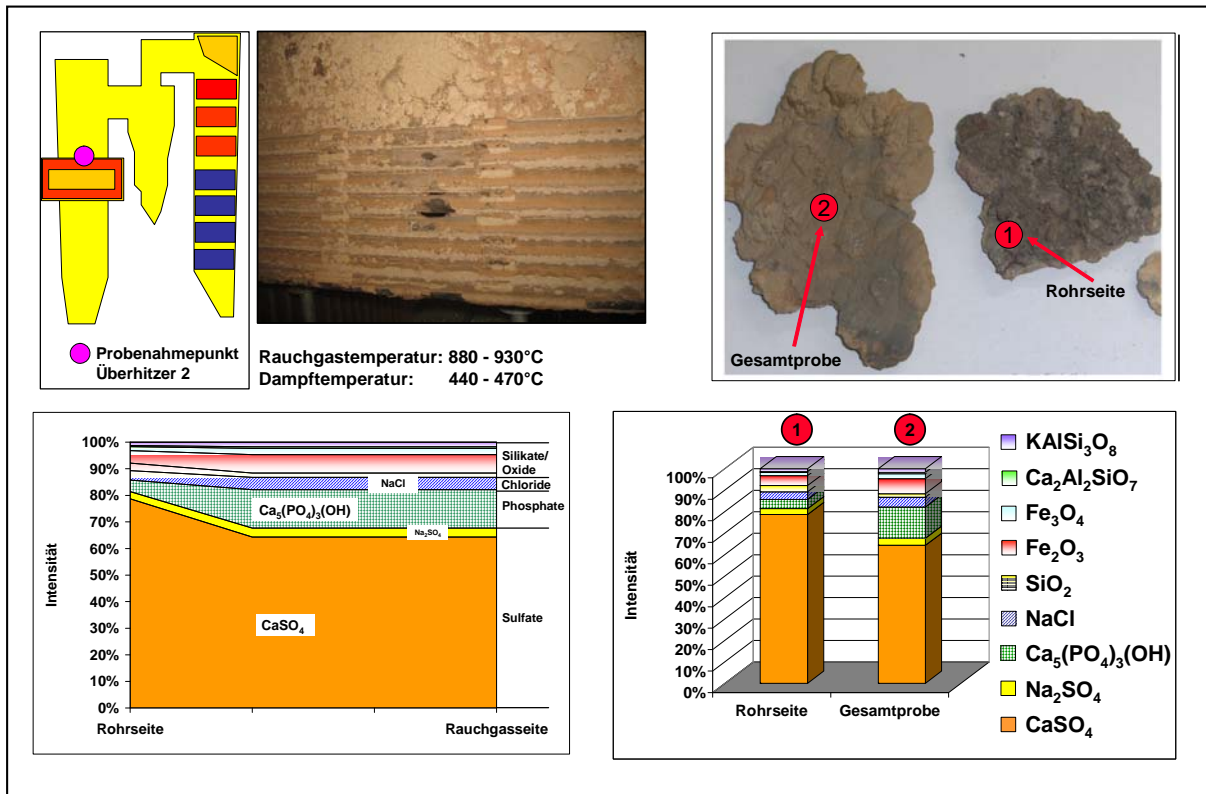


Abb. 177 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 2: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

Im Bereich der **Tragrohre** entstehen bei Rauchgastemperaturen von 930°C bis 880°C Beläge, die mit der Hand gebrochen werden können bzw. teilweise hammer- bis meißelhart sind und eine auffallende Zonierung im Bereich von Zehntelmillimetern aufweisen. Das Mineralspektrum entspricht den Belägen des Überhitzers 2, allerdings werden an der Rohrseite starke Anreicherungen des Chlorides Halit (NaCl) sowie etwas weniger ausgeprägte Anreicherungen von Sylvin (KCl) festgestellt. Dies geht auf die relativ kühlen Oberflächen der Tragrohre (300°C bis 310°C) zurück (Abb. 178).

Die Beläge im Bereich des **Überhitzers 3** oben zeigen bei Entstehungstemperaturen im Rauchgas von 930°C bis 880°C teilweise einen zonierten Aufbau und können mit der Hand gebrochen werden. Stellenweise sind die Beläge jedoch auch hammer- bis meißelhart. Die mineralogische Phasenzusammensetzung entspricht den Belägen aus dem Bereich der Tragrohre. Auch hier kommt es zu einer starken Anreicherung von Chloriden im Bereich der Rohrseite, wobei gleichzeitig, aufgrund der im Vergleich höheren Dampftemperaturen von 470°C bis 480°C, deutliche Korrosionseffekte auftreten, die durch erhöhte Eisenmineralgehalte in den Belägen bestätigt werden (Abb. 179).

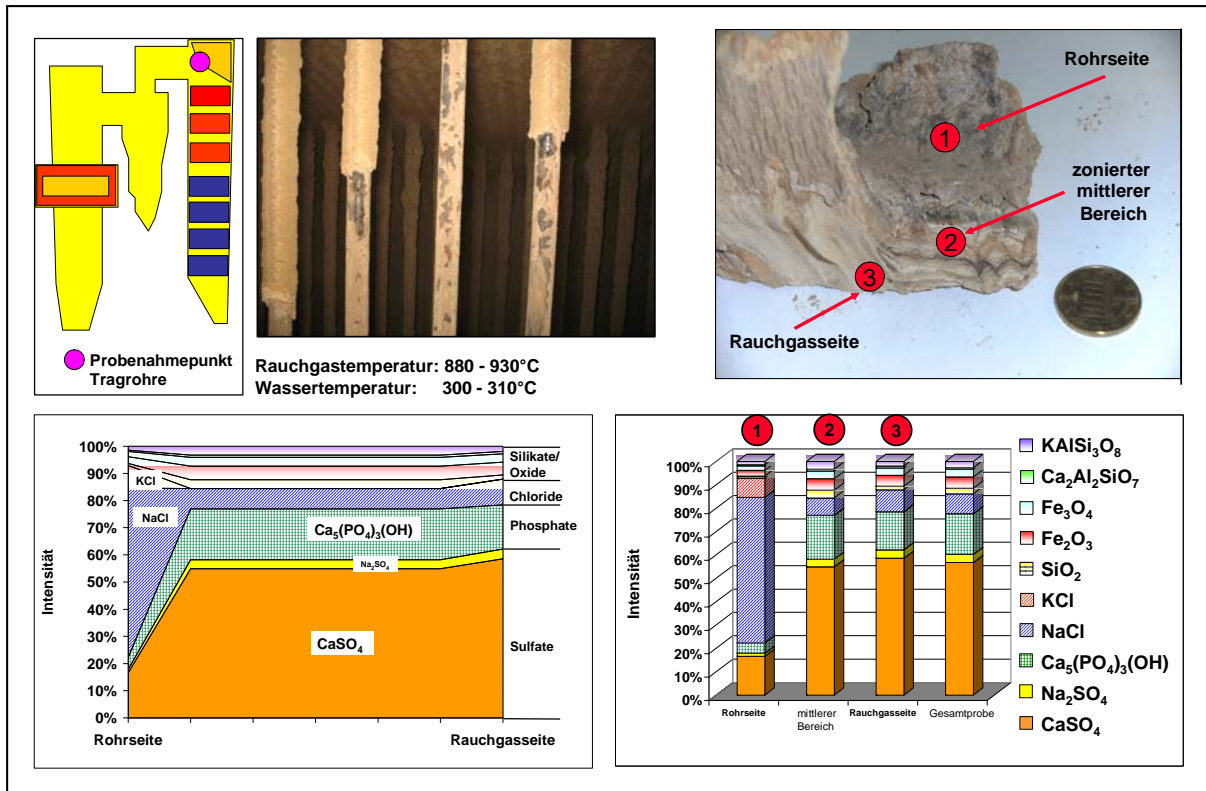


Abb. 178 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag der Tragrohre: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

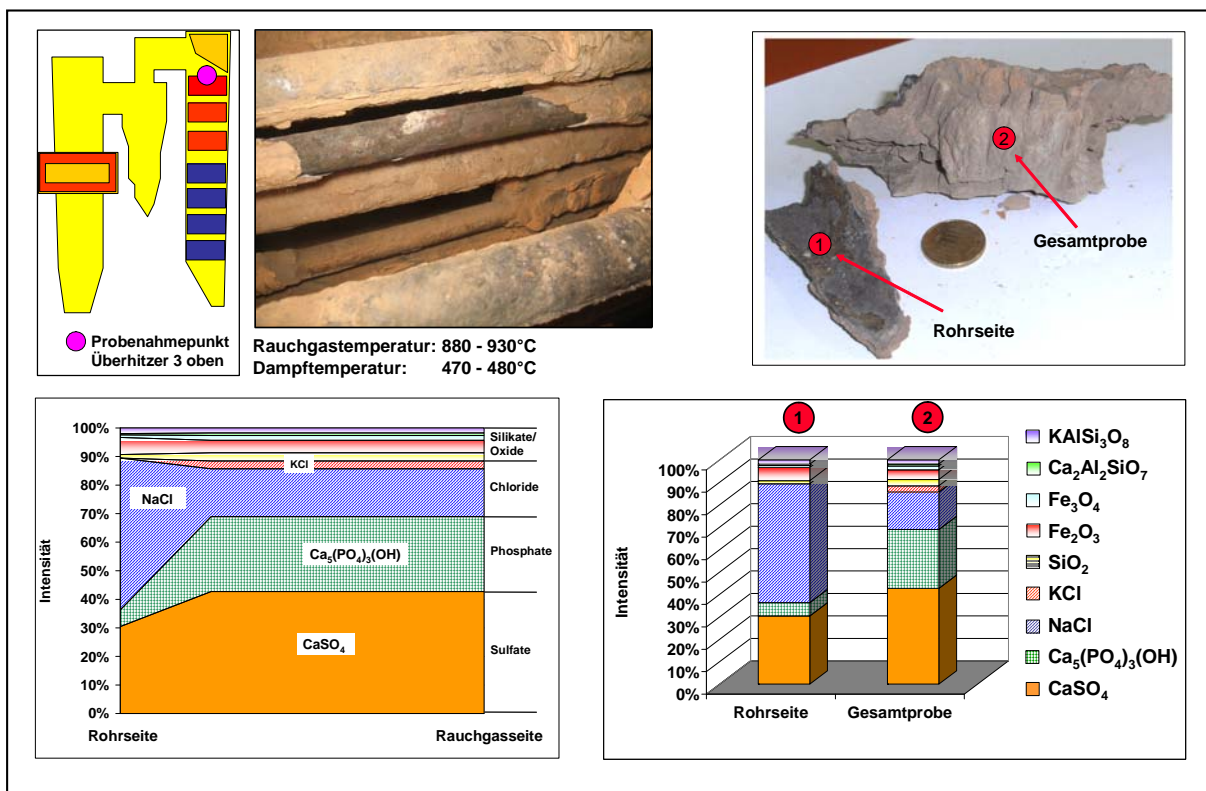


Abb. 179 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

## 6.2.4 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im Kessel bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 930°C (Überhitzer 2) bis ca. 470°C (Bereich der Economizer 1) ab (Abb. 180).

Der Mineralbestand der Beläge wird im Wesentlichen von der Sulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bestimmt. Sowohl Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) als auch das Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) treten über den gesamten Temperaturbereich des Kessels auf und stellen somit bei diesen Temperaturverhältnissen in den Belägen stabile Mineralphasen dar. Chloride werden in allen untersuchten Belägen angetroffen, wobei eine Anreicherung in den kälteren Kesselbereichen (Rauchgastemperatur/Dampftemperatur) zu erkennen ist.

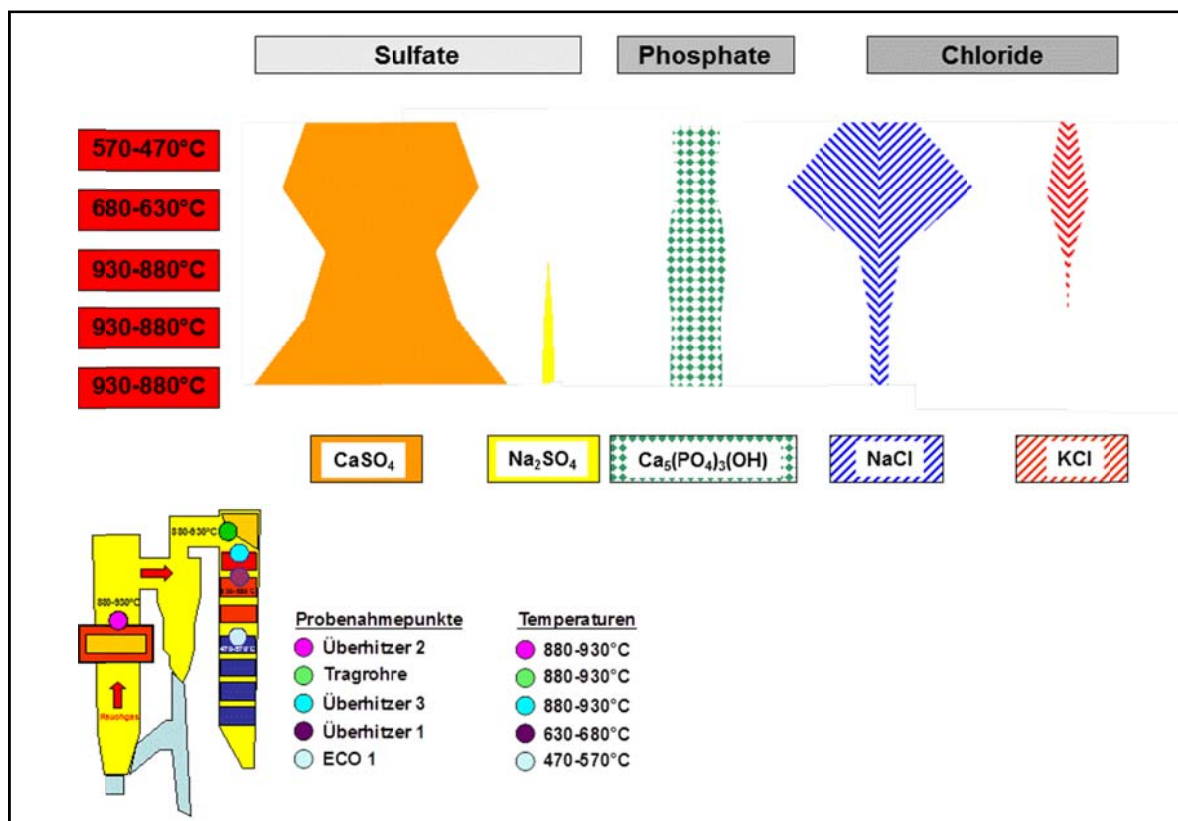


Abb. 180 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzerflächen und Economizer: EBS-Heizkraftwerk, 1.Probenahme

## 6.2.5 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk gehen aus den Abb. 181 bis 183 hervor.

Die **Natrium- und Kaliumgehalte** verlaufen in den einzelnen Proben der Beläge des EBS-Heizkraftwerkes fast parallel und auf ähnlichem Konzentrationsniveau. Die Natriumgehalte liegen zwischen 1% und 11%, die Kaliumgehalte zwischen 2% und 7%. Der sprunghafte Anstieg beider Elemente im Bereich des Überhitzers 1 kann auf den starken Anstieg der Chloride ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) zurückgeführt werden (Abb. 181).

Die **Calcium**gehalte der Beläge gehen auf die unterschiedlichen Anteile von  $\text{CaSO}_4$  und  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}))$  zurück und schwanken zwischen 6% und 17% (Abb. 181).

Die **Chlorgehalte** nehmen am Ende des Kessels aufgrund der Kondensation der Chloride im kälteren Kesselbereich zu und erreichen Werte von 4%, während sie in den Belägen am Kesselanfang unter 1% liegen (Abb. 181).

Die **Schwefel**werte liegen zwischen 5% und 13%, wobei die niedrigeren Gehalte im Bereich des Abhitzekeessels auftreten und die unterschiedlichen Anhydritgehalte ( $\text{CaSO}_4$ ) widerspiegeln. Dies korreliert mit den höheren Chlorwerten (Abb. 181).

Der **Phosphorgehalt** liegt in allen Proben unter 0,5% und zeigt keine Tendenzen (Abb. 181).

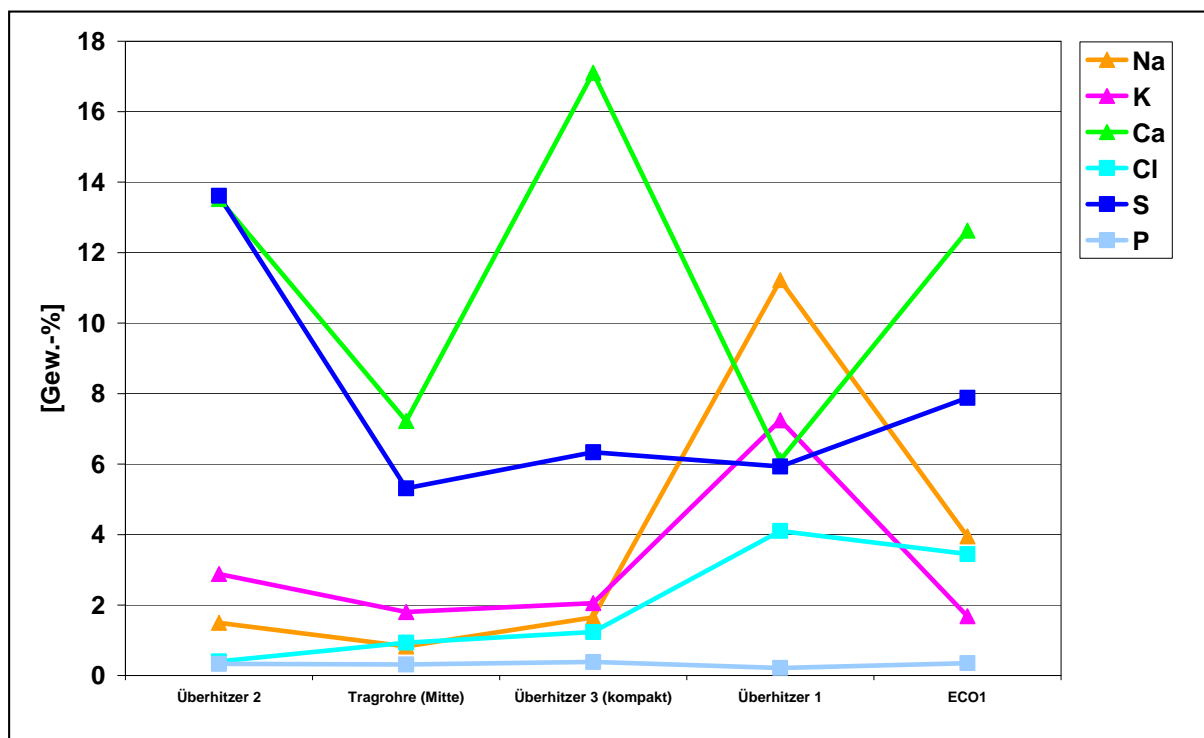


Abb. 181 Hauptelementverteilung in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

Die **Eisengehalte** liegen zwischen 2% und 6% und spiegeln, mit Ausnahme des ECO 1, die mineralogischen Untersuchungsergebnisse wider, da sie gut mit den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten korrelieren (Abb. 182).

Die **Zink-** und **Bleige**halte liegen unter 1% und sind relativ homogen in den Belägen verteilt (Abb. 182).

**Chrom** und **Nickel** treten in nur sehr geringen Mengen von  $< 0,1\%$  auf (Abb. 183).

Die **Kupfer**werte liegen zwischen 0,2% und 1,3%. Sie zeigen in Rauchgasrichtung ab dem Überhitzer 1 eine deutlich ansteigende Tendenz (Abb. 183).

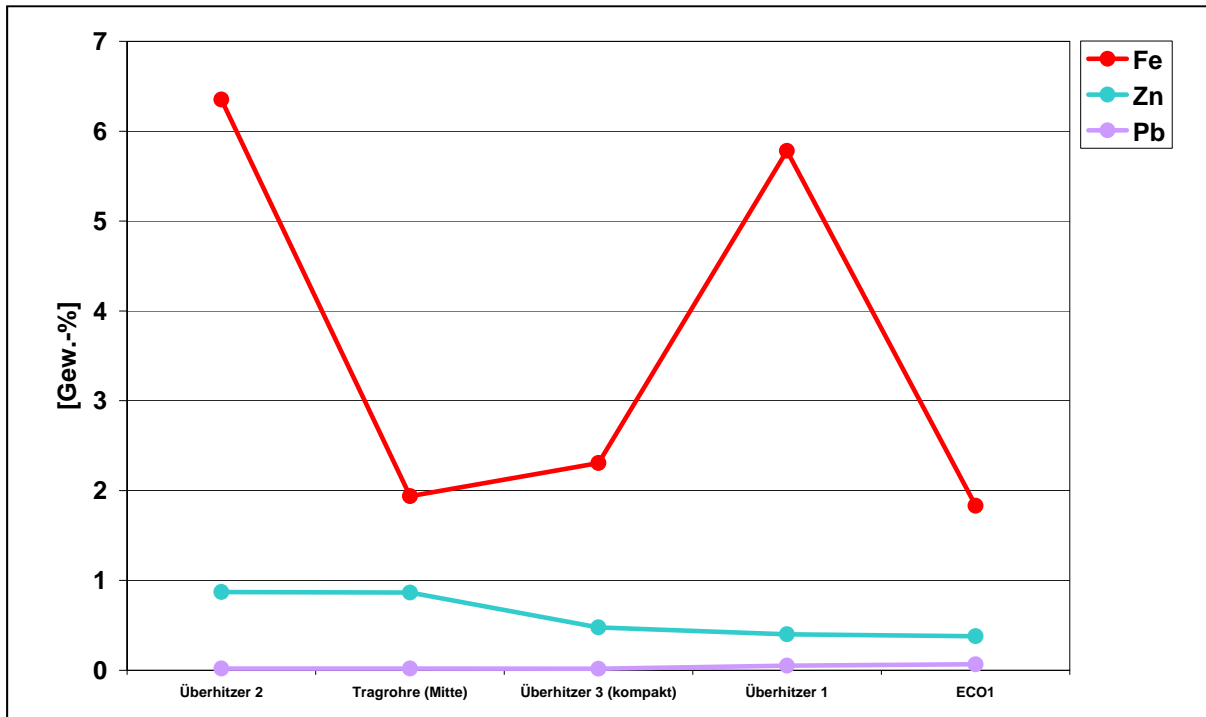


Abb. 182 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme

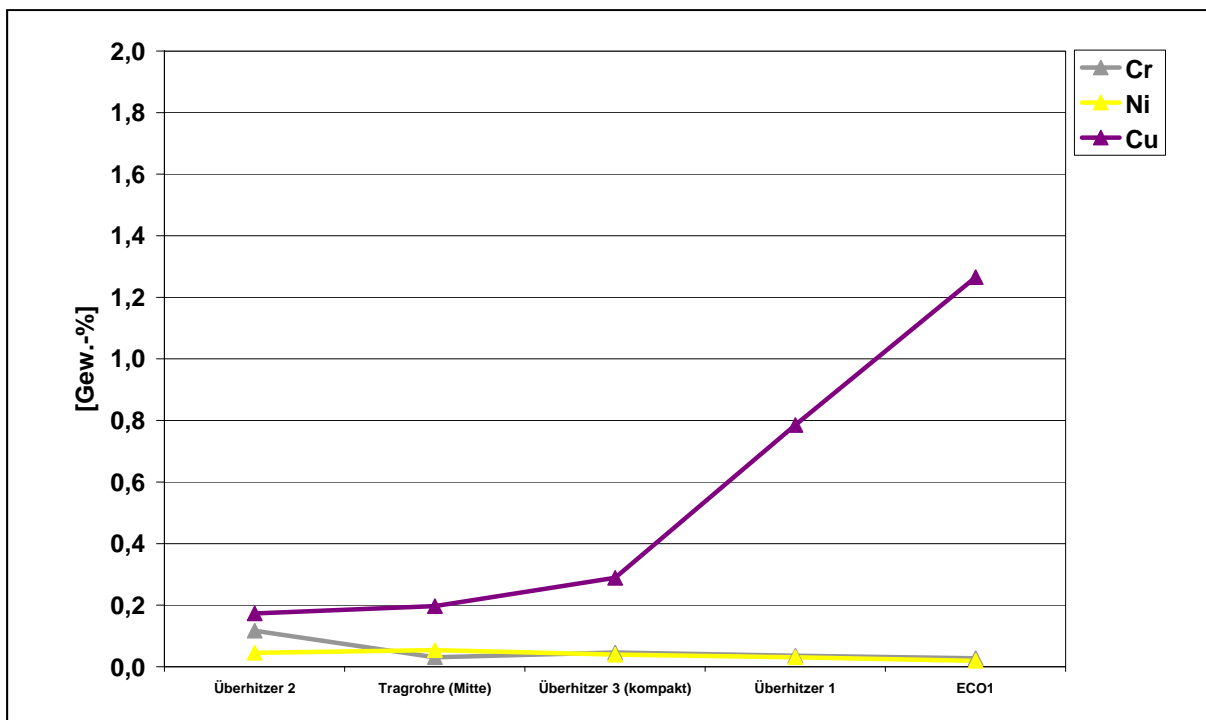


Abb. 183 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 1. Probenahme



## 6.3 Untersuchungsergebnisse 2. Probenahme

### 6.3.1 Makroskopische Beschreibung der Beläge

Das makroskopische Erscheinungsbild der Beläge der 2. Probenahme ist mit Ausnahme der optisch sichtbaren Chloridanreicherungen nahezu identisch mit dem makroskopischen Erscheinungsbild der Beläge der 1. Probenahme (Abb. 184).

### 6.3.2 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge der 1. und 2. Probenahme zeigt ein vergleichbares Mineralspektrum, jedoch treten die einzelnen Mineralphasen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auf. Die Beläge der 2. Probenahme zeigen deutlich erhöhte Chloridgehalte bei gleichzeitig geringeren Sulfatgehalten (Anhydrit) und Phosphatgehalten. Auch treten hier akzessorisch Carbonat und  $K_2Pb(SO_4)_2$  auf, während in den Belägen der 1. Probenahme im Spurenbereich  $Na_2SO_4$  und deutlich höhere Phosphatgehalte festgestellt wurden (Abb. 185).

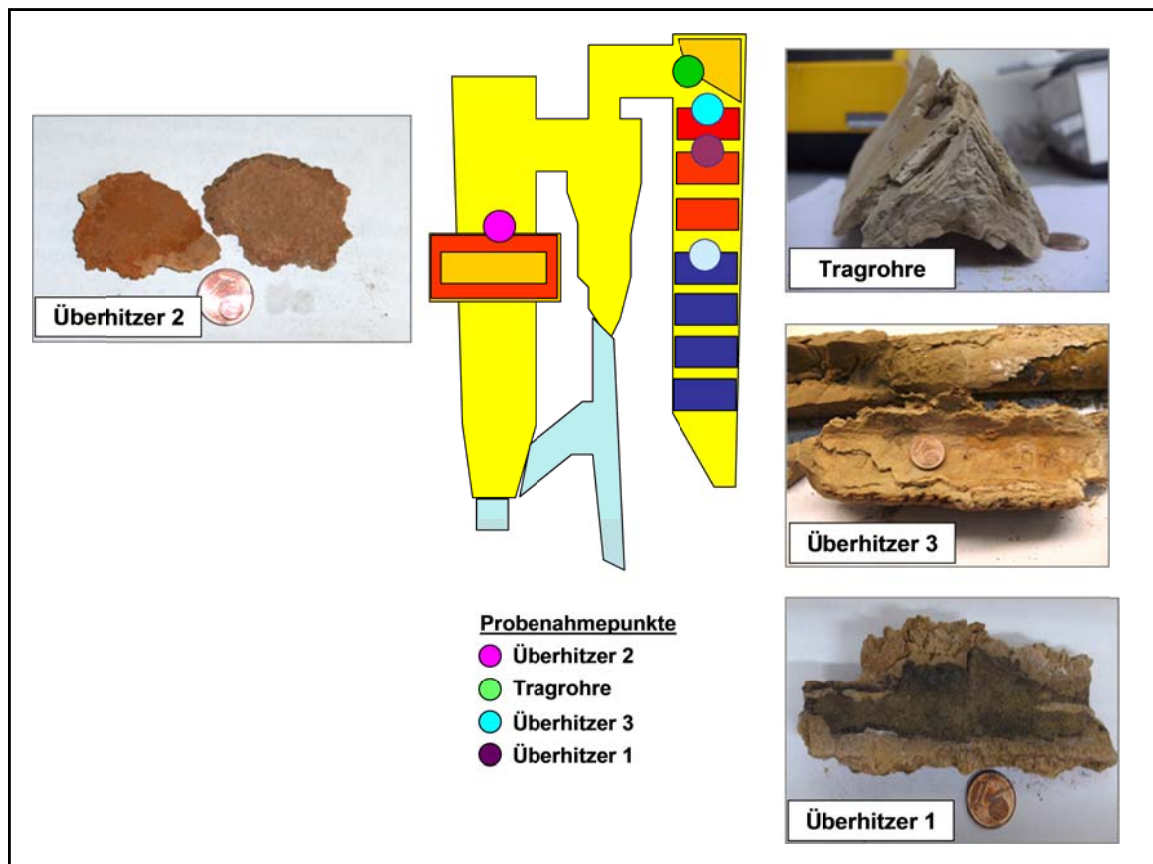


Abb. 184 Makroskopische Aufbau der Beläge: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

Die rohrnahen Bereiche zeigen sowohl bei der 1. als auch bei der 2. Probenahme sehr hohe Chloridanreicherungen und besitzen somit ein hohes Korrosionspotential, wobei insgesamt betrachtet, die Beläge der 2. Probenahme deutlich höhere Chloridgehalte aufweisen und somit auf eine höhere Korrosionsaggressivität der Beläge hinweisen. Neben den durch Kondensationsreaktionen auf den kalten Rohroberflächen entstandenen Chloriden, treten bei der 2. Probenahme zusätzlich Chloridnester in den Belägen auf (Abb. 186).

Auf der Rauchgasseite dominieren wie auch bei der 1. Probenahme das Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und das Phosphat Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  in den untersuchten Belägen, wobei die Chloride bei der 2. Probenahme im Vergleich zu der 1. Probenahme deutlich in den Hintergrund treten (Abb. 186).

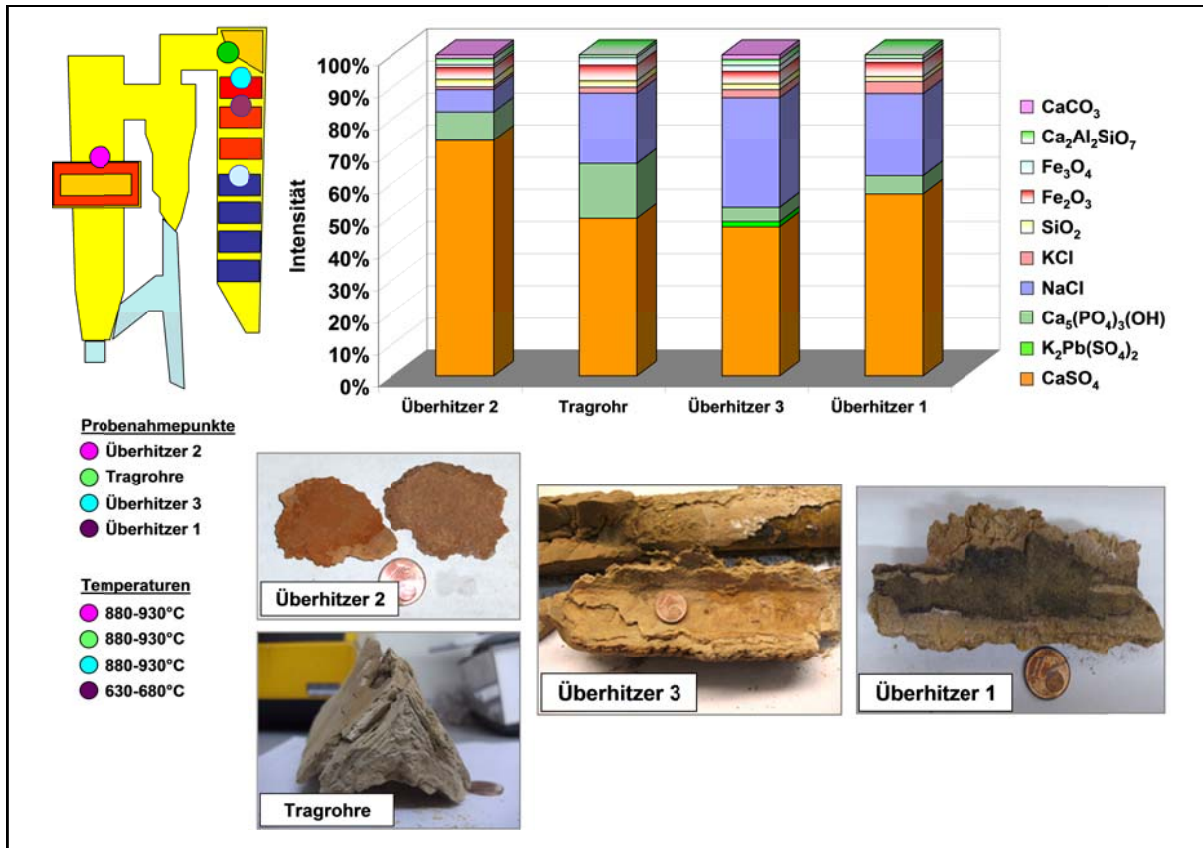


Abb. 185 Mineralogische Phasenzusammensetzung und makroskopisches Erscheinungsbild der Beläge: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

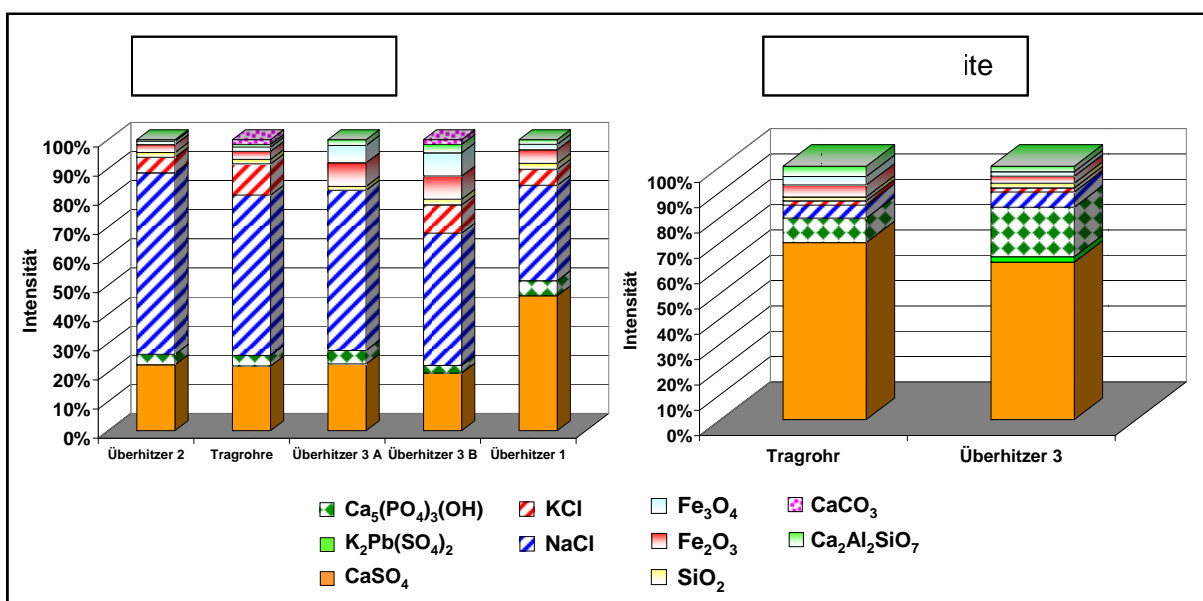


Abb. 186 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge auf der Rohr- und Rauchgasseite: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

### 6.3.3 Mineralogisch-stratigraphische Untersuchungsergebnisse

Da die einzelnen Beläge im EBS-Kraftwerk Unterschiede in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild aufweisen und häufig Beläge mit mehreren Schichten oder Zonen auftreten, wurden die Beläge zusätzlich mineralogisch-stratigraphisch untersucht.

Zu Beginn des Rauchgasweges treten bei Rauchgastemperaturen von ca. 930°C bis 880°C an den Rohren des **Überhitzers 2** kompakte Beläge auf, die nur schwer mit der Hand gebrochen werden können. An der Rohrseite wird eine ausgeprägte Korrosionsschicht festgestellt. Die Beläge setzen sich im Wesentlichen aus dem Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) zusammen, wobei auf der Rohrseite eine starke Chloridanreicherung auffällt. Daneben werden das Phosphat Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , das in Richtung Rohrseite leicht abnimmt, das Silikat Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), die Oxide Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sowie das Carbonat Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) festgestellt (Abb. 187).

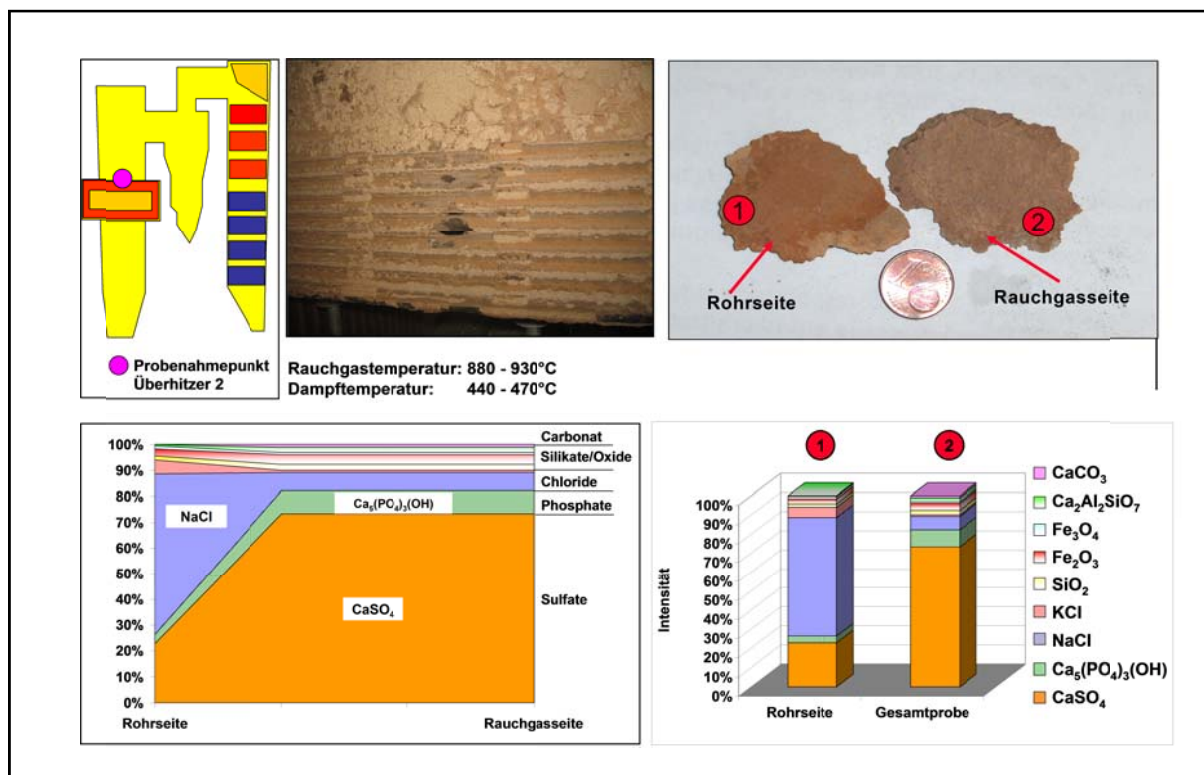


Abb. 187 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 2: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

Im Bereich der **Tragrohre** entstehen bei Rauchgastemperaturen von 930°C bis 880°C Beläge, die eine glatte Rohrseite, einen zonierten äußeren Bereich, einen kompakten inneren Bereich und eine rohrseitige kompakte Innenschicht aufweisen. Die Beläge können mit der Hand gebrochen werden bzw. sind teilweise hammer- bis meißelhart und zeigen Schichtungen im mm-Bereich sowie lokale Salzanreicherungen. Das Mineralspektrum entspricht den Belägen des Überhitzers 2, wobei auch bei den Belägen der Tragrohre die Chloridanreicherungen auf der Rohrseite auffallen (Abb. 188).

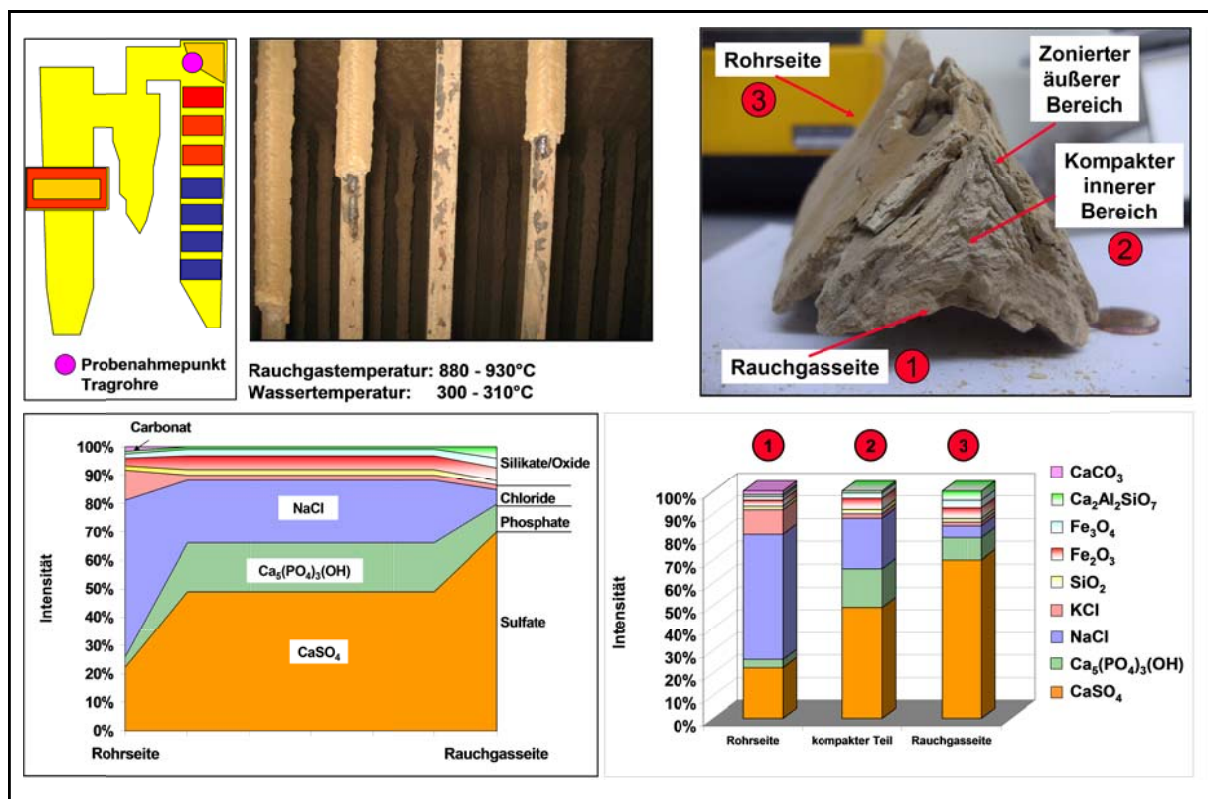


Abb. 188 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag der Tragrohre: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

Die Beläge im Bereich des **Überhitzers 3** oben zeigen bei Entstehungstemperaturen im Rauchgas von 930°C bis 880°C einen zonierten Aufbau und sind hammer- bis meißelhart. Direkt auf dem Rohr sowie punktuell im Belag werden Salzanreicherungen festgestellt. Die mineralogische Phasenzusammensetzung entspricht den Belägen aus dem Bereich der Tragrohre, wobei in den Belägen des Überhitzers 3 zusätzlich das Sulfat  $K_2Pb(SO_4)_2$ , vor allem direkt auf der Rohrseite festgestellt wird. Auch hier kommt es zu einer starken Anreicherung von Chloriden im Bereich der Rohrseite, wobei gleichzeitig, aufgrund der im Vergleich höheren Dampftemperaturen von 470°C bis 480°C, deutliche Korrosionseffekte auftreten, die durch erhöhte Eisenmineralgehalte in den Belägen bestätigt werden (Abb. 189).

Die Beläge im Bereich des **Überhitzers 1** oben zeigen bei Entstehungstemperaturen im Rauchgas von 680°C bis 630°C einen kompakten bis teilweise zonierten Aufbau im rohrnahen Bereich und können stellenweise mit der Hand gebrochen werden bzw. sind hammer- bis meißelhart. Die Beläge setzen sich im Wesentlichen aus dem Sulfat Anhydrit ( $CaSO_4$ ) und Chloriden zusammen. Daneben werden das Phosphat Apatit  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ , das Silikat Gehlenit ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) sowie die Oxide Quarz ( $SiO_2$ ), Hämatit ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) und Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) festgestellt (Abb. 190).

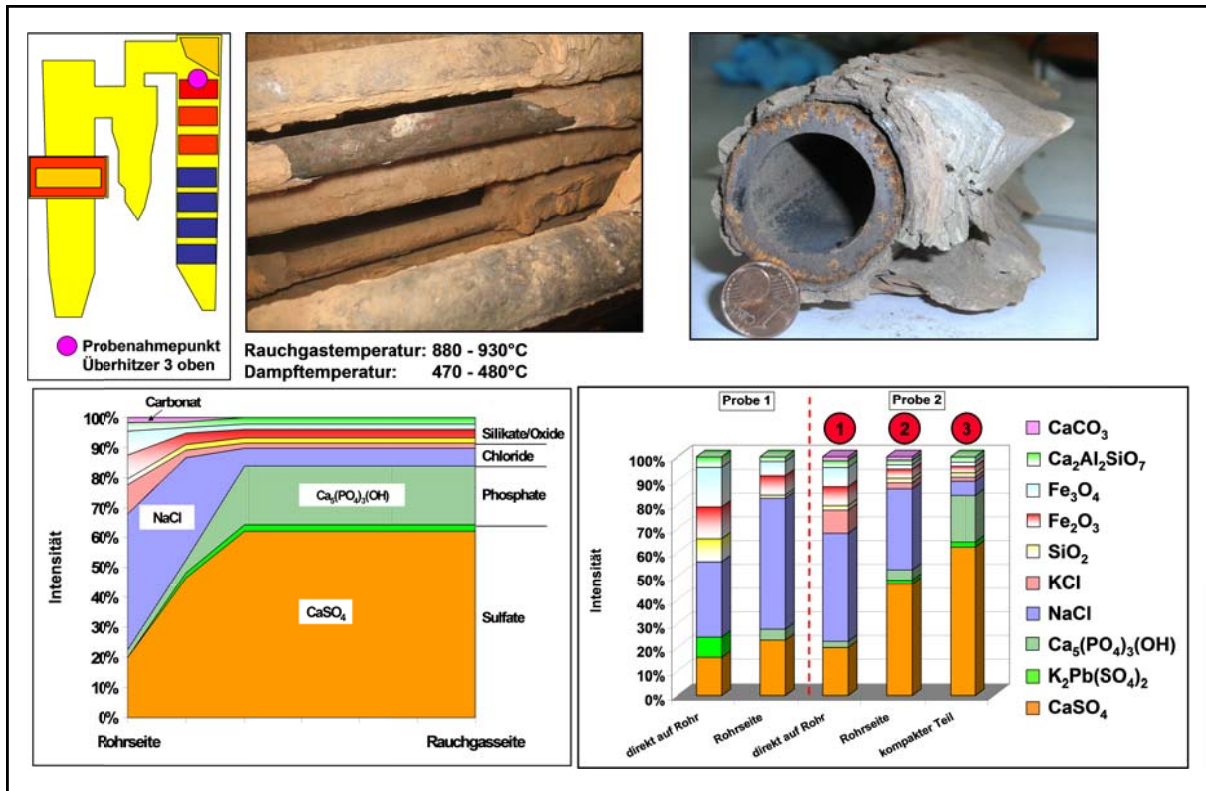


Abb. 189 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 3: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

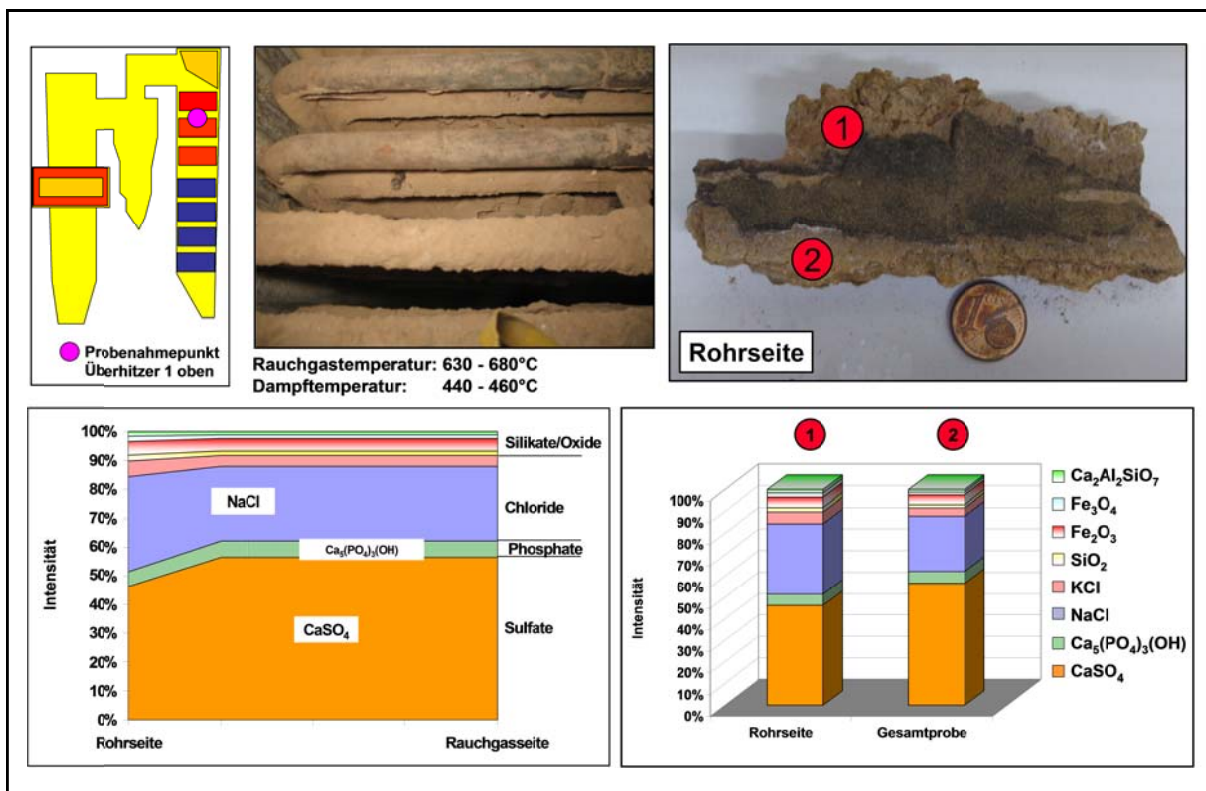


Abb. 190 Mineralogisch-stratigraphischer Querschnitt durch den Belag Überhitzer 1: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

### 6.3.4 Mineralogisches Temperaturprofil

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk und der vorherrschenden Rauchgastemperaturen konnte ein Temperaturprofil für die relevanten Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen erstellt werden. Die Verhältnisse im Kessel bilden auf der Basis der Rauchgastemperaturen das Temperaturprofil von ca. 930°C (Überhitzer 2) bis ca. 630°C (Überhitzer 1) ab (Abb. 191).

Der Mineralbestand der Beläge wird im Wesentlichen von der Sulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bestimmt, die zusammen mit dem Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) über den gesamten Temperaturbereich des Kessels auftreten und somit bei diesen Temperaturverhältnissen in den Belägen stabile Mineralphasen darstellen. Chloride werden in allen untersuchten Belägen angetroffen, wobei eine starke Anreicherung ab dem Überhitzer 3 zu erkennen ist und mit Eisenanreicherungen einhergeht. In diesen Kesselbereichen tritt ebenfalls das Sulfat  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  auf.

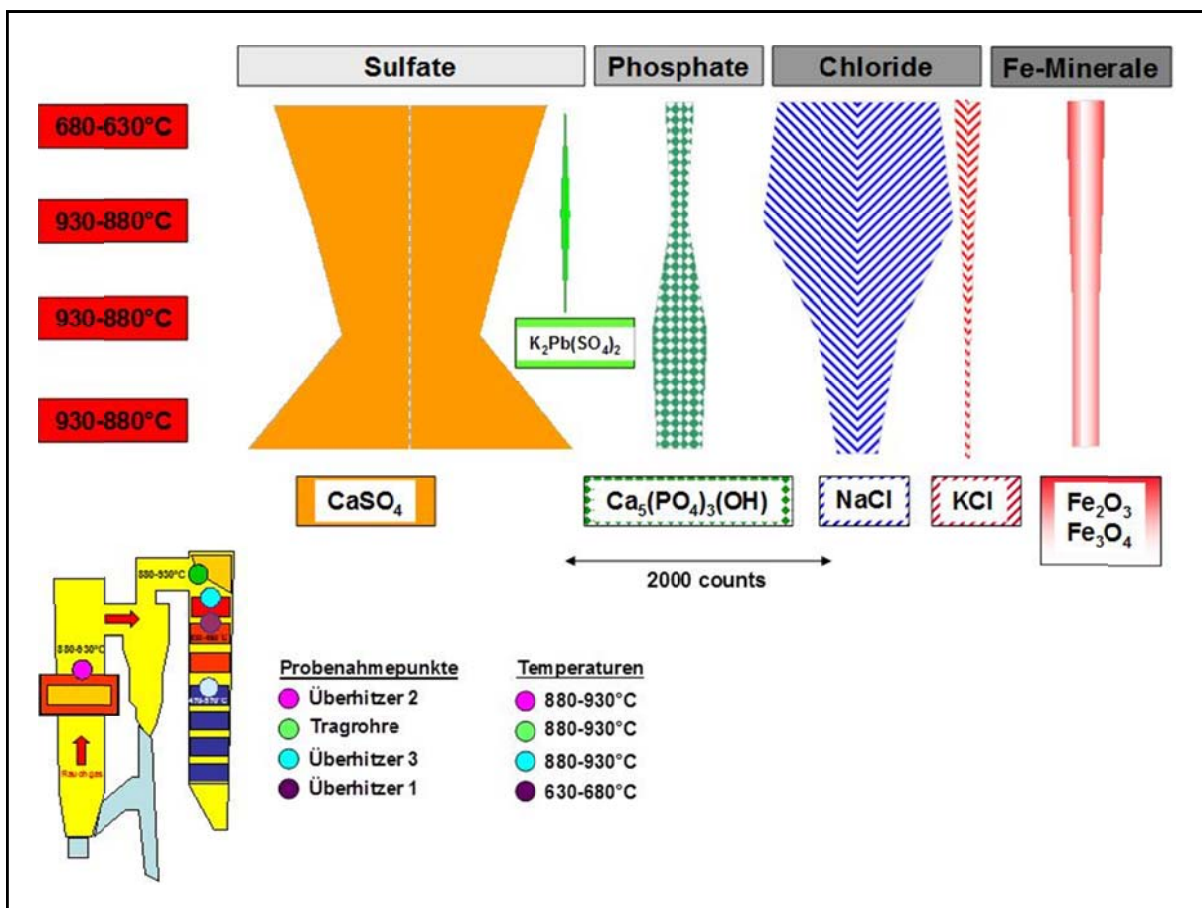


Abb. 191 Mineralogisches Temperaturprofil für die Beläge auf den Überhitzerflächen: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

### 6.3.5 Chemische Untersuchungsergebnisse

Die chemischen Untersuchungsergebnisse für die Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk für die zweite Probenahme gehen aus den Abb. 192 bis 194 hervor.

Die **Natrium**gehalte liegen zwischen 3% und 14% und die **Kalium**gehalte zwischen 0,3% und 2% und spiegeln den Verlauf von NaCl und KCl der mineralogischen Untersuchungsergebnisse wider (Abb. 192).

Die **Calcium**gehalte der Beläge sind infolge des hohen CaSO<sub>4</sub>-Aufkommens und dem zusätzlichen Auftreten von Ca-Phosphat hoch und liegen zwischen 16% und 26% (Abb. 192).

Die **Chlorgehalte** nehmen am Ende des Kessels aufgrund des verstärkten Einbaues von Chloriden in den Belägen sowie der Kondensation der Chloride im hinteren Kesselbereich zu und erreichen Werte von 4%, während sie in den Belägen am Kesselanfang unter 1% liegen (Abb. 192).

Die **Schwefel**werte liegen zwischen 6,5% und 13%, wobei die niedrigeren Gehalte im hinteren Kesselbereich am Überhitzer 3 auftreten und somit den Verlauf von Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) abbilden (Abb. 192).

Der **Phosphorgehalt** liegt in allen Proben unter 0,5% (Abb. 192).

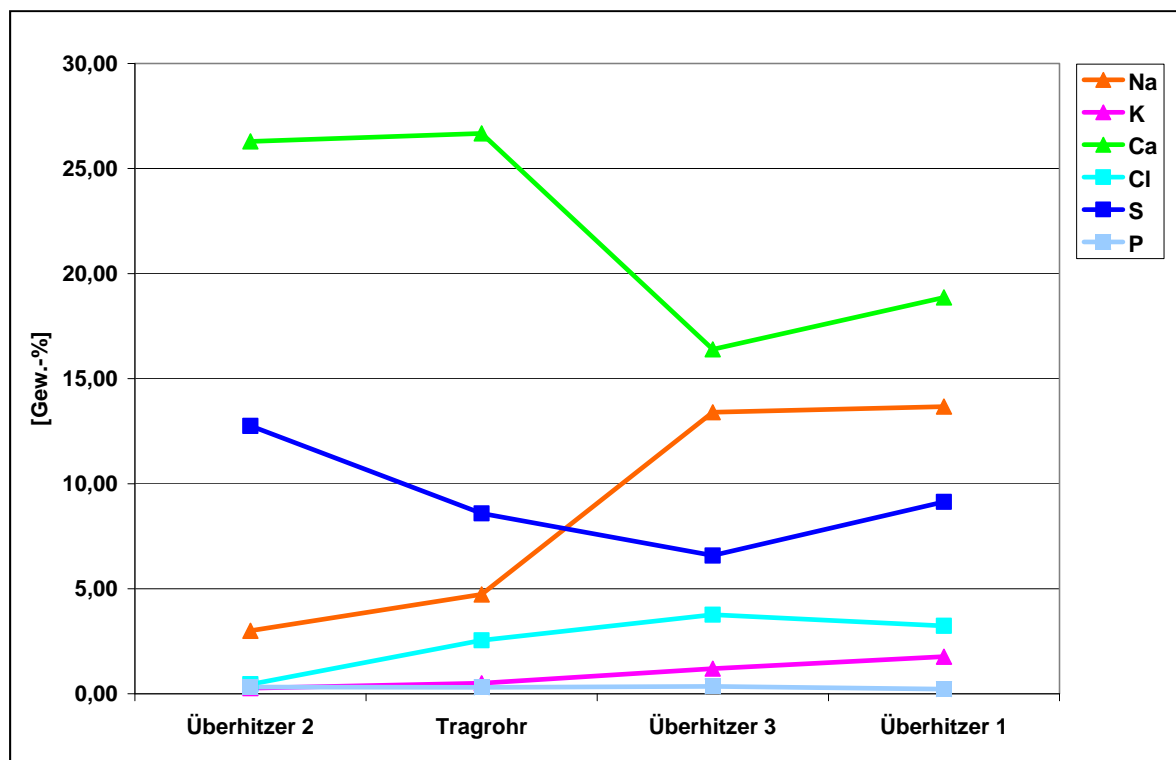


Abb. 192 Hauptelementverteilung in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

Die **Eisengehalte** liegen zwischen 1,5% und 2% und spiegeln die mineralogischen Untersuchungsergebnisse wider, da sie gut mit den Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten korrelieren (Abb. 193).

Die **Zink**- und **Bleigehalte** liegen unter 1% und sind relativ homogen in den Belägen verteilt (Abb. 193).

**Chrom** und **Nickel** treten in nur sehr geringen Mengen von < 0,1% auf (Abb. 194).

Die **Kupfer**gehalte zwischen 0,08% und 0,7% können nicht mit belagsaufbauenden Mineralphasen korreliert werden, da bei den mineralogischen Untersuchungen (Nachweisgrenze < 2%) keine Kupferminerale in den Belägen festgestellt wurden (Abb. 194).

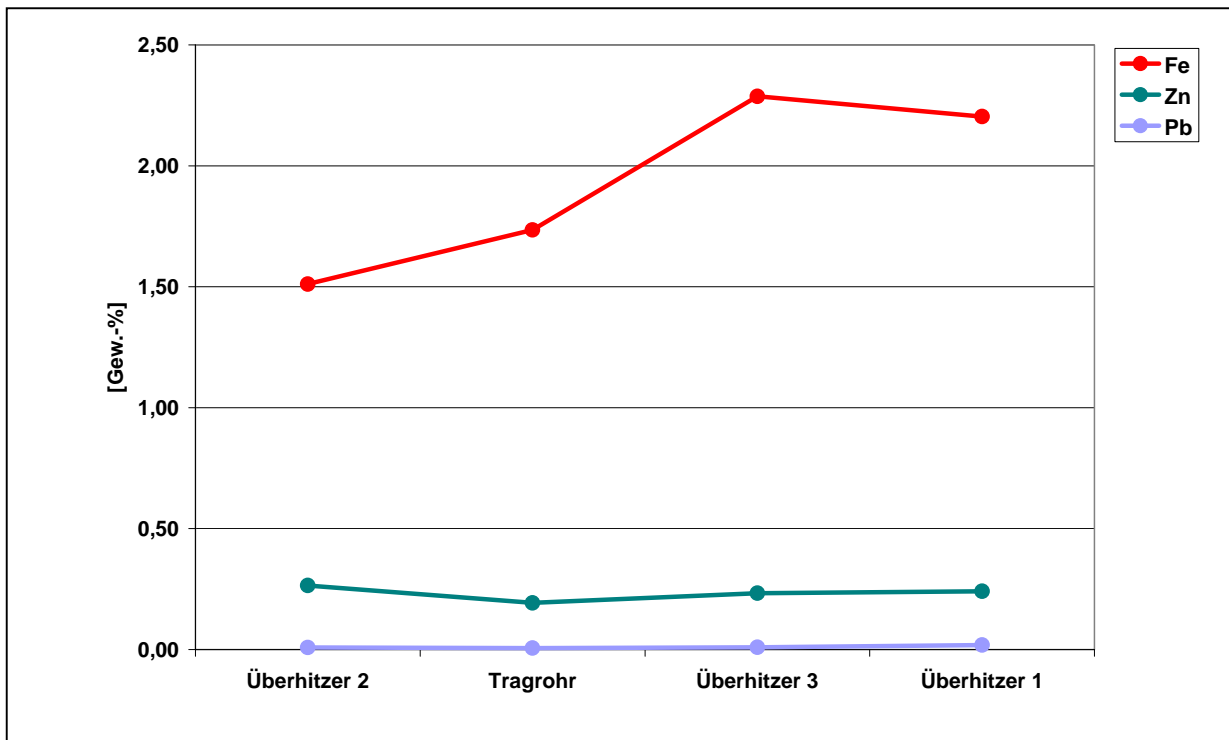


Abb. 193 Verteilung von Eisen, Zink und Blei in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme

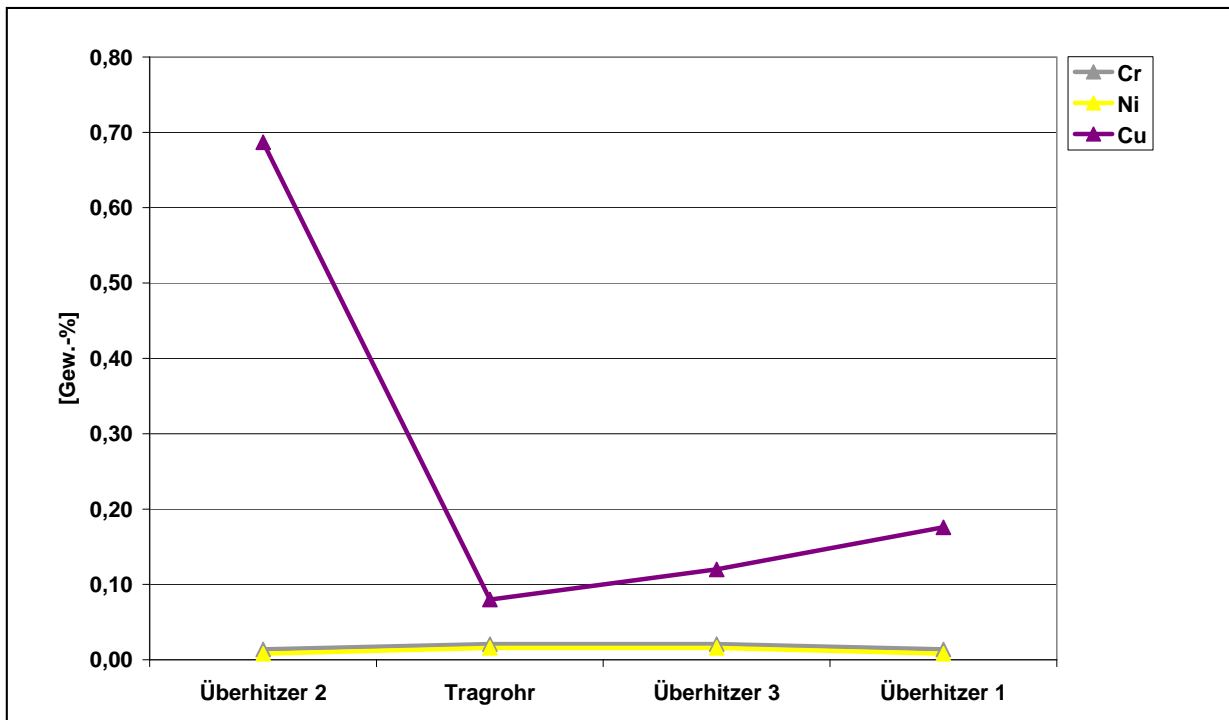


Abb. 194 Verteilung von Chrom, Nickel und Kupfer in den Belägen: EBS-Heizkraftwerk, 2. Probenahme



## 6.4 Vergleich 1. und 2. Probenahme

Zur Überprüfung der Repräsentativität der Untersuchungsergebnisse wurden die Beläge im Abhitzekegel des EBS-Kraftwerkes zweimal im Abstand von 5 Monaten beprobt, wobei die verfahrenstechnischen Randbedingungen vergleichbar waren.

Zusammengefasst zeigen die Untersuchungsergebnisse der 1. und 2. Probenahme, dass das makroskopische Erscheinungsbild der Beläge bei der 2. Probenahme mit Ausnahme der optisch sichtbaren Chloridanreicherungen nahezu identisch mit dem makroskopischen Erscheinungsbild der Beläge der 1. Probenahme war.

Dies bestätigt auch die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, wobei in der 1. und 2. Probenahme ein vergleichbares Mineralspektrum in den Belägen festgestellt wird, jedoch die einzelnen Mineralphasen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auftreten. Die Beläge der 2. Probenahme zeigen deutlich höhere Chloridgehalte bei gleichzeitig geringeren Sulfatgehalten (Anhydrit) und Phosphatgehalten. Auch treten hier akzessorisch Carbonat und  $K_2Pb(SO_4)_2$  auf, während in den Belägen der 1. Probenahme im Spurenbereich  $Na_2SO_4$  und deutlich höhere Phosphatgehalte festgestellt werden.

Die rohrnahen Bereiche zeigen sowohl bei der 1. als auch bei der 2. Probenahme sehr hohe Chloridanreicherungen und besitzen somit ein hohes Korrosionspotential, wobei insgesamt betrachtet, die Beläge der 2. Probenahme deutlich höhere Chloridgehalte aufweisen und somit auf eine höhere Korrosionsaggressivität der Beläge hinweisen. Neben den durch Kondensationsreaktionen auf den kalten Rohroberflächen entstandenen Chloriden, treten bei der 2. Probenahme zusätzlich Chloridnester in den Belägen auf.

Auf der Rauchgasseite dominieren in den Belägen bei der 2. Probenahme ebenso wie auch bei der 1. Probenahme das Sulfat Anhydrit ( $CaSO_4$ ) und das Phosphat Apatit  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  in den untersuchten Belägen, wobei die Chloride bei der 2. Probenahme im Vergleich zu der 1. Probenahme deutlich in den Hintergrund treten.

Da die mineralogischen Untersuchungsergebnisse der 1. und 2. Probenahme nur geringe Unterschiede aufweisen, werden auch ähnliche Temperaturprofile und chemische Untersuchungsergebnisse für die 1. und 2. Probenahme für die Beläge festgestellt.

## 7. Mineralogische Charakterisierung der Rauchgaspartikel und Stäube aus dem MHKW Mannheim, Müllkessel 4

Die mineralogische Charakterisierung der Rauchgaspartikel, die während des Regelbetriebes mit Hilfe einer Sonde aus dem Abheizkessel beprobt wurden, erlauben Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Bildung der Beläge auf den Überhitzerrohren. Im unteren Paket des ECO 2.3 wurde eine verstärkte Wechtenbildung festgestellt, sodass die Rauchgaspartikel während des Normalbetriebes im Bereich des ECO 2.3 untersucht wurden.

### 7.1 Probenahme und Probenahmeverfahren

Die festen Rauchgaspartikel wurden im Rauchgaskanal des MK 4 im Bereich der Einstiegs-luken in einer Höhe von 16,5m (Probenahmepunkt 1) und einer Höhe von 19,5m (Probenahmepunkt 2) beprobt. Die Probenahme wurde mit Hilfe von Sonden („Impaktormessung“) durchgeführt, die durch eine 3-Zoll-Öffnung in speziell für die Beprobungen angefertigte Deckel in den Rauchgaskanal jeweils oberhalb und unterhalb des ECO 2.3 unten mittels ca. 2m langen Lanzen eingebracht wurden (Abb. 195).

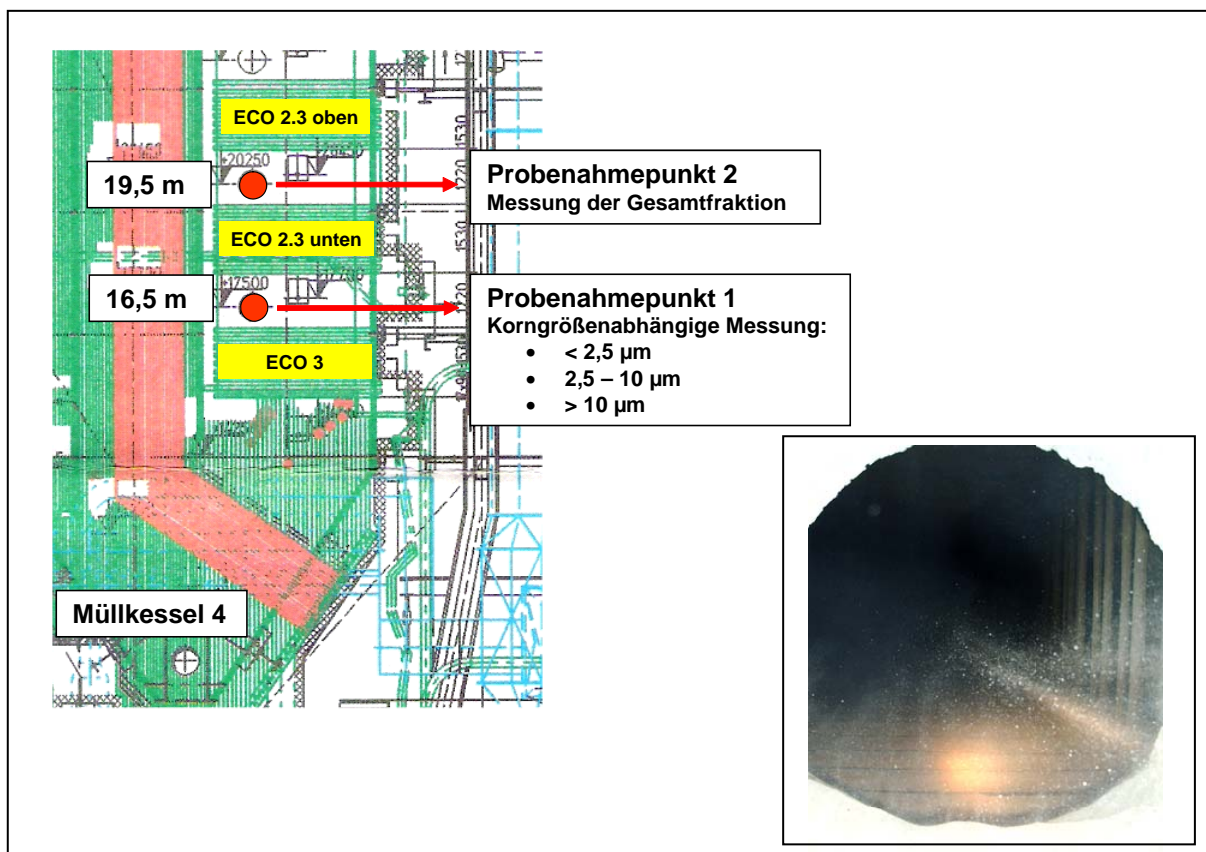


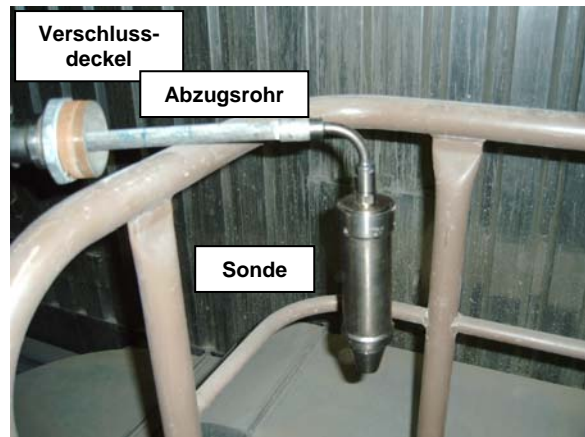
Abb. 195 Probenahmepunkte und Blick in den Abheizkessel (Probenahmestelle): MHKW Mannheim, MK 4

Vor der Probenahme wurden für erforderliche Geräteeinstellungen des Impaktors die Temperatur und die Feuchte des Rauchgases bestimmt. Die festen Rauchgasbestandteile wurden mittels isokinetischer Absaugungen beprobt, wobei im Bereich des Probenahmepunktes 1 unterhalb des ECO 2.3 unten (16,5m Höhe) zusätzlich im Impaktor durch entsprechende Filter die Rauchgaspartikel in die Kornklassen  $< 2,5\mu\text{m}$ ,  $2,5\text{--}10\mu\text{m}$  und  $> 10\mu\text{m}$  separiert wurden, um eine verbesserte Trennschärfe zu erreichen (Abb. 196).

Im Bereich des Probenahmepunktes 2 in einer Höhe von 19,5m oberhalb des ECO 2.3 unten wurde zur Reduktion des Analyseaufwandes lediglich die Gesamtfraktion der Rauchgaspartikel bestimmt.



Messung der Temperatur und Feuchte



Probenahmesonde (Impaktor)



Impaktor-Sonde mit Träger für die Filter für die Korngrößenabhängige Beprobung



Steuerung, Abzug und Abgasfilter

Abb. 196 Impaktormessung: MHKW Mannheim, MK 4

## 7.2 Makroskopische Beschreibung der Rauchgaspartikel

Die Rauchgaspartikel wurden im Probenahmepunkt 1 unterhalb des ECO 2.3 unten auf einer Höhe von 16,5m gesammelt und durch verschieden große Filter im Impaktor in drei Korngrößen separiert. Bei der Beprobung der Rauchgaspartikel wurde festgestellt, dass durch die einzelnen Filter während der isokinetischen Absaugung auf der 16,5m-Ebene sehr unterschiedliche Mengen der festen Bestandteile der Rauchgase zurückgehalten wurden (Abb. 197). Visuell war das Probenmaterial zum größten Teil aus der Fraktion  $> 10\mu\text{m}$  zusammengesetzt, während im Vergleich hierzu die Fraktionen  $2,5\text{-}10\mu\text{m}$  sowie  $< 2,5\mu\text{m}$  nur in geringen Mengen auftraten (Abb. 198).

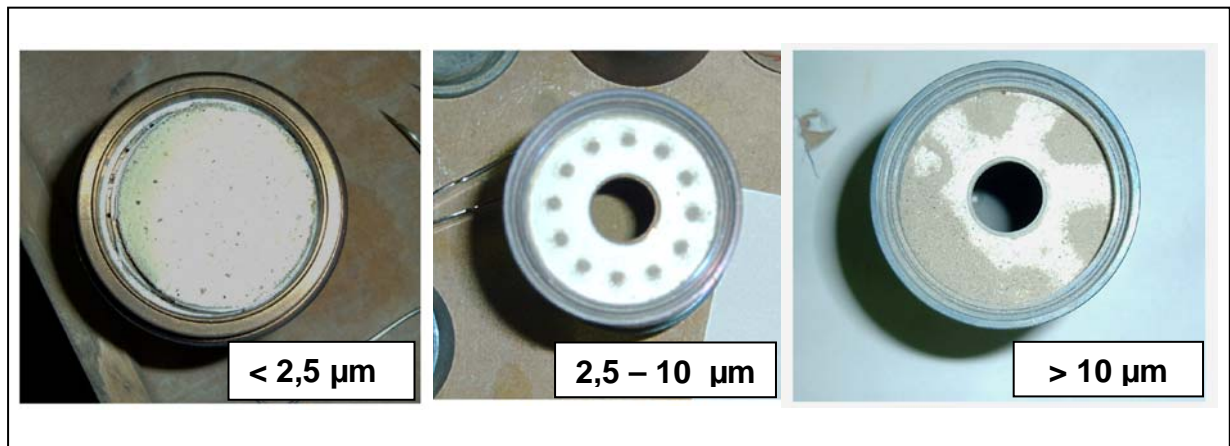


Abb. 197 Unterschiedliche Probenmengen auf den Trennfiltern

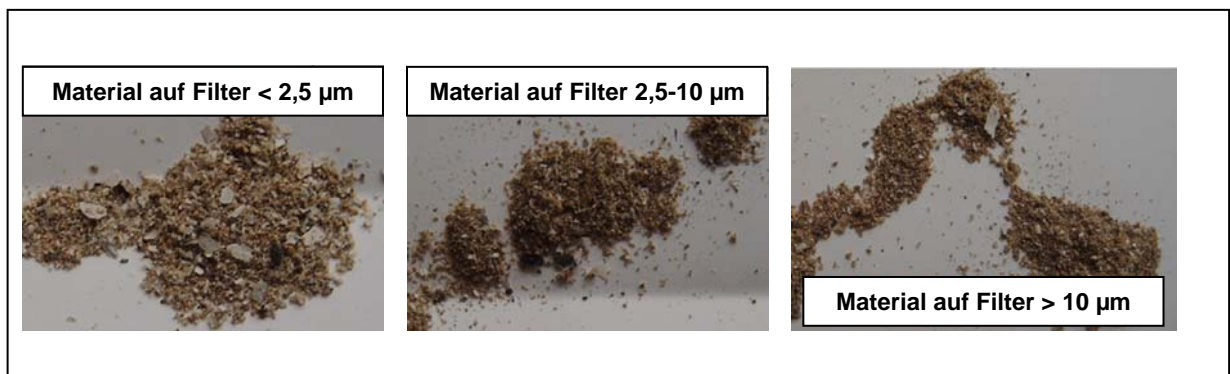


Abb. 198 Material in unterschiedlichen Korngrößen auf den Trennfiltern

Zur Erfassung möglicher Schwankungen in der Rauchgaszusammensetzung sowie zur Gewinnung der notwendigen Probenahmemenge für die mineralogischen Untersuchungen wurden zwei Messungen (A und B) von 30 Minuten im Abstand von ca. einer Stunde durchgeführt. Das makroskopische Erscheinungsbild der Filter zusammen mit dem Probenmaterial geht aus Abb. 199 hervor.

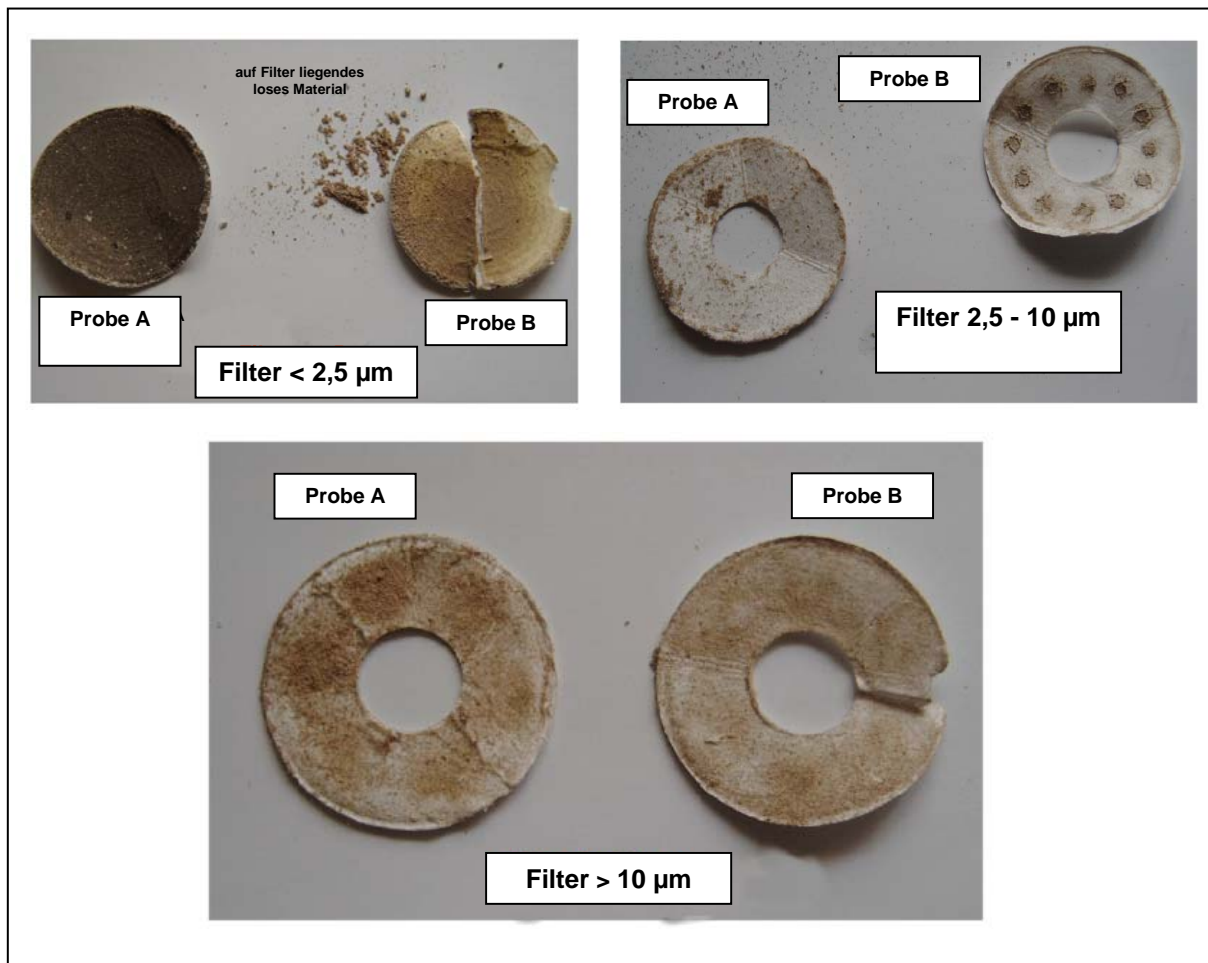


Abb. 199 Ausgebaute Filter mit Probenmaterial

### 7.3 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Rauchgaspartikel

Die untersuchten Partikel aus dem Rauchgas setzen sich im Wesentlichen aus Chloriden, wie Halit (NaCl) und Sylvit (KCl), aus dem Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) sowie vorwiegend aus silikatischen und oxidischen Partikeln zusammen, die aus der Ofenschlacke mit dem Rauchgasstrom ausgetrieben wurden. In Abb. 200 ist die mineralogische Phasenzusammensetzung der Rauchgaspartikel dargestellt. Die festgestellten mineralogischen Phasenbestände zeigen:

- Die Rauchgaspartikel setzen sich aus Mineralphasen der Ofenschlacke zusammen, die während der Verbrennung auf dem Verbrennungsrost gebildet und mit den Rauchgasen aus dem Gutbett ausgetrieben werden (Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Oxide, Silikate, Phosphate, Carbonate) sowie aus Mineralphasen, die erst im Rauchgas entstehen, wie die Chloride Halit (NaCl), Sylvit (KCl) und Kaliumzinkchlorid ( $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ ).
- Die mengenmäßige Verteilung der Rauchgaspartikel variiert bei den zwei unterschiedlichen Messungen, wobei die auftretenden Mineralphasen jedoch identisch sind. Da die Fahrweise der Anlage zwischen den zwei Messungen unverändert blieb, geht der Wechsel in der anteilmäßigen Verteilung der Mineralphasen sehr wahrscheinlich auf Unterschiede im Müllinput zurück.

- In den Kornklassen 2,5-10µm / > 10µm sind tendenziell das Calciumsulfat Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) sowie die Mineralphasen angereichert, die auf die Feinanteile der Ofenschlacken zurückgeführt werden. Die Gehalte der Chloride Halit (NaCl) und Sylvin (KCl) schwanken, werden jedoch zum größten Teil in der Kornklasse < 2,5µm angetroffen. Hier tritt auch das K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> auf, das in den Kornklassen 2,5-10µm / > 10µm nicht identifiziert werden konnte.

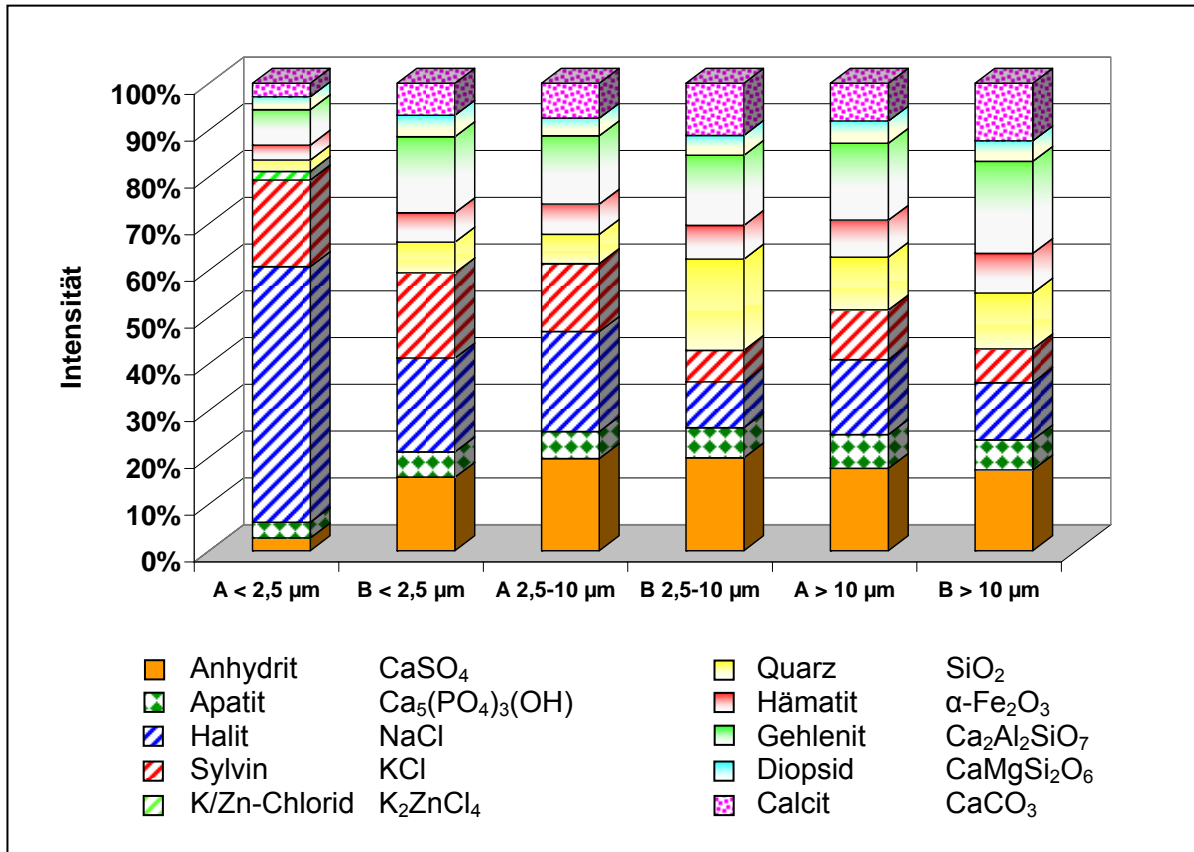


Abb. 200 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Rauchgaspartikel während zwei Messungen A und B

Ein Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Rauchgaspartikel unterhalb (16,5m-Ebene) und oberhalb (19,5m-Ebene) des ECO 2.3 unten zeigt (Abb. 201):

#### 16,5m-Ebene unterhalb ECO 2.3 unten

- Deutliche Zunahme der aus der Ofenschlacke stammenden Anteile in den Kornklassen 2,5-10µm / > 10µm, wie Quarz (SiO<sub>2</sub>), Gehlenit (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>), Calcit (CaCO<sub>3</sub>).
- Starke Anreicherung des Sulfates Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) in den Kornklassen 2,5-10µm / > 10µm.
- Starke Anreicherung des Chlorides Halit (NaCl) sowie geringe Zunahme von Sylvin (KCl) in der Kornklasse < 2,5µm.
- Eine geringe Menge Zinkchlorid (K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>) tritt nur in der Kornklasse < 2,5µm auf.

#### 19,5m-Ebene oberhalb ECO 2.3 unten

- Gleiches Mineralspektrum wie in der 16,5m-Ebene; Mineralum- oder Mineralneubildungen werden nicht festgestellt.

- Die mengenmäßige Verteilung der Mineralphasen ist mit den Kornklassen 2,5-10µm / > 10µm der 16m-Ebene nahezu identisch und geht auf den niedrigen Anteil der Fraktion < 2,5µm an der Gesamtfraction zurück.

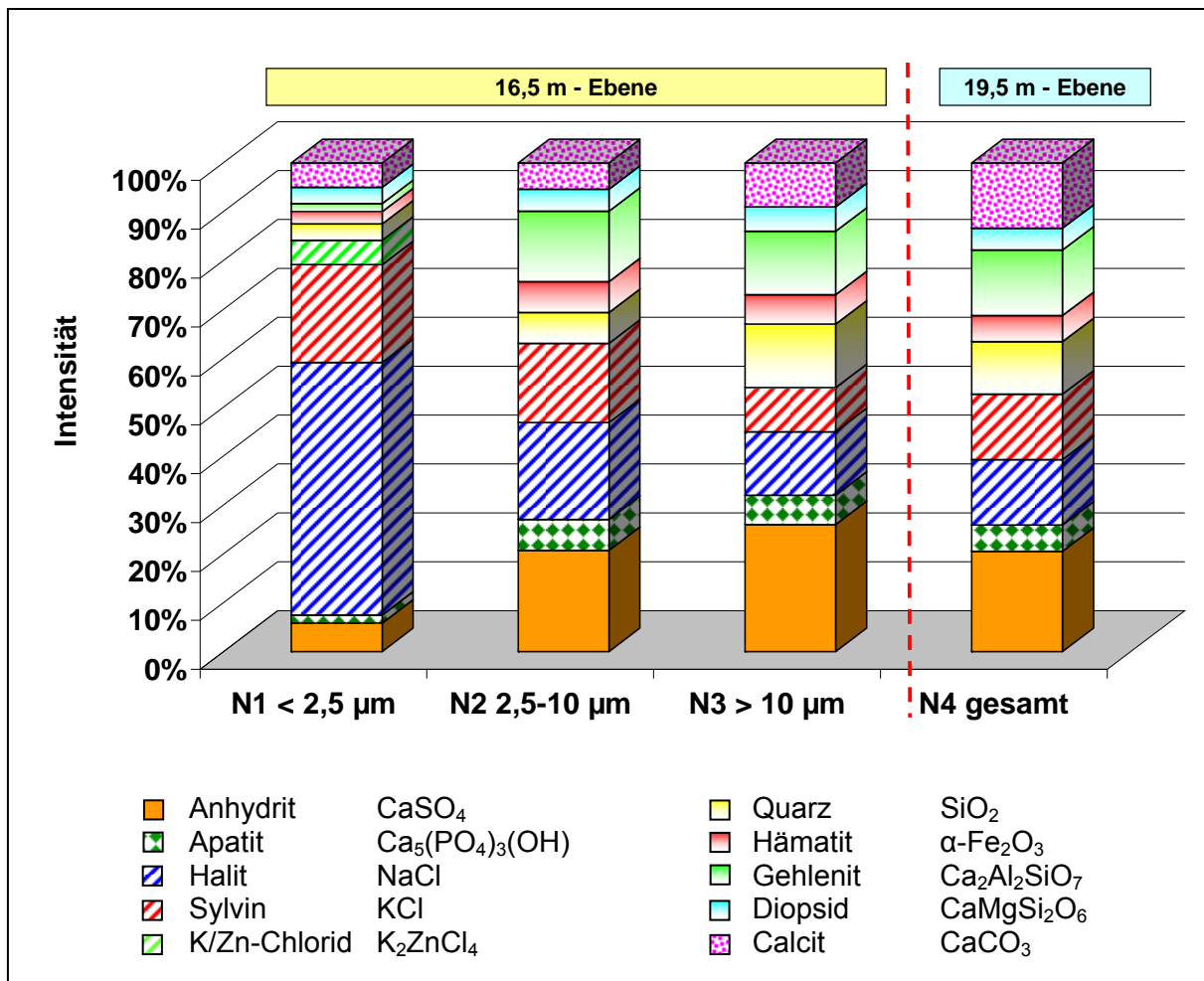


Abb. 201 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Rauchgaspartikel in zwei Probeebenen

#### 7.4 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube

Aufgrund der Rauchgasführung sind schwerkraftbedingt lockere Stäube im Bereich der Einstiegsruken sowie in den Trichtern angereichert. Da die Stäube aus Mineralphasen zusammengesetzt sind, die mit den Rauchgasen an die Oberfläche der Wärmetauscher transportiert werden und hier den Belagsaufbau mit beeinflussen, wurden diese im MK 4 im Bereich der Einstiegsruken im Rahmen der Rauchgaspartikelmessungen mit beprobt und mineralogisch charakterisiert.

Die Stäube setzen sich zu einem großen Teil aus Relikten der Ofenschlacke, die aus dem Gutbett mit dem Rauchgas ausgetrieben werden, zusammen, wie z.B. das Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), die Oxide Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), das Silikat Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), das Phosphat Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  und das Carbonat Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ). Daneben treten in etwas geringerem Umfang die Chloride Halit ( $\text{NaCl}$ ), Sylvin ( $\text{KCl}$ ) und das Zinkchlorid  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  auf (Abb. 202).

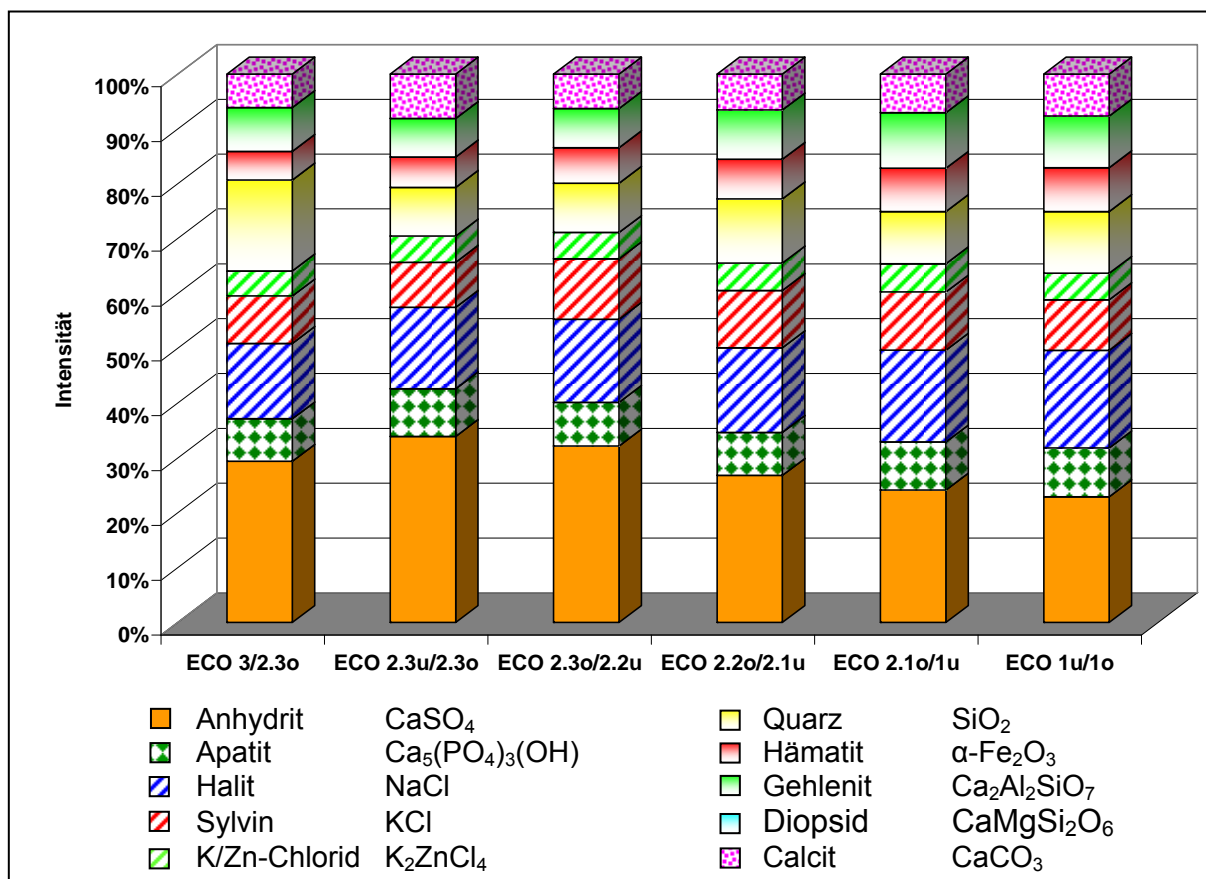


Abb. 202 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube

## 7.5 Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Stäube mit der Gesamtfraction der Rauchgaspartikel

Ein Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Stäube mit der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Gesamtfraction der untersuchten Rauchgaspartikel auf der 19,5m-Ebene zeigt (Abb. 203):

- Sowohl in den Stäuben als auch in der Gesamtfraction der Rauchgaspartikel wird ein nahezu gleiches Mineralspektrum festgestellt.
- Ausnahmen stellen der nur in der Gesamtfraction der Rauchgaspartikel auftretende Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) sowie das in der Gesamtfraction der Rauchgaspartikel fehlende Zinkchlorid ( $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ ) dar, wobei Zinkchlorid in der Fraktion  $< 2,5\mu\text{m}$  in den Rauchgaspartikeln ebenfalls nachgewiesen werden konnte.
- Die mengenmäßige Verteilung der Mineralphasen ist sowohl in den Stäuben als auch in den Rauchgaspartikeln nahezu identisch.



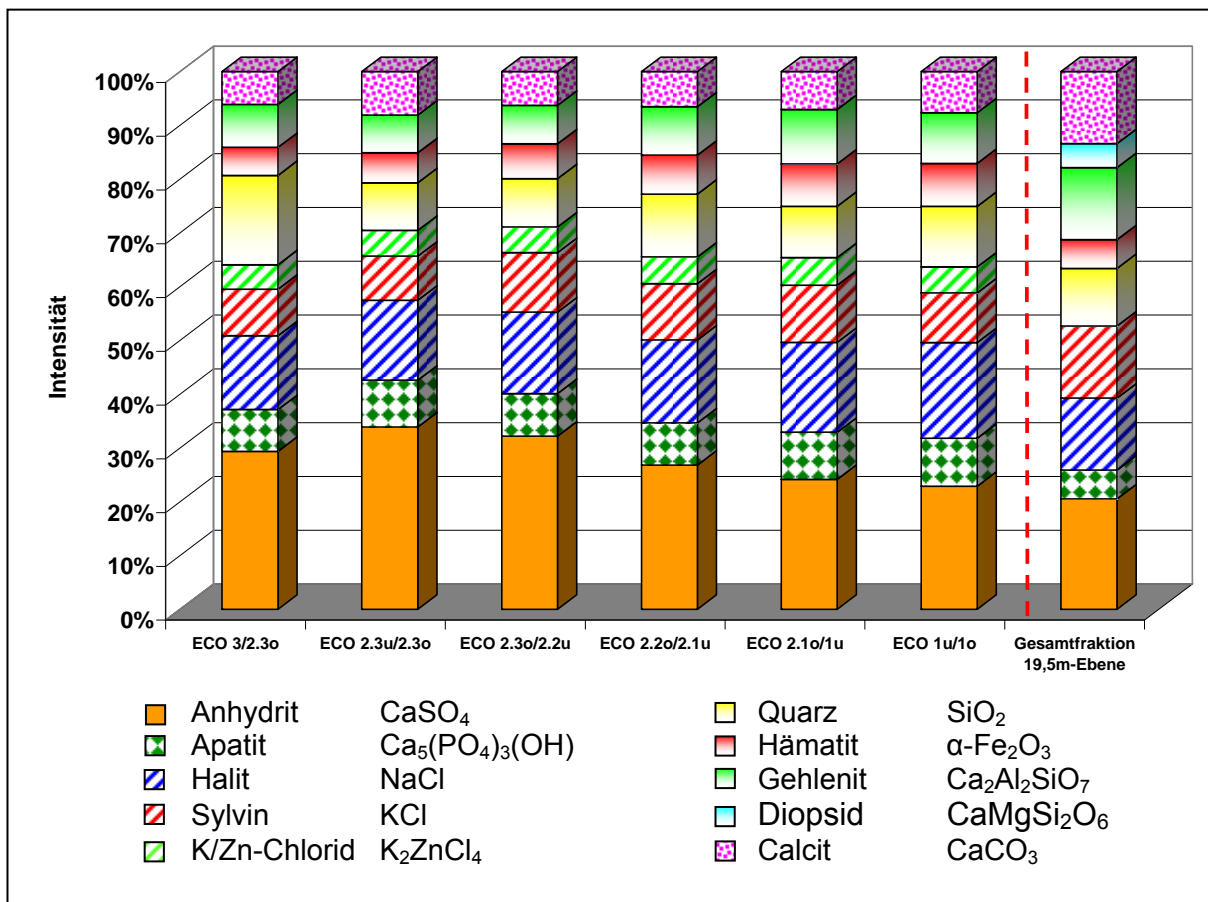


Abb. 203 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube und der Gesamtfraktion der Rauchgaspartikel

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die mineralogische Phasenzusammensetzung der Stäube und die mineralogische Phasenzusammensetzung der Gesamtfraktion der Rauchgaspartikel nahezu identisch sind. Somit stellen die Stäube, die mit den Rauchgasen mitgeführt werden, das „Ausgangsgemisch“ für die Bildung der Beläge und Wechten dar. Die mineralogische Charakterisierung der Stäube erlaubt diejenigen Phasen zu bestimmen, die mit den Rauchgasen an die Oberfläche der Wärmetauscher transportiert werden und dort zusammen mit den Rauchgasinhalten die Beläge bilden. Demnach bauen sich die Beläge aus einem Teil auf, der als feste oder aufgrund der hohen Temperaturen in der Brennkammer zu Beginn des Rauchgasweges als „teigige“ Partikel auf die Wärmetauscher trifft, und aus einem Teil, der direkt an den Wärmetauscheroberflächen infolge mineralogisch-chemischer Reaktionen entsteht.

## 8. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM) zum Aufbau der Beläge

Neben den mineralogischen und chemischen Untersuchungen wurden zur weiteren Klärung des Aufbaues und der Entstehung der Beläge elektronenmikroskopische Aufnahmen von ausgewählten Belagsproben mit unterschiedlicher makroskopischer Ausbildung angefertigt und mit den röntgenographisch ermittelten Analysen vergleichend bewertet.

### 8.1 Vorgehensweise

Die Belagsproben wurden zunächst mit einem Lichtmikroskop untersucht und bestimmte Bereiche für weitere Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop (SEM, scanning electron microscope) festgelegt (Abb. 204). Die anschließende elektronenmikroskopische Untersuchung erfolgte mit einem Elektronenmikroskop der Fa. Hitachi (S3400), das mit einem energiedispersiven Röntgenanalysator (energy disperse x-ray analyzer) der Fa. Noran System (SIX) kombiniert war. Mit dieser Untersuchungsmethode ist es möglich, sowohl die einzelnen Kristalle oder Schmelzphasen als auch größere Bereiche in Form von Übersichtsaufnahmen chemisch zu charakterisieren.

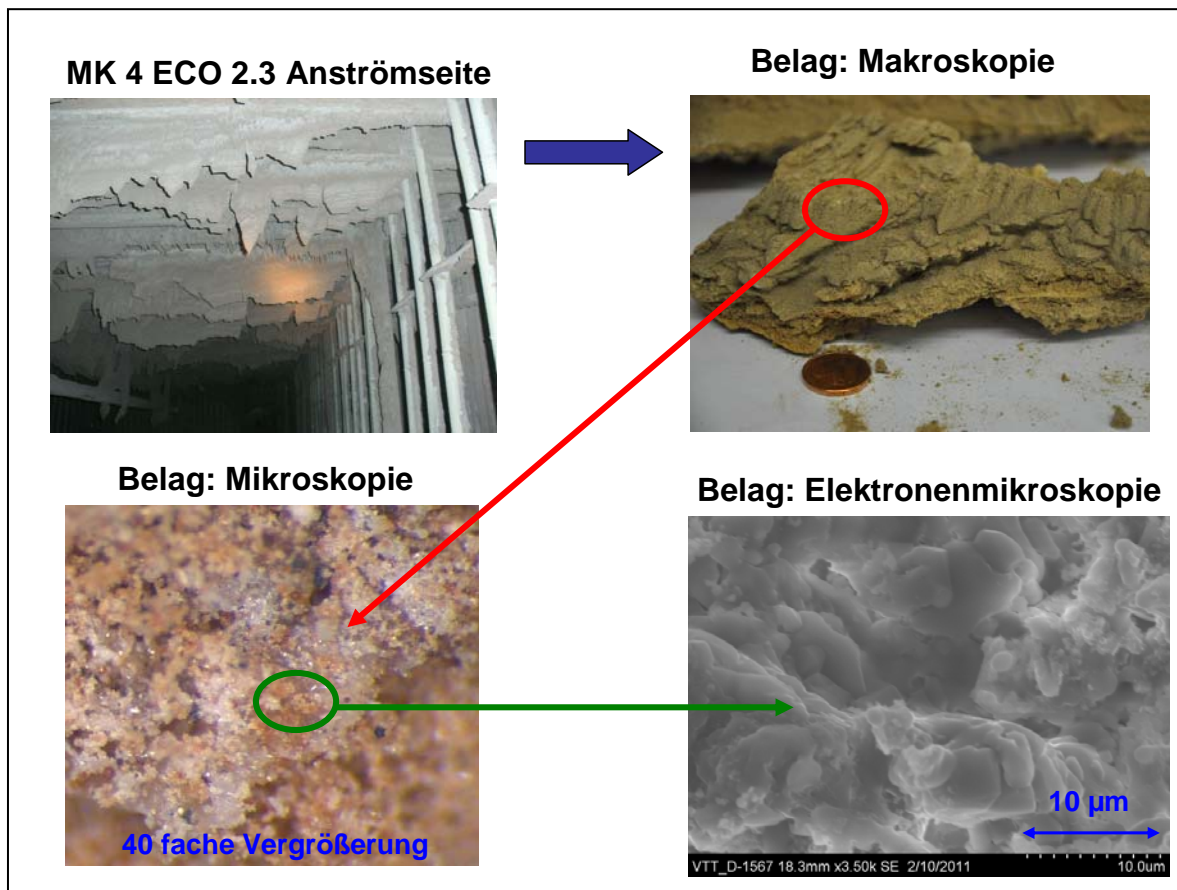


Abb. 204 Vorgehensweise für die elektronenmikroskopische Untersuchung

## 8.2 Untersuchungsergebnisse

Im Folgenden wird zunächst die Vorgehensweise für die SEM-Aufnahmen beispielhaft an der Probe MHKW Mannheim, MK 4 ECO 2.3 unten Anströmseite ausführlich beschrieben. Danach schließen sich die Untersuchungsergebnisse weiterer SEM-Untersuchungen von Belägen unterschiedlicher Zusammensetzung aus verschiedenen Abhitzekesseln an.

### 8.2.1 MHKW Mannheim, MK 4: ECO 2.3 unten Anströmseite

Bei der Probe aus dem Bereich **ECO 2.3 unten Anströmseite** handelt es sich um einen ca. 20cm mächtigen Belag aus dem Eintrittsbereich der Rauchgase in den Abhitzekessel, der rohreseitig minimale Korrosionserscheinungen zeigt.

Die röntgenographischen Phasenanalysen zeigen, dass der Belag im zentralen Teil und rauchgasseitig in erster Linie aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) besteht. Daneben treten untergeordnet Chloride ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) sowie Feinanteile der Ofenschlacke (Silikate, Oxide, Carbonat) auf. An der Rohrseite sind die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  sowie in geringerem Umfang kalium- und natriumreiche Sulfate, wie  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und das Eisenoxid Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) angereichert, während gleichzeitig der Anhydritgehalt deutlich zurückgeht (Abb. 205).

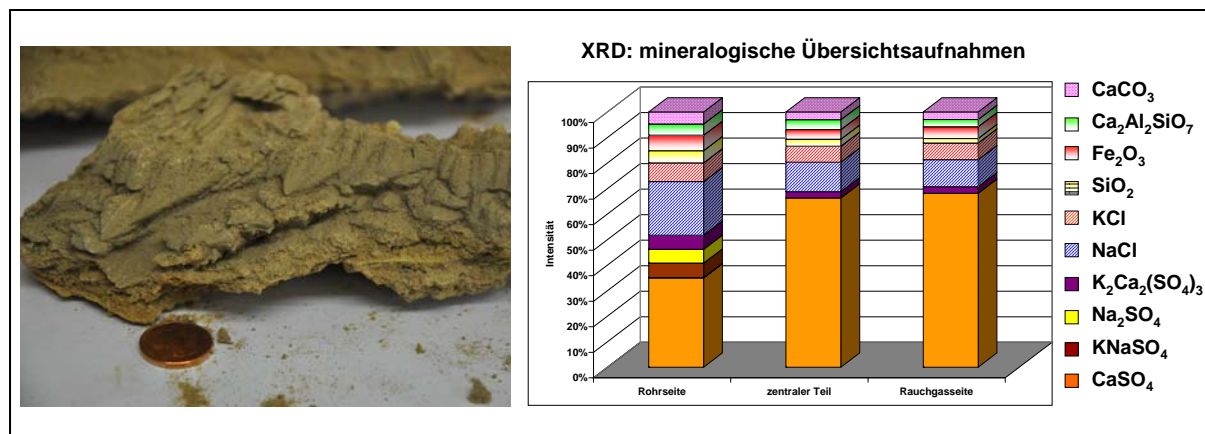


Abb. 205 Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusammensetzung: ECO 2.3 unten Anströmseite

Die lichtmikroskopische Aufnahme des zentralen Teiles des Belages zeigt, dass sich der Belag aus **Mineralphasen**, **Schmelzanteilen** und **Poren** zusammensetzt (Abb. 206). Bei den Schmelzanteilen handelt es sich um isolierte Kügelchen oder Schmelzphasen, die die einzelnen Minerale miteinander verbinden und somit als Bindemittel wirken.

In der elektronenmikroskopischen Aufnahme (SEM-Aufnahme) des zentralen Teiles ist die Hauptphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) an den ausgebildeten tafeligen Kristallen zu erkennen, wobei die Anhydritkristalle teilweise leicht angeschmolzen sind, was an den abgerundeten Kristallflächen sichtbar wird, während eine Schmelzphase an ihrer typisch kugeligen Erscheinungsform identifiziert werden kann (Abb. 207).

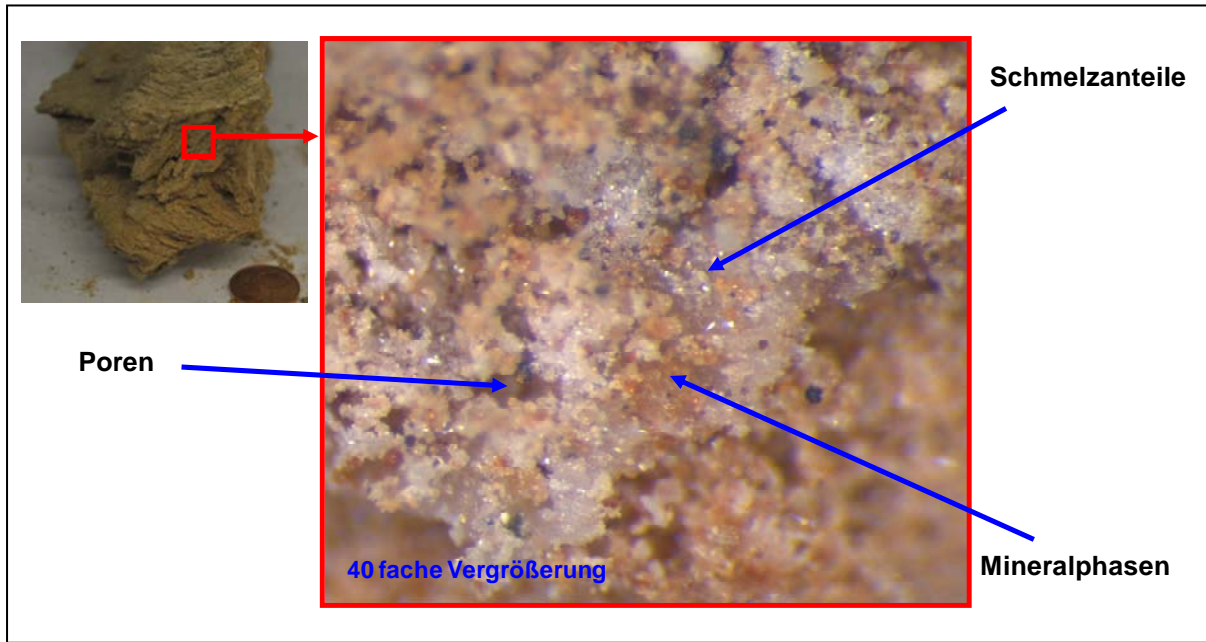


Abb. 206 Lichtmikroskopische Aufnahme: zentraler Teil des Belages, ECO 2.3. unten Anströmseite

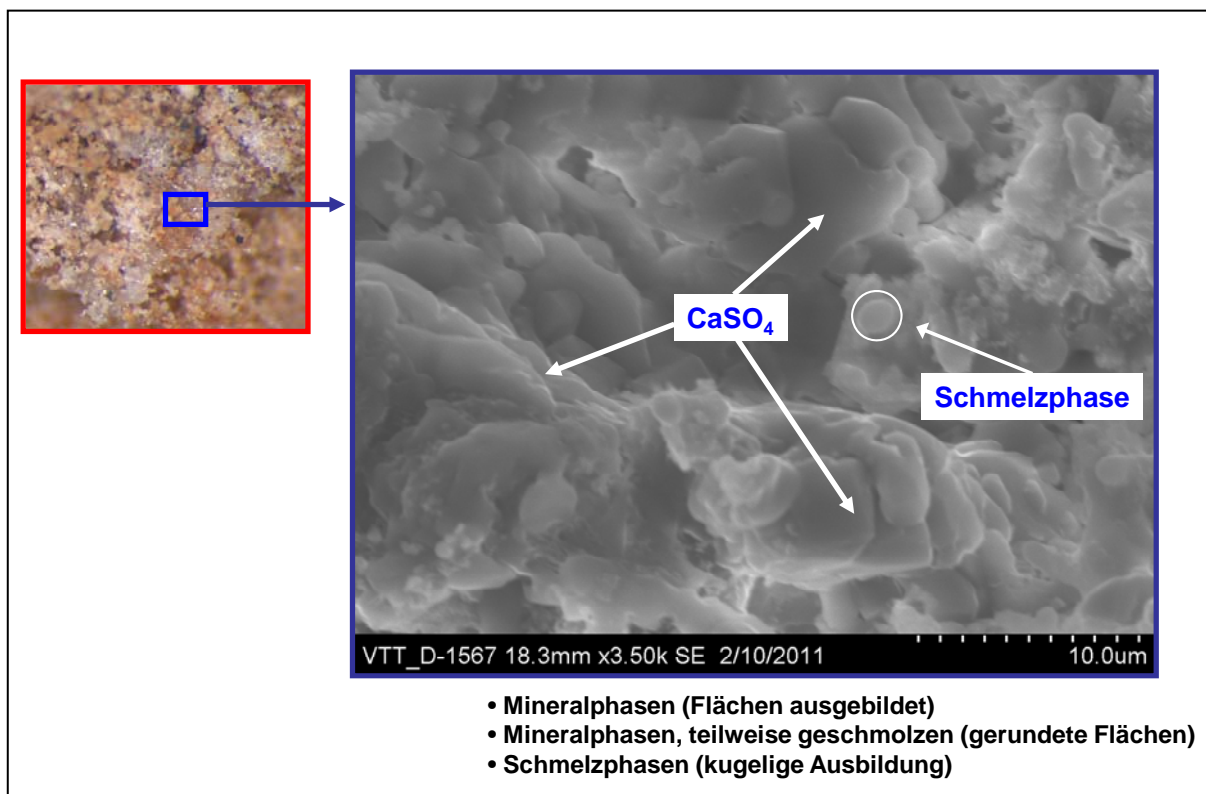


Abb. 207 Lichtmikroskopische Aufnahme und SEM-Aufnahme: zentraler Teil des Belages, ECO 2.3 unten Anströmseite

Die kombinierten Ergebnisse der SEM-Aufnahmen mit den Resultaten der chemischen Bestimmung mit Hilfe des Röntgenanalysators bestätigen die XRD-Phasenanalyse des zentralen Teiles des Belages (Abb. 208). Es zeigt sich, dass die Matrix im Wesentlichen aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) besteht, in der die Chloride Halit ( $\text{NaCl}$ ) und im Spurenbereich Sylvin ( $\text{KCl}$ ) sowie das Sulfat  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und als Relikte aus der Ofenschlacke Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) eingebettet sind.

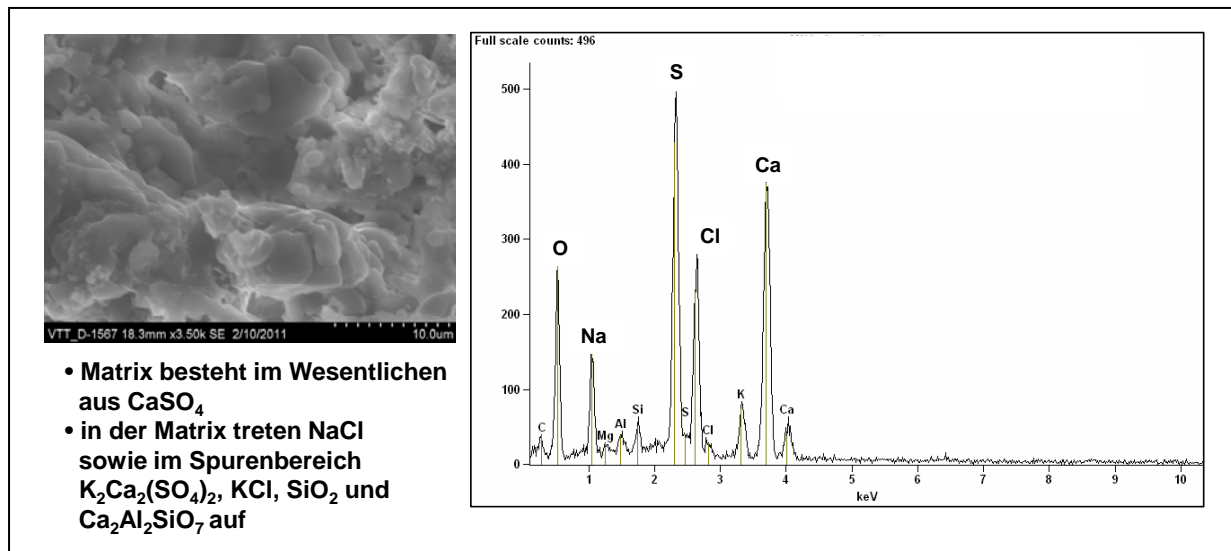


Abb. 208 SEM-Aufnahme: zentraler Teil des Belages, ECO 2.3 unten Anströmseite

In Abb. 209 sind in einer SEM-Aufnahme des zentralen Teiles in einer Matrix aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )  $\text{SiO}_2$ -Kügelchen zu erkennen, die in den Belag eingebettet sind, wobei die runde Form auf Schmelzprozesse und somit auf sehr hohe Temperaturen im Verbrennungsraum bzw. Gutbett ( $> 1.000^\circ\text{C}$ ) hinweist. Die  $\text{SiO}_2$ -Kügelchen stammen aus dem Feinanteil der Ofenschlacken und werden als Teilchen mit den Rauchgasen mitgeführt. Die neu gebildeten Anhydritkristalle zeigen teilweise abgerundete Formen und deuten somit Aufschmelzungsprozesse an. Außerdem wird deutlich, dass Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) sowohl die Matrix der voluminösen Beläge bildet, als auch als Bindemittel zwischen den einzelnen Partikeln und Kristallen auftritt und somit neben dem Aufbau auch die Härte des Belages entscheidend bestimmt.

Je höher die Temperaturen im Verbrennungsraum sind, desto höher ist erfahrungsgemäß auch der Anteil der Schmelzphasen in den Belägen, der sich wiederum in einem höheren Härtegrad äußert. Außerdem kann die Bildung von lokalen Eutektika, insbesondere unter dem Einfluss von Kalium, die Schmelztemperatur herabsetzen, was innerhalb der neu gebildeten Beläge zu zusätzlichen Schmelzprozessen führt. Wie die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen sowie weitere SEM-Aufnahmen zeigen, treten neben den  $\text{SiO}_2$ -Kügelchen häufig die Silikate Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) und Åkermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) auf, die als Aufwachsungen auf den  $\text{SiO}_2$ -Kügelchen, als isolierte Kügelchen oder in Kristallform vorliegen. Weiterhin können in der Matrix aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) Nester aus Halit ( $\text{NaCl}$ ) sowie im Spurenbereich Sylvin ( $\text{KCl}$ ), Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und das Sulfat  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  nachgewiesen werden (Abb. 210, 211).

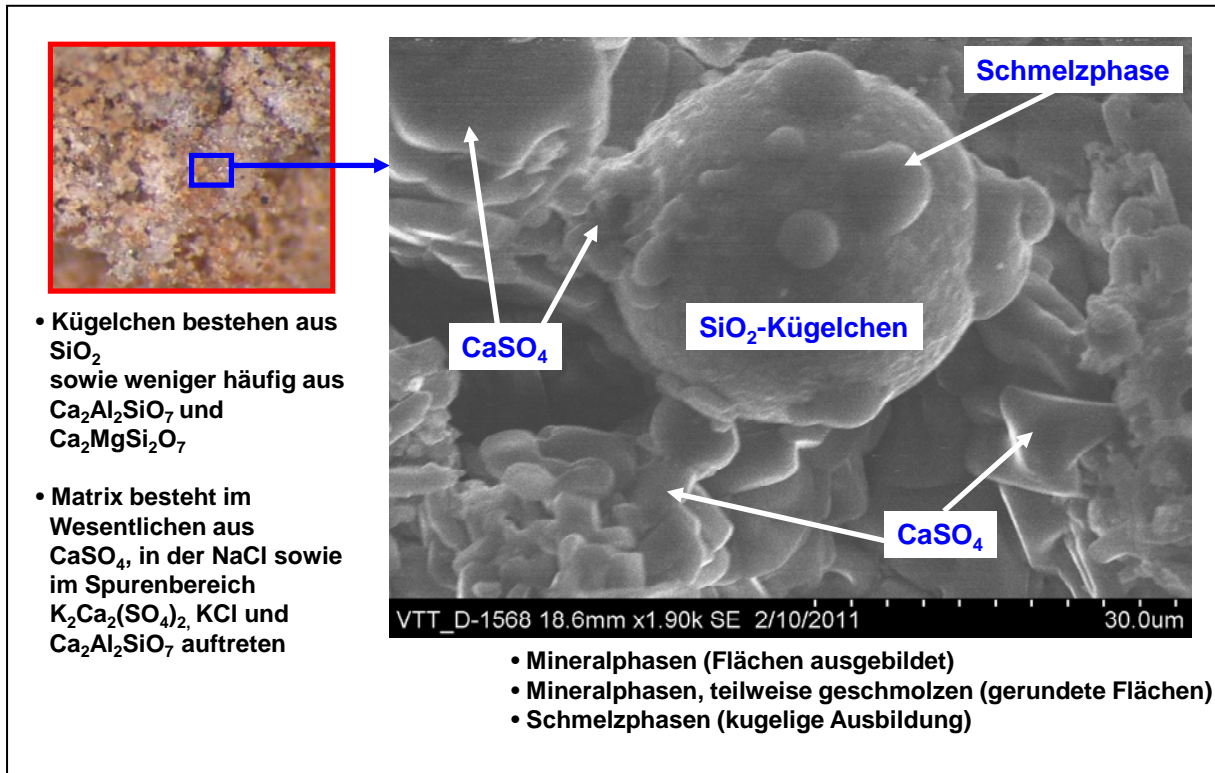


Abb. 209 SEM-Aufnahme: Aufbau und Bindungsform des zentralen Teils des Belages, ECO 2.3 unten Anströmseite

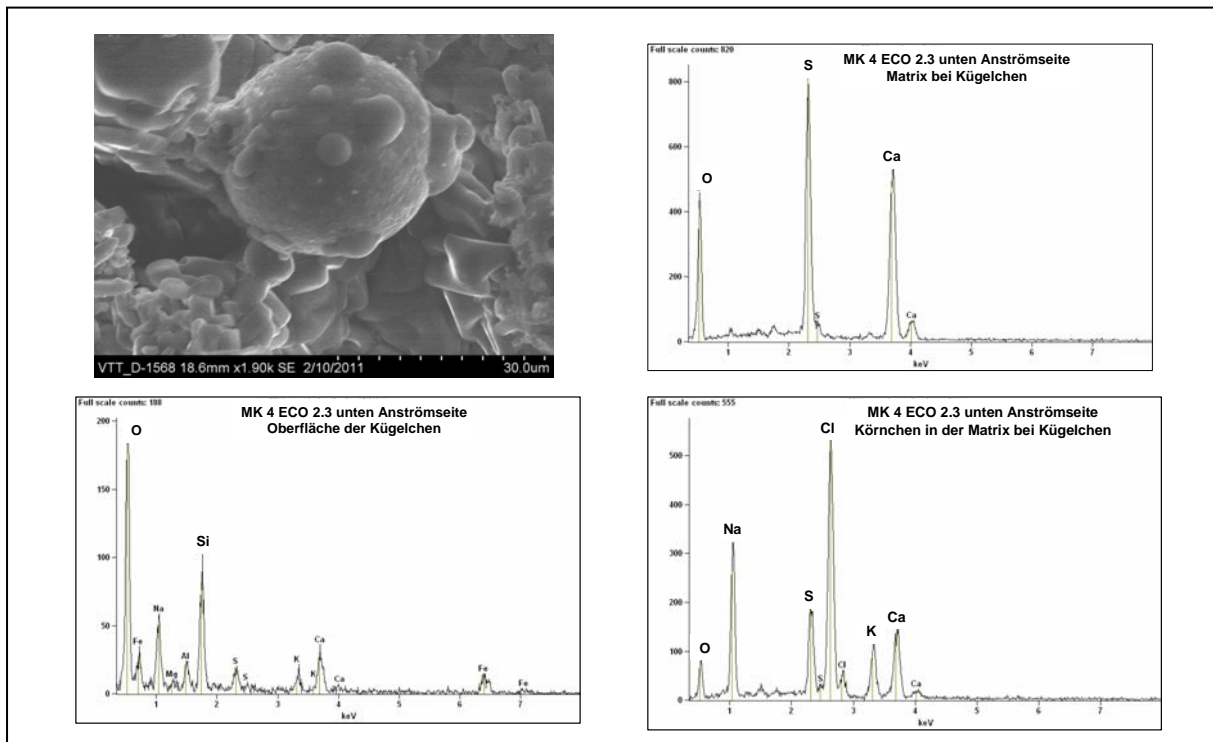


Abb. 210 Chemische Analyse: Kügelchen und Matrix, ECO 2.3 unten Anströmseite

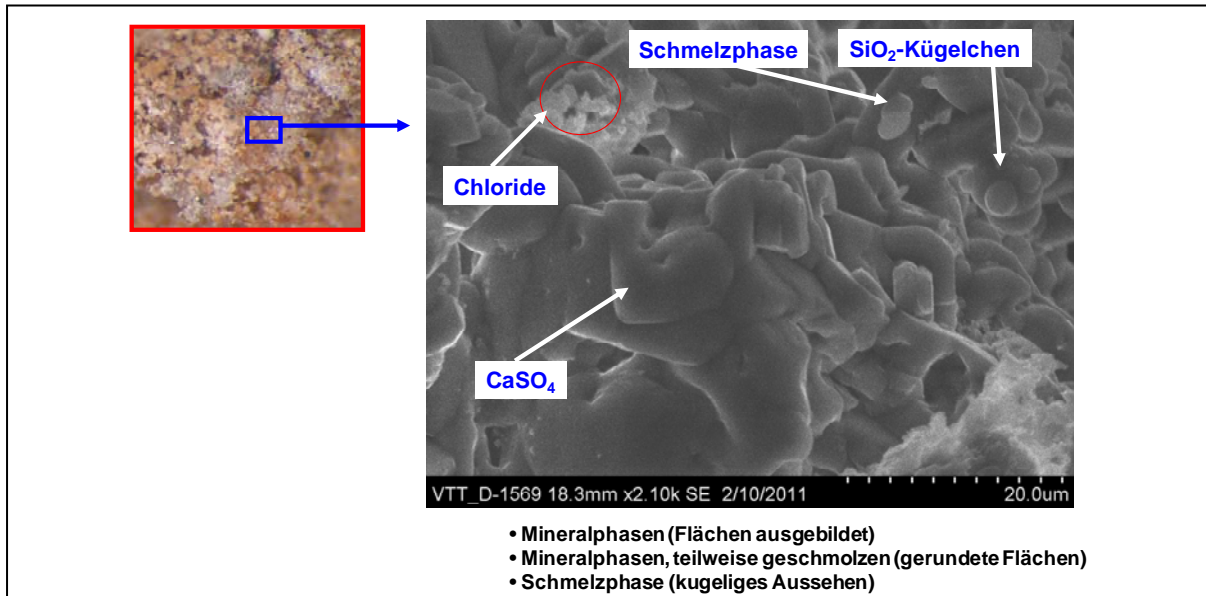


Abb. 211 SEM-Aufnahme: zentraler Teil des Belages, ECO 2.3 unten Anströmseite

In Abb. 212 sind vier chemische Profile durch den Belag sowie die mineralogische Phasenzusammensetzung dargestellt, um die Schwankungsbreiten innerhalb eines kleinen Teilbereiches im submikroskopischen Bereich erfassen zu können. Hierbei wird deutlich, dass der Belag innerhalb eines definierten Teilbereiches vergleichsweise homogen aufgebaut ist. Abb. 213 zeigt den Aufbau der rohrnahen und der rauchgasseitigen Schicht. Auch hier wird ein vergleichbarer Aufbau deutlich, mit Ausnahme der Anreicherungen von Natrium und Kalium in der rohrnahen Schicht, die den Sulfatphasen  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  und  $Na_2SO_4$  zugeordnet werden können und auf Sulfatisierungsreaktionen in diesem Bereich hinweisen.

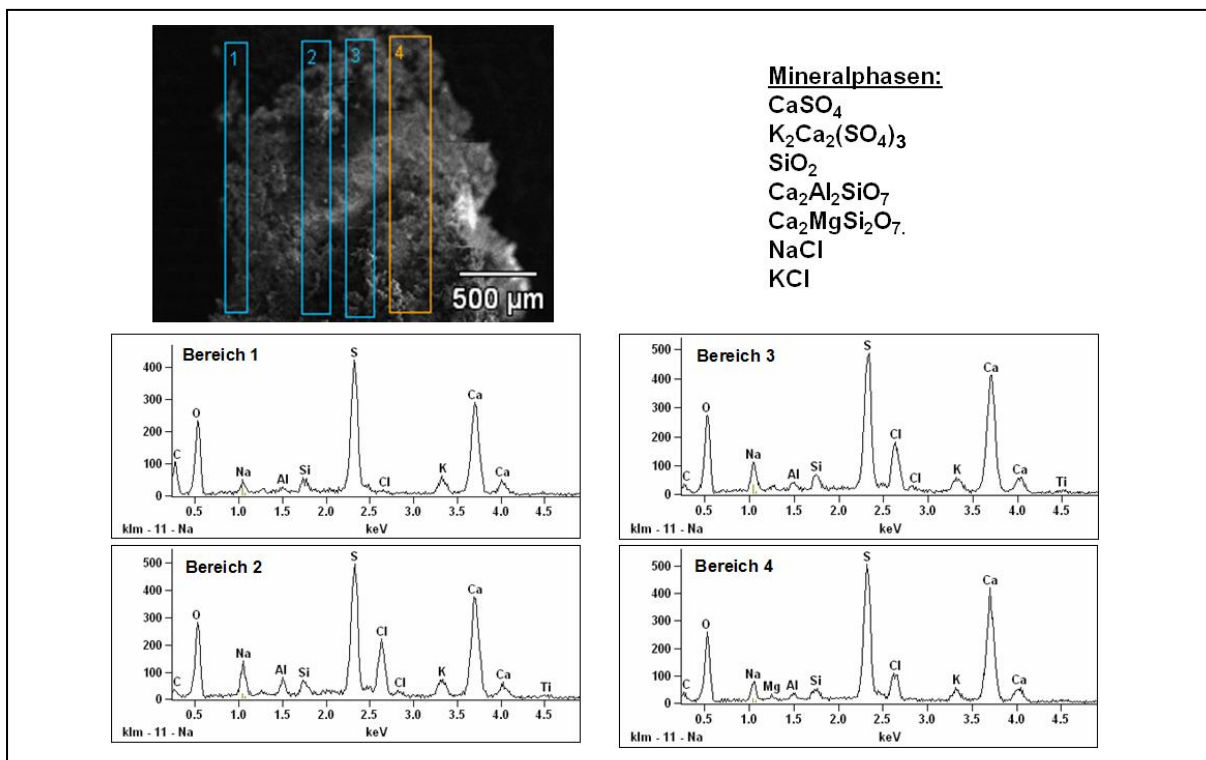


Abb. 212 Chemische Profile durch den Belag im submikroskopischen Bereich, ECO 2.3 unten Anströmseite

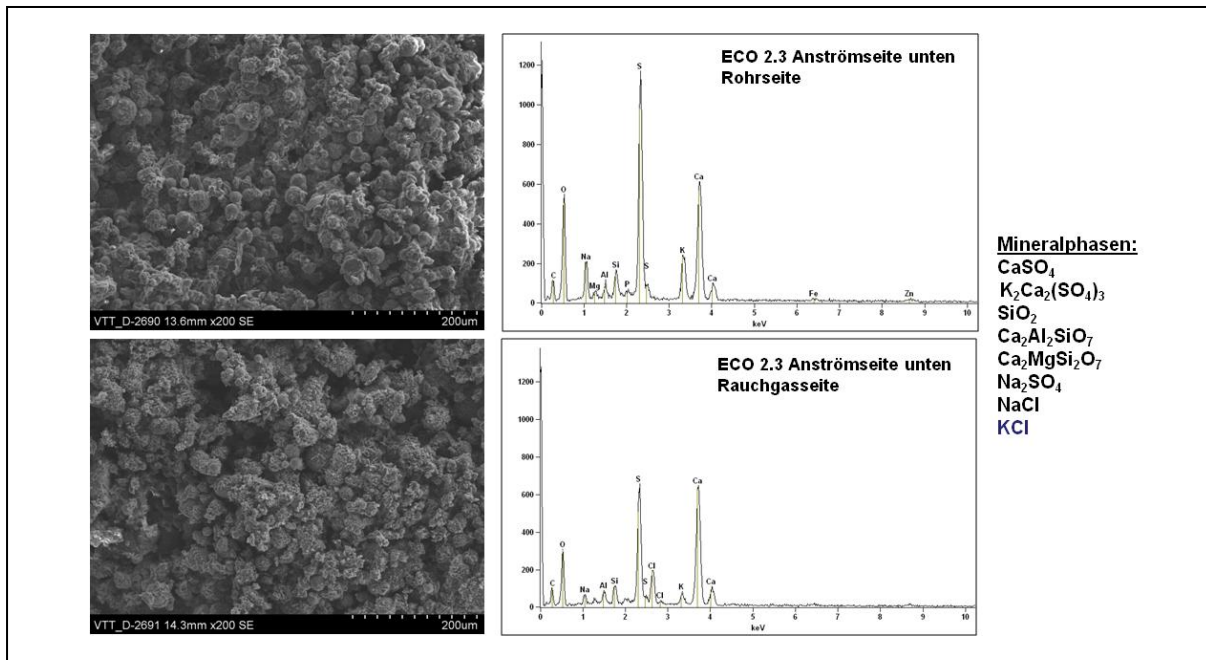


Abb. 213 SEM-Aufnahme: Rohrseite und Rauchgasseite, ECO 2.3 unten Anströmseite

## 8.2.2 MHKW Mannheim, MK 4: Trichter

Die Beläge im Bereich des **Trichters** sind sehr voluminös und erreichen Mächtigkeiten im Dezimeterbereich. Mit Hilfe der röntgenographischen Phasenanalyse wurde als Hauptphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) festgestellt, daneben treten akzessorisch und im Spurenbereich die Sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , die Chloride Halit ( $\text{NaCl}$ ) und Sylvit ( $\text{KCl}$ ), das Oxid Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), das Silikat Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), das Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) sowie das Eisenoxid Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) auf (Abb. 214).

Die SEM-Aufnahmen bestätigen die XRD-Analyse. Auch hier besteht die Matrix des Belages in erster Linie aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), in der Kugeln aus  $\text{SiO}_2$ , die Aufwachsungen aus Silikaten und Sulfaten aufweisen, eingebettet sind (Abb. 215).

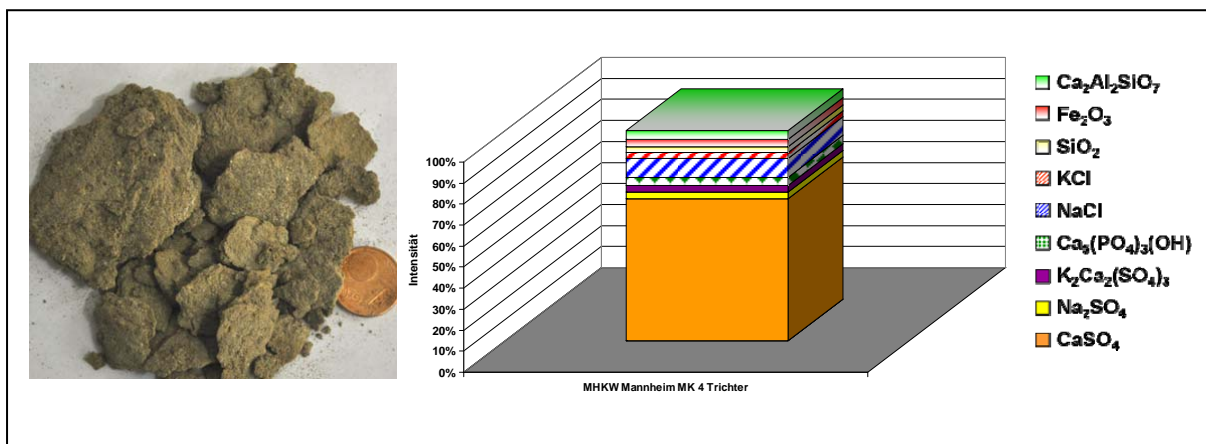


Abb. 214 Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusammensetzung: Trichter



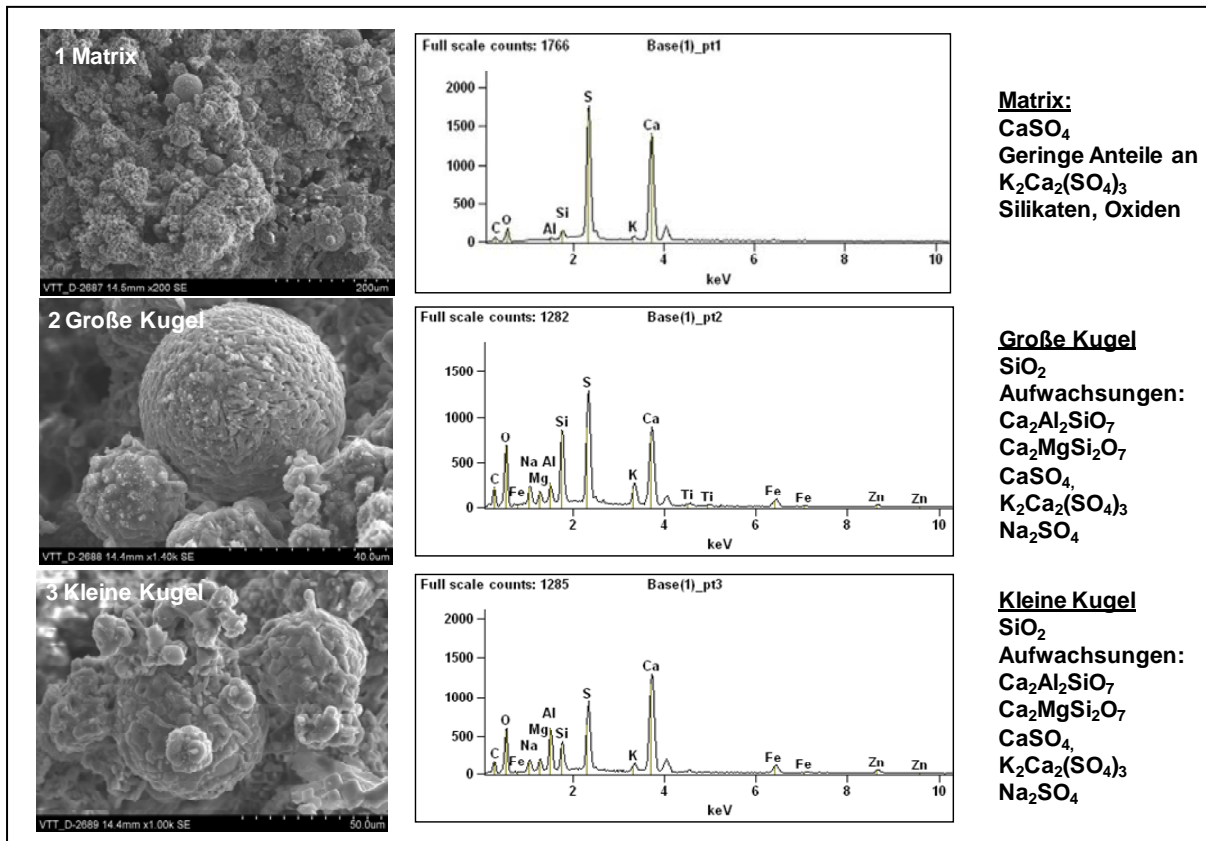


Abb. 215 SEM-Aufnahme: Trichterbeläge

### 8.2.3 MHKW Mannheim, MK 4: ECO 2.3 oben Anströmseite

Die Beläge im Bereich des **ECO 2.3 oben Anströmseite** sind bis zu 10cm mächtig. Die röntgenographische Phasenanalyse zeigt, dass der Belag in erster Linie aus Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) aufbaut ist. Daneben werden akzessorisch und im Spurenbereich die Sulfate K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KNaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, die Chloride Halit (NaCl) und Sylvin (KCl), das Silikat Gehlenit (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) sowie die Oxide Quarz (SiO<sub>2</sub>) und Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) angetroffen (Abb. 216).

Die SEM-Aufnahmen bestätigen im Wesentlichen die Resultate der XRD-Phasenanalyse. Deutlich wird auch die relative Anreicherung von Chloriden und Quarz (SiO<sub>2</sub>) im rohrnahen Bereich, während die Anhydritgehalte abnehmen (Abb. 217).

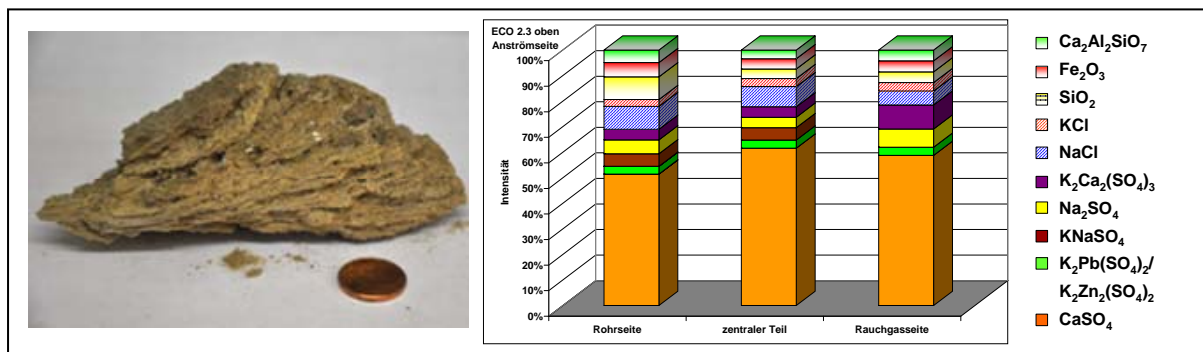


Abb. 216 Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusammensetzung: ECO 2.3 oben Anströmseite

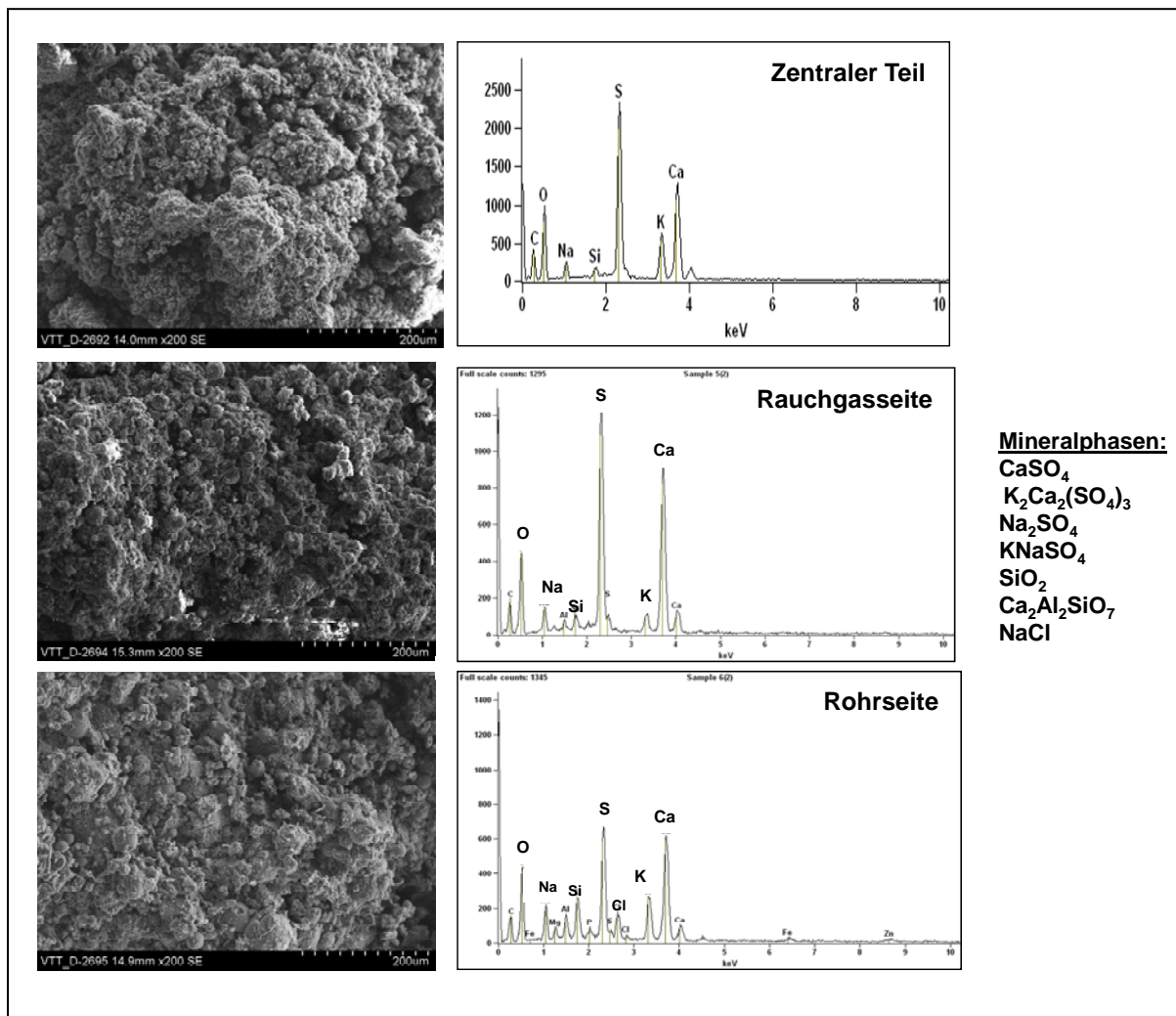


Abb. 217 SEM-Aufnahmen: ECO 2.3 oben Anströmseite

In der Matrix, die im Wesentlichen aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) sowie aus Oxiden und Silikaten aufgebaut ist, werden in den voluminösen Belägen aus dem Eintrittsbereich der heißen Rauchgase in den Überhitzerbereich Nester aus Chloriden festgestellt (Abb. 218).

Die Chloride werden entweder als feste Teilchen mit den Rauchgasen an die Oberflächen der Beläge herangeführt oder kondensieren an den Oberflächen der vorliegenden Mineralphasen aus. Durch die ständige Zufuhr von sulfatischen, silikatischen und oxidischen Mineralphasen werden die Chloride schließlich in den sich aufbauenden Belag mit eingebaut und können dort weiter reagieren (Sulfatisierungsreaktionen, Korrosionsreaktionen an der Rohroberfläche).

Innerhalb der Matrix treten außerdem unterschiedlich große Anhydritkristalle ( $\text{CaSO}_4$ ) sowie Kristalle oder Kügelchen aus Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) auf, wobei die Kugelform auf Schmelzprozesse hindeutet, die aufgrund der hierfür benötigten hohen Temperaturen bereits in der Brennkammer oder zu Beginn des Rauchgasweges oder durch Bildung von Eutektika im Belag stattgefunden haben müssen (Abb. 219).

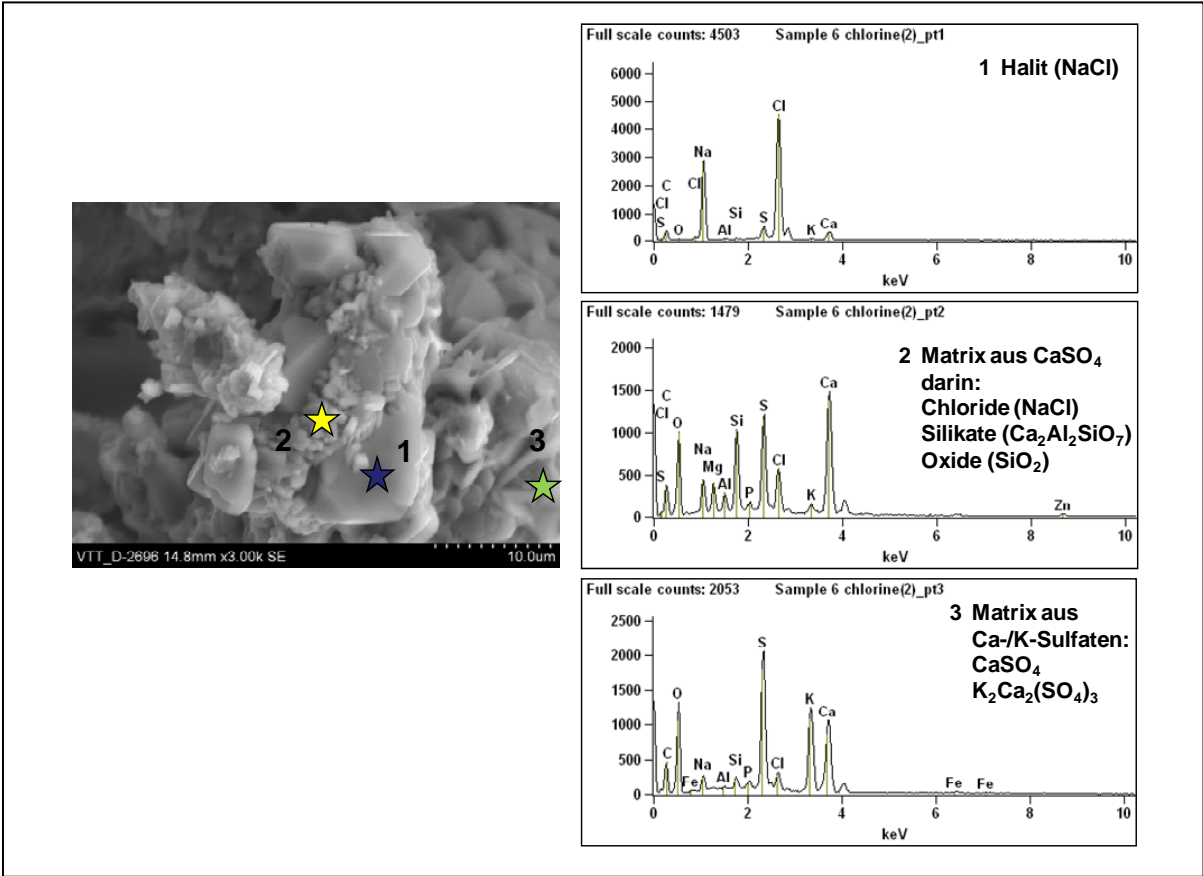


Abb. 218 SEM-Aufnahmen: ECO 2.3 oben Anströmseite

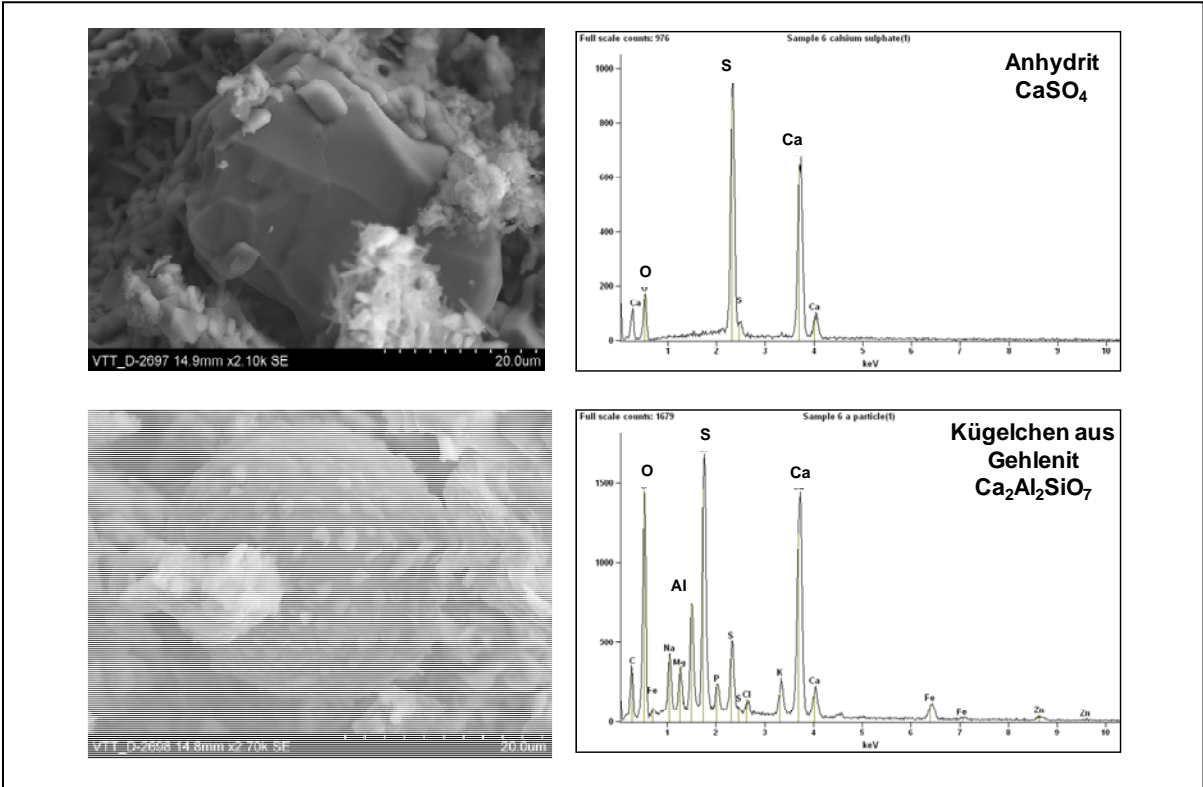


Abb. 219 SEM-Aufnahmen: Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) und silikatische Kügelchen in der Matrix ECO 2.3 oben Anströmseite

## 8.2.4 MHKW Mannheim, MK 4: ECO 2.2 unten Anströmseite

Die Beläge im Bereich des **ECO 2.2 unten Anströmseite** sind bis zu 1cm mächtig und aus zwei Lagen (graue rauchgasseitige Schicht, dünne weiße rohrnahe Schicht) aufgebaut. Die röntgenographische Phasenanalyse zeigt, dass der Belag im Wesentlichen aus verschiedenen Sulfatphasen aufgebaut ist, wobei kalium- und natriumreiche Sulfatphasen dominieren ( $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ). Außerdem werden im Spurenbereich das Oxid Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), das Silikat Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) sowie das Eisenoxid Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) angetroffen (Abb. 220).

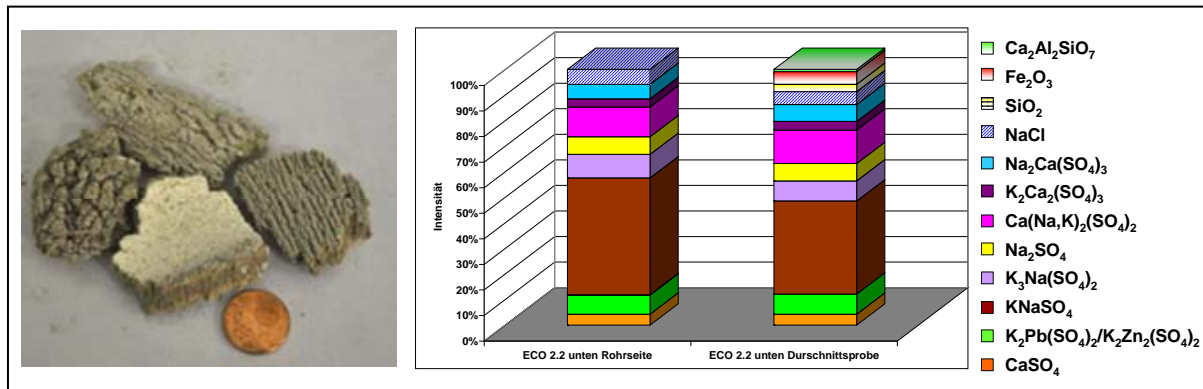


Abb. 220 Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusammensetzung: ECO 2.2 unten Anströmseite

Abb. 221 zeigt die Ergebnisse der SEM-Aufnahmen von 7 verschiedenen Messpunkten auf der Oberfläche des rauchgasseitigen grauen Belages. Daraus geht hervor, dass der rauchgasseitige Belag aus kalium- und natriumreichen Sulfatphasen aufgebaut ist. Daneben treten im Spurenbereich Silikate, Oxide und Chloride auf. Somit entsprechen die SEM-Aufnahmen den Ergebnissen der XRD-Analyse.

Das Ergebnis der SEM-Aufnahme der dünnen weißen rohrseitigen Schicht geht aus Abb. 222 hervor. Im Vergleich zur Rauchgasseite nimmt hier tendenziell der relative Natriumanteil in den kalium- und natriumreichen Sulfatphasen, wie z.B.  $\text{KNaSO}_4$ , zu.

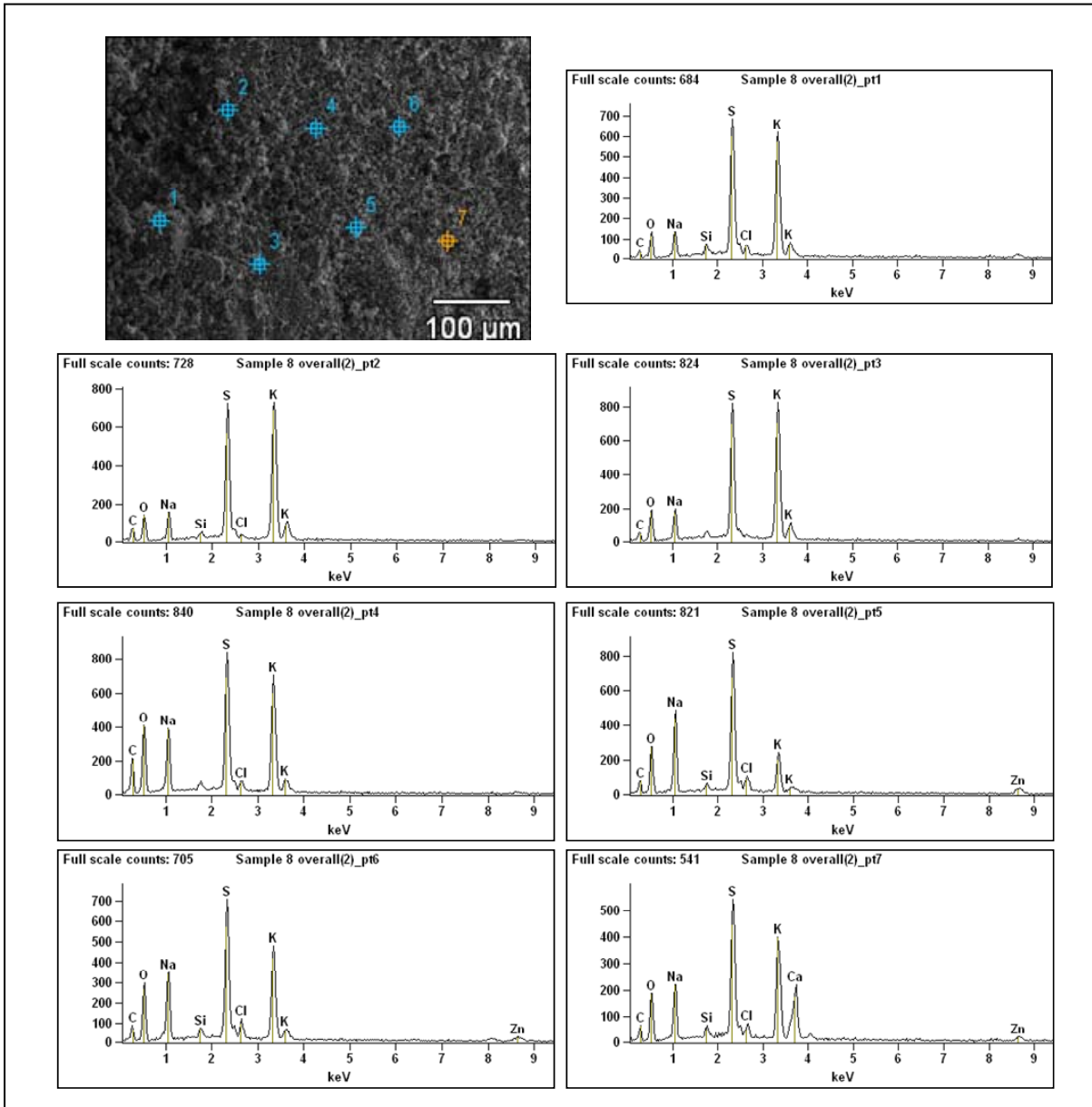


Abb. 221 SEM-Aufnahmen aus 7 verschiedenen Messpunkten auf der Oberfläche der Rauchgasseite: ECO 2.2 unten Anströmseite

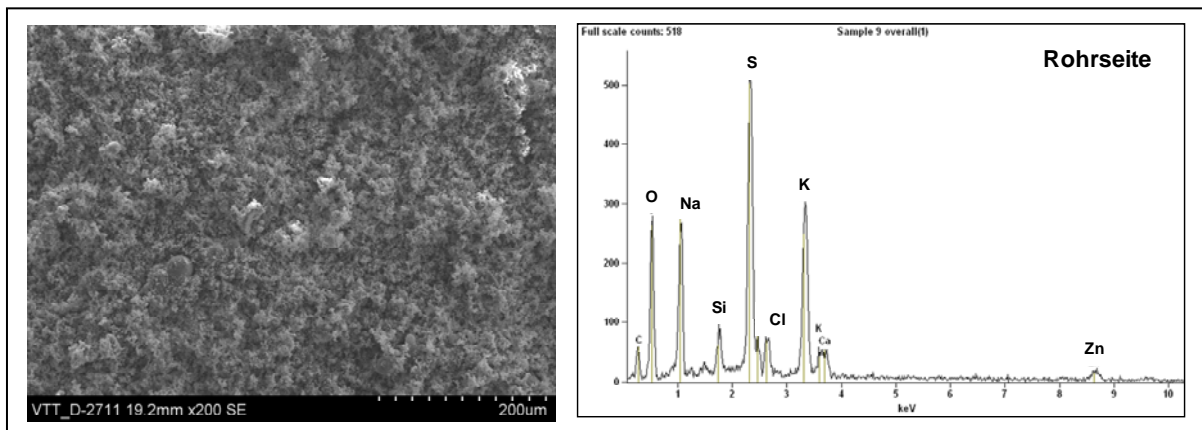


Abb. 222 SEM-Aufnahme der dünnen rohrseitigen Schicht: ECO 2.2 unten Anströmseite

## 8.2.5 MHKW Mannheim, MK 6: Überhitzer 2.1 Anströmseite

Bei dem Belag aus dem Bereich **Überhitzer 2.1 Anströmseite** handelt es sich um einen ca. 0,5 bis 1cm mächtigen Belag aus dem mittleren Bereich eines horizontalen Abhitzekessels. Der Belag ist aus grauen, splittrigen Blättchen aufgebaut und besteht aus einer dünnen rohrnahen Schicht, auf der warzenförmige Aufwachsungen ausgebildet sind. Nur äußerst selten tritt eine sehr dünne weiße Innenschicht mit Resten einer minimal ausgebildeten korrosiven Schutzschicht auf (Abb. 223).

Wie die röntgenograpische Phasenanalyse zeigt, besteht der Belag im Wesentlichen aus den kalium- und natriumreichen Sulfaten  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ , sowie untergeordnet aus  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ . Daneben treten die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  sowie Oxide und Silikate auf.

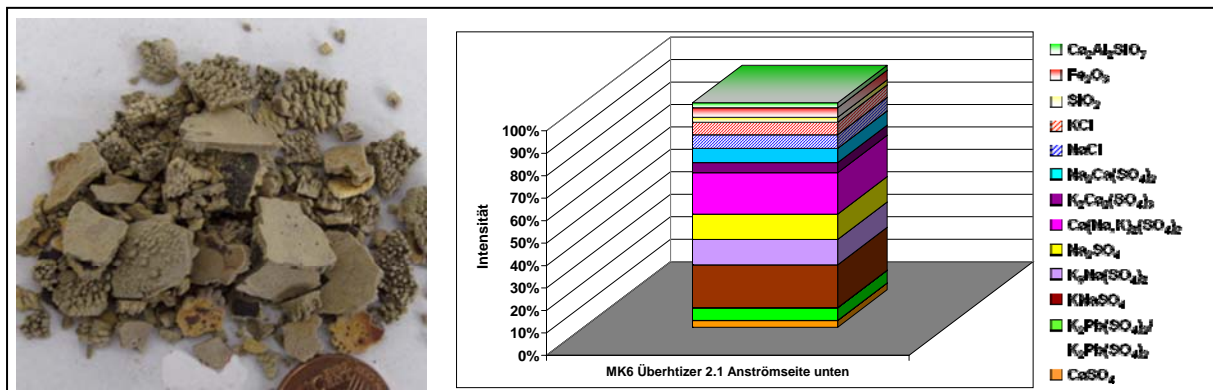


Abb. 223 Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusammensetzung: Überhitzer 2.1 Anströmseite

Die SEM-Aufnahmen zeigen, dass entsprechend den Ergebnissen der XRD-Phasenanalyse, der Belag aus einer sulfatischen Matrix besteht, die vorwiegend aus Natrium- Kalium- sowie untergeordnet Calciumsulfaten aufgebaut ist. Darin sind silikatische (Gehlenit,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) und oxidische Partikel (Quarz,  $\text{SiO}_2$ ) aus der Ofenschlacke eingebettet, die häufig eine Kugelform aufweisen und mit dem Rauchgas an die Rohroberfläche bzw. an den Belag gelangt sind (Abb. 224). Die Rauchgastemperaturen im betreffenden Bereich der Belagsbildung im Überhitzer 2.1 betragen ca. 445°C. Die Bildung von Schmelzen kann in den Belägen nicht festgestellt werden.

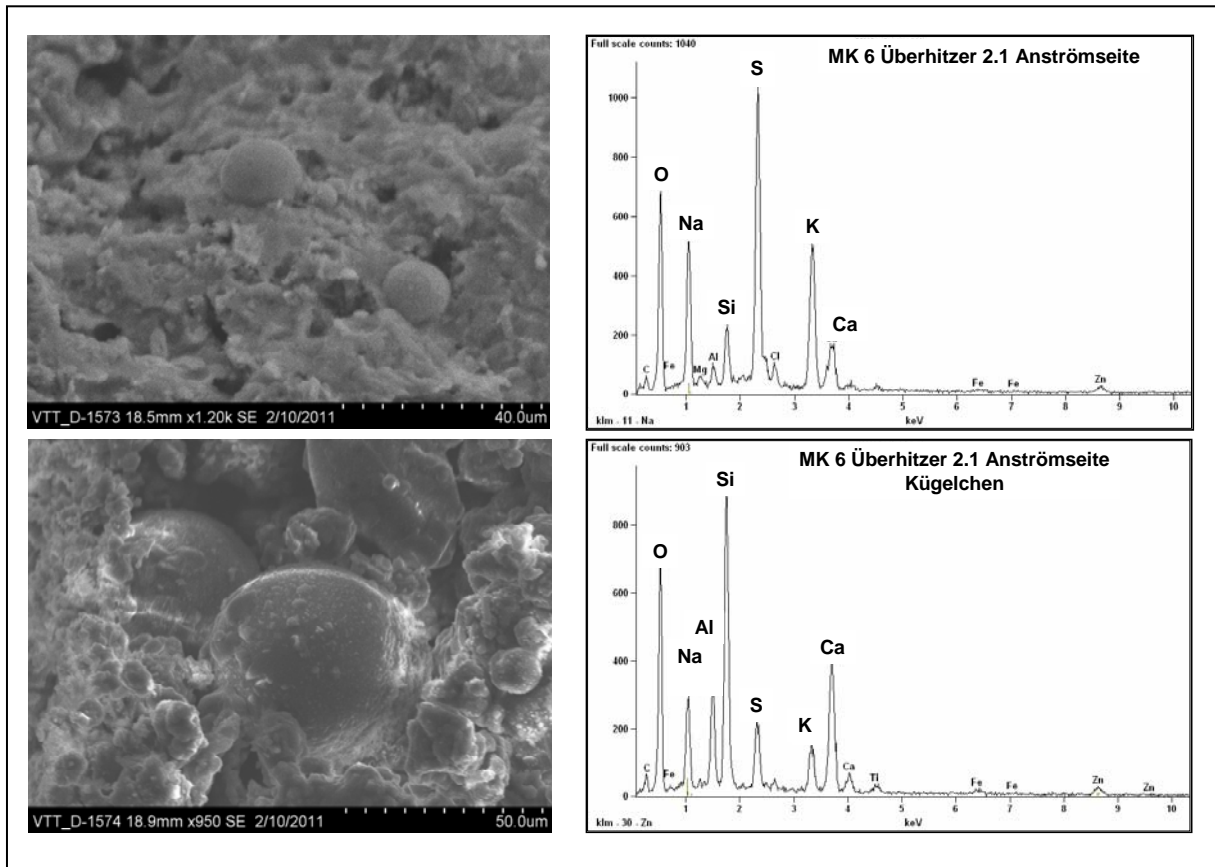


Abb. 224 SEM-Aufnahmen der Oberfläche des Belages und isolierter Silikatkügelchen (Gehlenit): Überhitzer 2.1 Anströmseite

### 8.2.6 MHKW Mannheim, MK 4: ECO 2.1 unten Anströmseite

Der Belag aus dem **Anströmbereich des MK 4 ECO 2.1 unten** ist dünnblättrig und von toniger Konsistenz. Die röntgenographische Phasenanalyse zeigt, dass der Belag im Wesentlichen aus dem kalium- und natriumreichen Sulfat  $\text{KNaSO}_4$  sowie in geringerem Umfang aus den Sulfatphasen  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{CaSO}_4$  besteht. Daneben werden im Spurenbereich Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) sowie Oxide und Silikate festgestellt (Abb. 225).

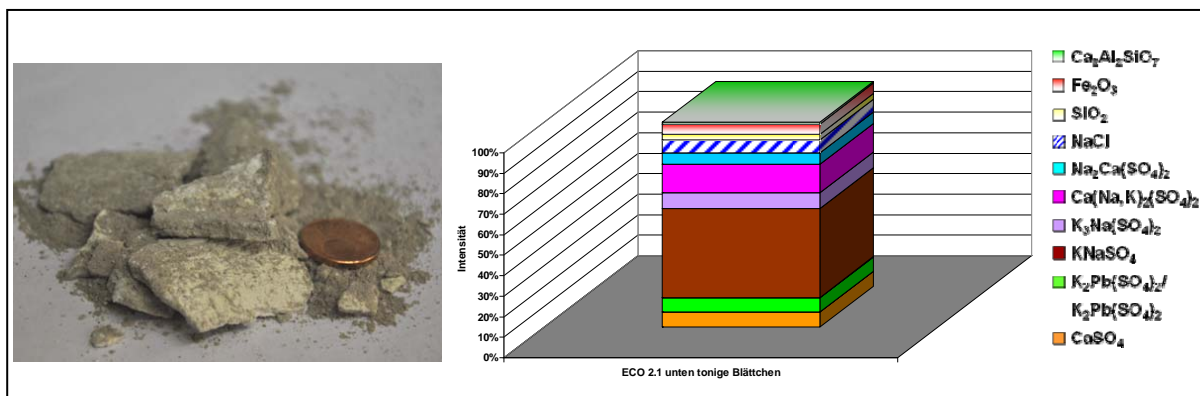


Abb. 225 Makroskopische Ausbildung und mineralogische Phasenzusammensetzung: ECO 2.1 unten Anströmseite

Die SEM-Übersichtsaufnahme der Oberfläche der Probe zeigt, dass die festgestellte chemische Zusammensetzung den Ergebnissen der mineralogischen Phasenzusammensetzung der XRD-Analyse entspricht (Abb. 226).

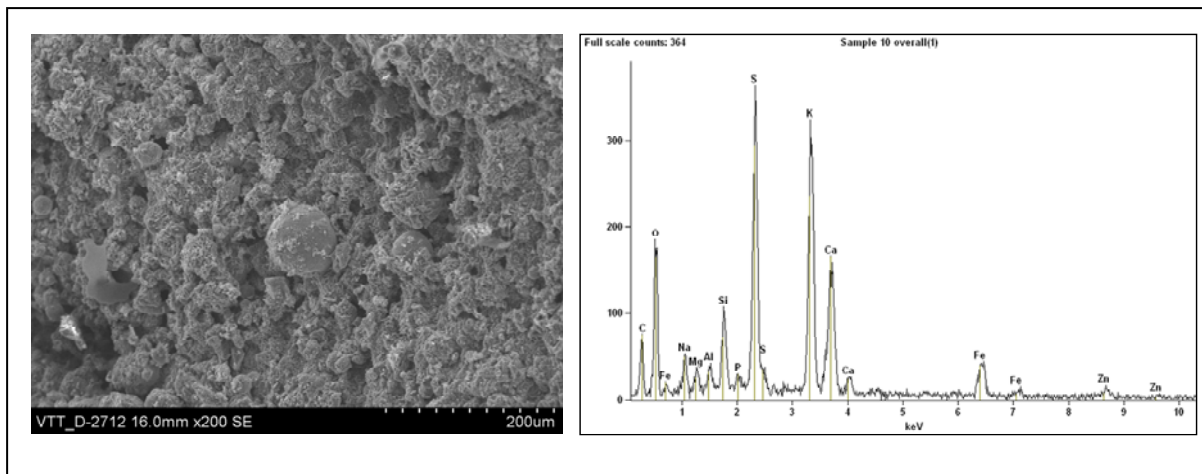


Abb. 226 SEM-Aufnahme (Übersichtsaufnahme) der Belagsoberfläche: ECO 2.1 unten Anströmseite

Innerhalb der sulfatischen Matrix sind oxidische und silikatische Kügelchen eingelagert, die Relikte aus der Brennkammer darstellen und deren Kugelform auf Schmelzprozesse hindeutet, die bereits in der Brennkammer abgelaufen sind (Abb. 227).

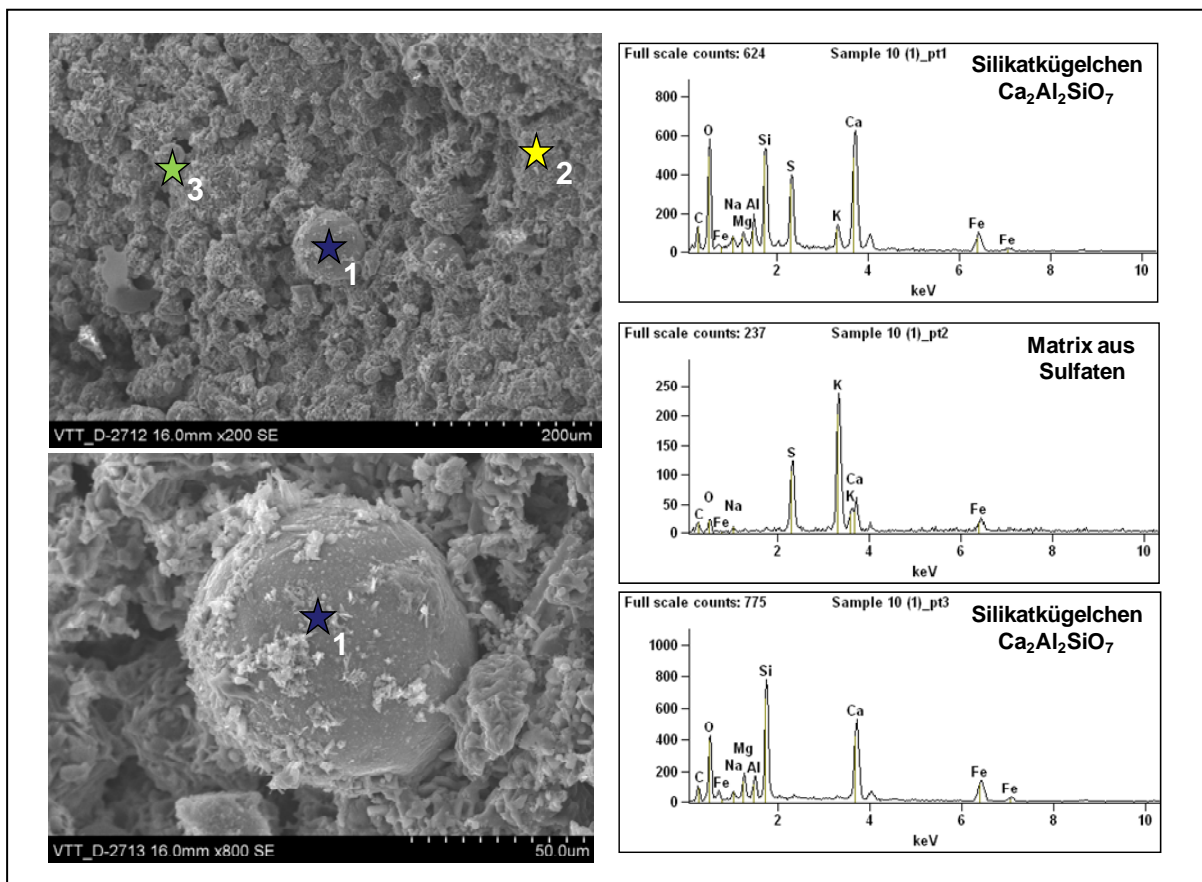


Abb. 227 SEM-Aufnahmen der Matrix und eingelagerter Kügelchen: ECO 2.1 unten Anströmseite



## 9. Element-Mapping mit Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)

An vier ausgewählten Proben (MHKW Mannheim: MK 2 und MK 4), die einen deutlichen Unterschied in ihrer makroskopischen Ausbildung sowie in ihrem mineralogischen Phasenbestand aufweisen, wurde ein Element-Mapping mit Hilfe der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA) durchgeführt. Bei der  $\mu$ -RFA handelt es sich um ein zerstörungsfreies Prüfverfahren für die ortsaufgelöste Elementanalyse für Feststoffe.

Die Untersuchungen sollten Verteilungsmuster für bestimmte Elemente sowohl im rohrnahen als auch im rohrfernen Bereich von Belägen aufzeigen, um Informationen zur Homogenität und zu quantitativen Anreicherungen von Mineralphasen in den Belägen zu erhalten. Nachfolgend sind die Elementverteilungsbilder für die untersuchten Proben beispielhaft für die Elemente Calcium, Schwefel, Chlor, Eisen, Blei und Zink dargestellt.

### • MK4 ECO 3 Abströmseite

Im Bereich des ECO 3 Abströmseite wird ein bräunlicher kompakter Belag im Zentimeterbereich festgestellt, der bevorzugt aus Sulfaten mit einem hohen Anhydritanteil ( $\text{CaSO}_4$ ) besteht (XRD-Analyse).

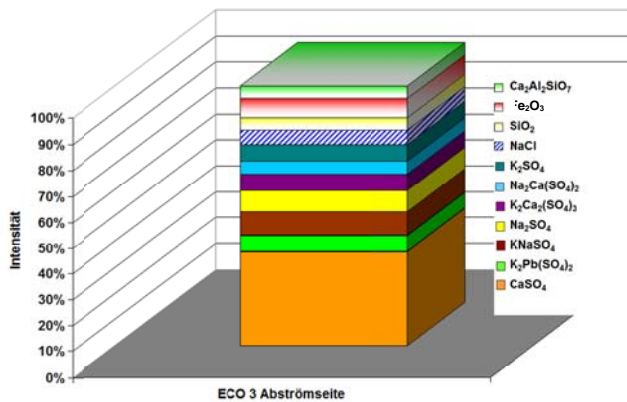
Calcium tritt im Belag in deutlich unterschiedlichen Verteilungsmustern mit Konzentrationen zwischen ca. 8% bis 26% auf, wobei sowohl im rohrnahen als auch im rauchgasseitigen Bereich punktuell starke Anreicherungen zu erkennen sind. Dieses inhomogene Verteilungsmuster spiegelt sich ebenfalls in den Schwefelkonzentrationen (0 bis ca. 45%) wider und entspricht damit dem Auftreten des Sulfates Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) im Belag. Chlor wird im mittleren Messbereich mit Konzentrationen zwischen 60% und 80% stark angereichert und deutet somit auf punktuelle Chloridnester von z.B. Halit ( $\text{NaCl}$ ) im Belag hin. Sowohl an der Rohrseite als auch auf der Rauchgasseite werden leicht erhöhte Eisenkonzentrationen (bis zu 1,5%) festgestellt, die einerseits auf Reste der korrosiven Schutzschicht sowie andererseits auf eingelagerte Eisenpartikel, die mit den Rauchgasen an den Belag transportiert wurden, zurückgehen. Blei und Zink zeigen ähnliche Verteilungsmuster mit Anreicherungen von 0,1% und 1% in der rauchgasseitigen Schicht des Belages und deuten damit die Anwesenheit von Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ) im Belag an (Abb. 228).

### • MK4 ECO 2.2 Anströmseite

Der Belag aus dem Bereich ECO 2.2 Anströmseite baut sich aus einer sehr dünnen rohrseitigen weißen Schicht im 1/10 Millimeterbereich und einer grauen Schicht im Millimeterbereich auf der Rauchgasseite auf. Entsprechend der XRD-Analyse besteht der Belag bevorzugt aus natrium- und kaliumreichen Sulfaten.

Calcium tritt nur punktuell im mittleren Bereich mit Konzentrationen von bis zu 9% auf, während die Schwefelkonzentrationen deutlich darüber liegen (ca. 12% bis 28%). Dies liegt daran, dass der Belag im Wesentlichen aus Natrium- und Kaliumsulfaten besteht, in dem nur punktuell Anhydritkörnchen ( $\text{CaSO}_4$ ) eingelagert sind. Chlor ist im Belag inhomogen verteilt, erreicht aber punktuell in der Nähe der Rauchgasseite Konzentrationen von bis zu 8%. Eisen wird nur in einem sehr begrenzten Bereich in der Mitte des Belages festgestellt, wobei es sich hier vermutlich um ein Eisenoxidpartikel aus den Rauchgasen handelt. Blei tritt sowohl in der Mitte als auch an der Rohrseite mit Konzentrationen von bis zu 4% auf, während Zink im rohrnahen Bereich zwischen 2,5% und 3,5% angereichert ist (Abb. 229).

## MHKW Mannheim MK4: ECO 3 Abströmseite



Probe MK4ECO3, Element-Mapping mit  $\mu\text{XRF}$  (Konzentrationen in %)

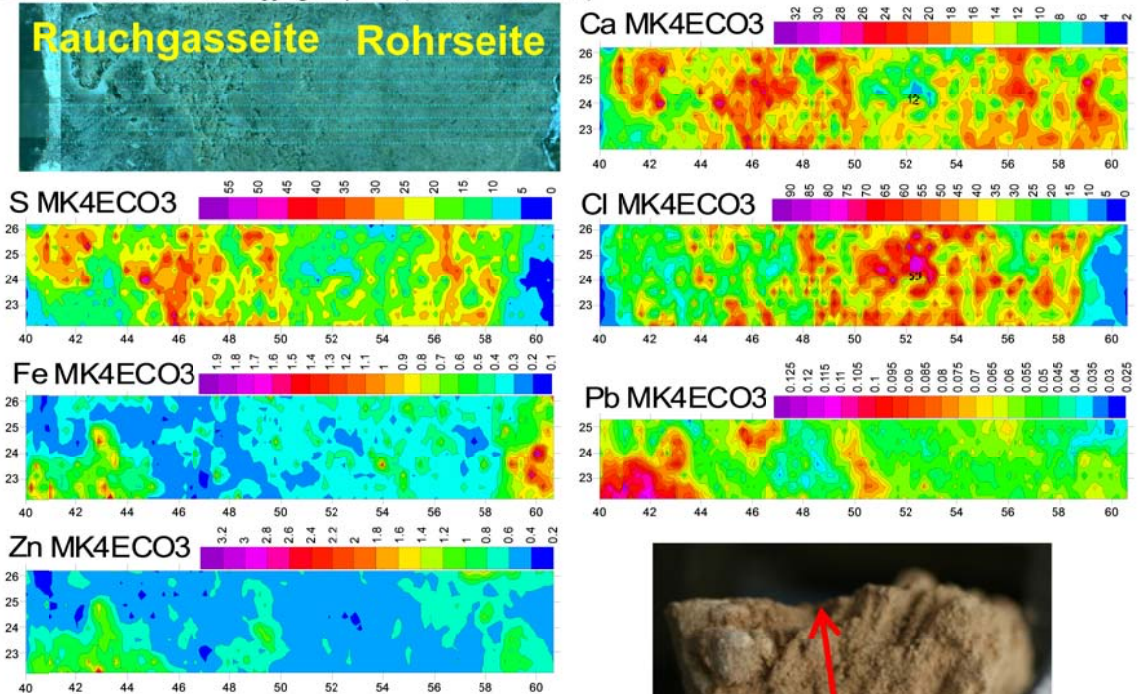
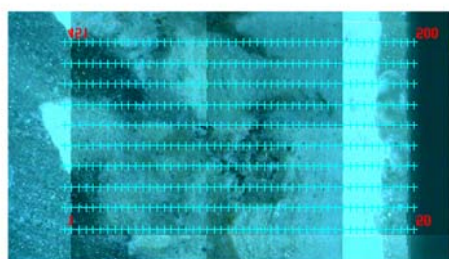
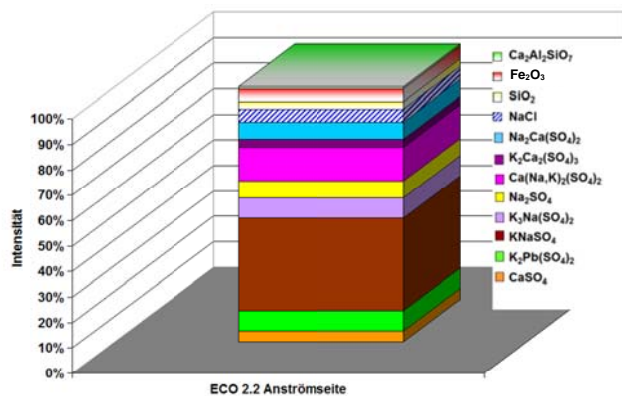
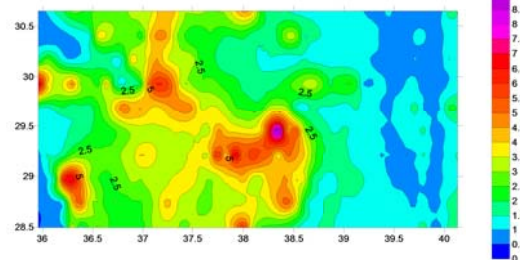


Abb. 228  $\mu\text{XRF}$ -Aufnahme (Konzentrationen in %) durch den Belag ECO 3 Abströmseite: MHKW Mannheim, MK 4

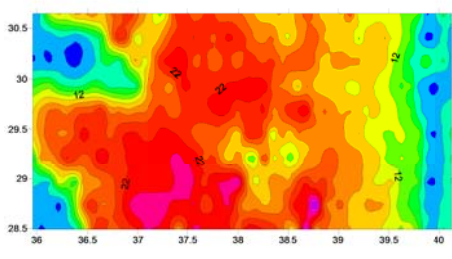
## MHKW Mannheim MK4: ECO 2.2 Anströmseite



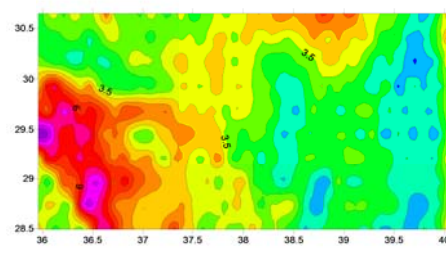
Ca MK4ECO22



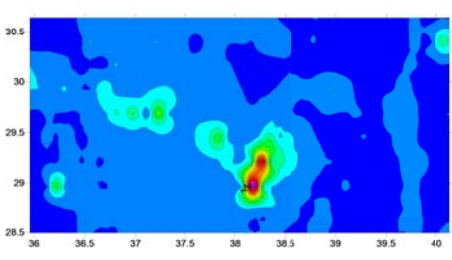
S MK4ECO22



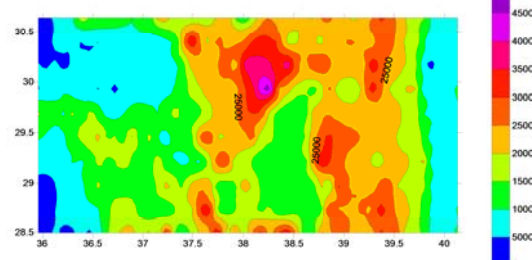
Cl MK4ECO22



Fe MK4ECO22



Pb MK4ECO22



Zn MK4ECO22

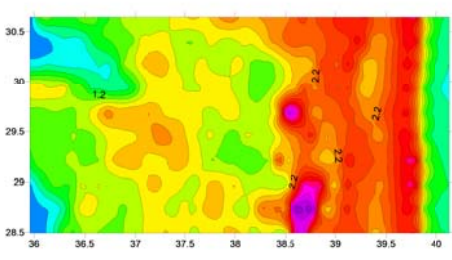


Abb. 229  $\mu$ -XRF-Aufnahme (Konzentrationen in %; Pb in  $\mu\text{g/g}$ ) durch den Belag ECO 2.2 Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 4

- **MK 5 Verdampfer 3 Anströmseite**

Der weiße tonige Belag besteht nur aus einer Schicht und ist größtenteils aus kalium- und natriumreichen Sulfaten zusammengesetzt, wie aus der XRD-Analyse hervorgeht.

Die Calciumkonzentrationen betragen maximal 2% und gehen auf isolierte Anhydritpartikel im Belag zurück. Die Schwefelkonzentrationen liegen zwischen ca. 7% an der Rauchgasseite und 14% an der Rohrseite und deuten somit auf eine Anreicherung von Kalium- und Natriumsulfaten im rohrseitigen Belag hin, während Chlor nahezu im gesamten Belag Konzentrationen von 1,5% bis 2% aufweist. Lediglich direkt an der Rohr- und Rauchgasseite sind die Konzentrationen etwas geringer. Die Eisengehalte sind mit 0,1% bis 0,2% gering und treten bevorzugt an der Rauchgasseite auf. Dies lässt auf eisenreiche Partikel im Rauchgas schließen, da in diesen Belägen keine Korrosionserscheinungen festgestellt wurden. Die Bleikonzentrationen erreichen in erster Linie im zentralen Teil des Belages bis zu ca. 1,5% und sind dem Verteilungsmuster von Chlor sehr ähnlich, sodass Blei außer in Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn(SO_4)_2$ ), vermutlich auch als Bleichlorid im Belag auftritt. Zink erreicht Konzentrationen von bis zu 2,5% und ist an der Rohrseite angereichert (Abb. 230).

- **MK 5 ECO 1 Anströmseite**

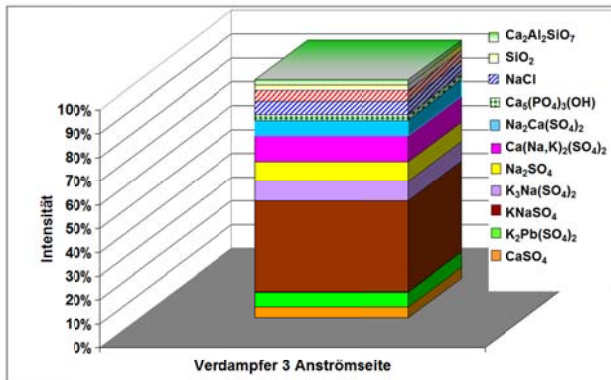
Der Belag besteht aus einer weichen grauen Schicht im Millimeterbereich, die rohrseitig einen weißen Belag im Zehntel Millimeterbereich aufweist und im Wesentlichen aus Kalium- und Natriumsulfaten aufgebaut ist (XRD-Analyse).

Die Calciumkonzentrationen sind gering und erreichen nur punktuell Werte von ca. 4%, während die Schwefelgehalte bis 10% betragen und eine leichte Anreicherung an der Rohrseite zeigen. Chlor ist relativ homogen im Belag bei maximalen Konzentrationen von ca. 3% verteilt. Der Belag ist nahezu eisenfrei, nur punktuell können lokale Werte bis ca. 1% festgestellt werden, wobei es sich wahrscheinlich um Eisenoxidpartikel aus dem Rauchgas handelt. Blei und Zink liegen in den Belägen relativ homogen zwischen 0,7% und 1,1% bzw. 1,4% und 2,4% vor, wobei die höchsten Gehalte sowohl an der Rohrseite als auch an der Rauchgasseite festgestellt werden und damit auf die Anwesenheit von Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn(SO_4)_2$ ) hinweisen (Abb. 231).

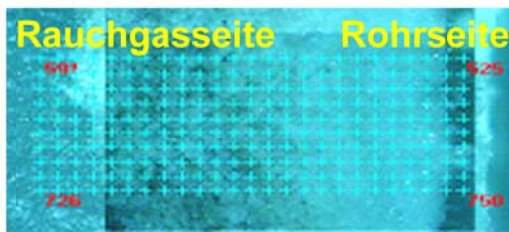
Zusammengefasst zeigen die Verteilungsmuster der dargestellten Elemente in den voluminöseren braunen kompakten Belägen, dass die Beläge zwar im Wesentlichen aus Anhydrit ( $CaSO_4$ ) bestehen, im submikroskopischen Bereich jedoch größere Inhomogenitäten aufweisen. In den Belägen können Chloride in Form von Nestern eingelagert sein, was darauf schließen lässt, dass bereits feste Chloridpartikel mit den Rauchgasen an die Oberflächen der Rohre bzw. Beläge gelangen. Blei und Zink treten hier in Form von Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn(SO_4)_2$ ) auf.

In den kalium- und natriumreicheren dünnen Belägen werden ebenfalls häufig inhomogene Elementverteilungen festgestellt. Insbesondere trifft dies auch auf das Element Chlor zu, das größtenteils in allen Bereichen der Beläge auftritt. Blei und Zink werden ebenfalls häufig über den gesamten Belag verteilt festgestellt, wobei die Verteilungsmuster allerdings meistens recht ähnlich sind und auf den Einbau dieser Elemente in Palmierit ( $K_2Pb(SO_4)_2/K_2Zn(SO_4)_2$ ) hinweisen.

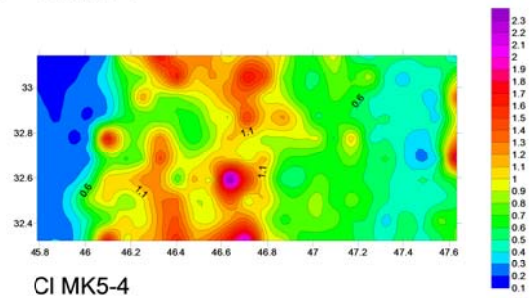
## MHKW Mannheim MK5: Verdampfer 3 Anströmseite



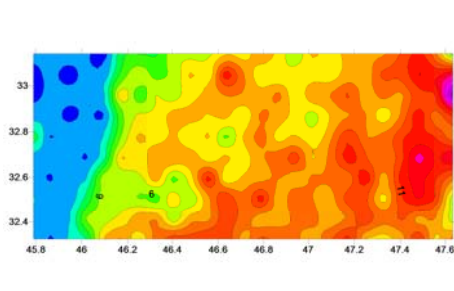
Ca MK5-4



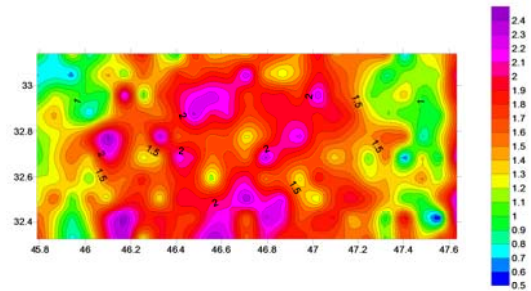
S MK5-4



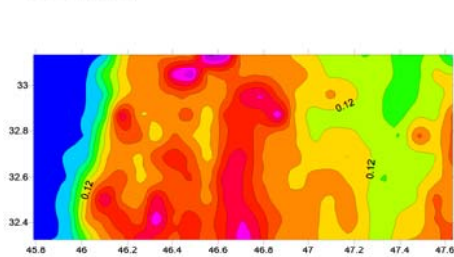
Cl MK5-4



Fe MK5-4



Pb MK5-4



Zn MK5-4

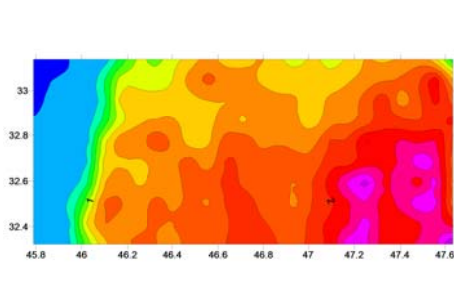
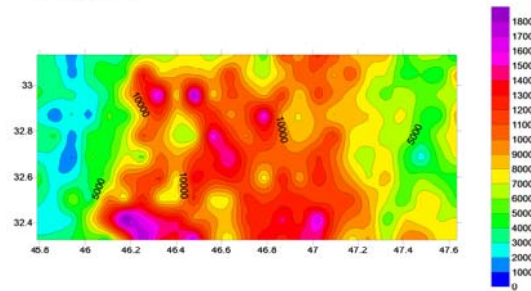
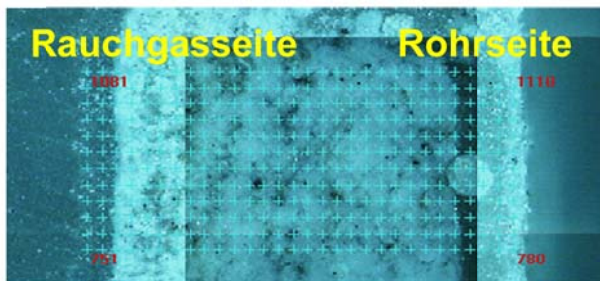
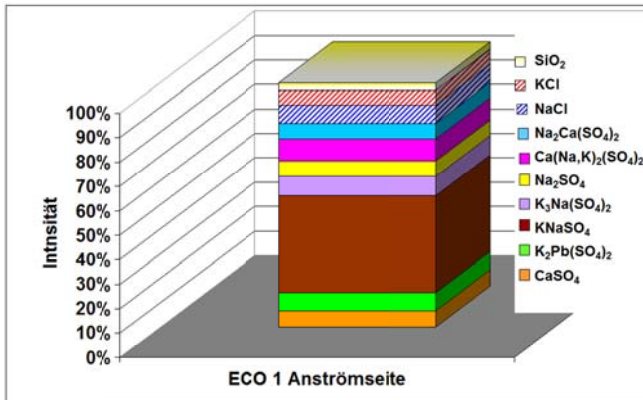
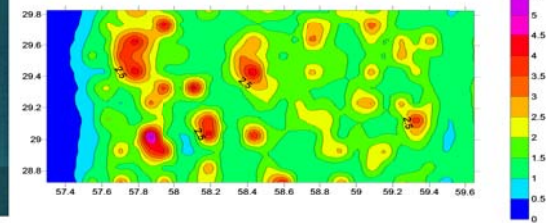


Abb. 230  $\mu$ -XRF-Aufnahme (Konzentrationen in %; Pb in  $\mu\text{g/g}$ ) durch den Belag Verdampfer 3 Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 5

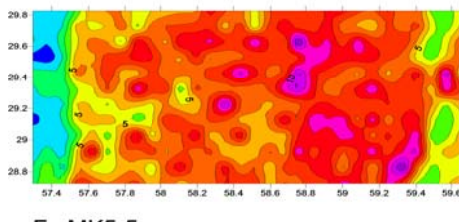
### MHKW Mannheim MK5: ECO 1 Anströmseite



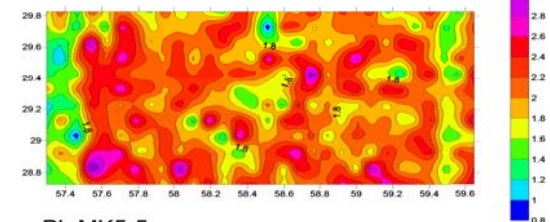
Ca MK5-5



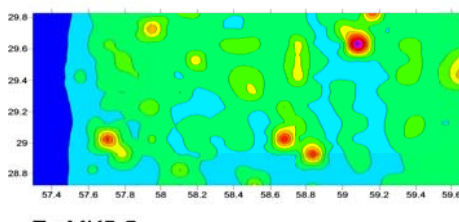
S MK5-5



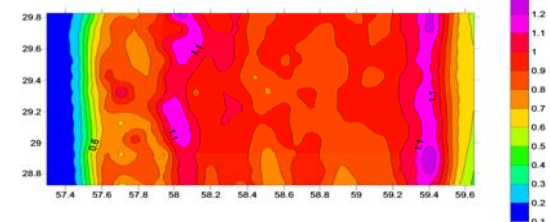
Cl MK5-5



Fe MK5-5



Pb MK5-5



Zn MK5-5

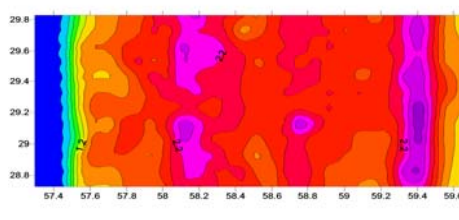


Abb. 231  $\mu$ -XRF-Aufnahme (Konzentrationen in %) durch den Belag ECO 1 Anströmseite: MHKW Mannheim, MK 5

## 10. Sinterversuche im Labormaßstab

In speziellen Laboröfen wurden Sinterversuche an Belägen aus ausgewählten Abhitzekesseln, an definiert zusammengesetzten Gemischen und an Stäuben durchgeführt, wobei die eingestellten Temperaturen den Rauchgastemperaturen in den vier beprobten Abhitzekesseln des MHKW Mannheim entsprachen. Die Sinterversuche dienen zur

- Eingrenzung der Stabilitätsbereiche der Beläge aus den Abhitzekesseln,
- Feststellung der temperaturabhängigen Phasenübergänge zwischen charakteristischen Mineralphasen in den Belägen,
- Definition der für die Belagsbildung kritischen (schnelles Wachstum, hart, schwer abzureinigen) und unkritischen (langsames Wachstum, weich, leicht abzureinigen) Mineralphasen sowie der
- Feststellung der Stabilitätsbereiche der kritischen Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen, die für den sehr harten und voluminösen Belags- und Wechtaufbau verantwortlich sind und dadurch die Wärmeübertragung an den Wärmetauscherflächen im Wesentlichen negativ beeinflussen.

### 10.1 Sinterversuche an Belägen aus dem MHKW Mannheim, Müllkessel 2 und 4

Die mineralogisch-chemischen Untersuchungen an realen Belägen zeigen deutlich, dass zwischen zwei Belagsbildungsmechanismen unterschieden werden muss. Bei der „mineralogisch-chemischen Belagsbildung“ bilden sich direkt an der Oberfläche der Wärmetauscherflächen die Beläge, während bei der „mechanischen Belagsbildung“ die Beläge durch die Anhaftung teigiger (vorwiegend Anhydrit  $\text{CaSO}_4$ ) Partikel entstehen, in die feste Teilchen (Silikate, Oxide) aus der Ofenschlacke, die mit den Rauchgasen an die Wärmetauscher herangeführt werden, eingebaut werden.

Die Abhängigkeit der Belagsbildung von steigenden Rauchgastemperaturen sollte durch das Erhitzen von realen Belägen, die bei Rauchgastemperaturen von ca.  $300^\circ\text{C}$  auf den Wärmetauscherflächen gebildet wurden, simuliert werden. Die für die Versuche verwendeten Beläge waren nahezu vollständig aus Mineralphasen zusammengesetzt, die durch eine mineralogisch-chemische Bildung entstanden sind.

Die Sinterversuche wurden zwischen  $350^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  mit einer Sinterzeit von 45 Minuten durchgeführt. Die verwendeten Temperaturen entsprechen den Rauchgastemperaturen in den Bereichen Kesselende und Kesseleintritt und zeigen für die Beläge aus den Müllkesseln 2 und 4 (MK 2 und MK 4) folgende Ergebnisse (Abb. 232):

- Die realen Beläge, die für die Sinterversuche verwendet wurden, bestehen hauptsächlich aus den Sulfaten  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ , Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) sowie den Chloriden  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$ .
- Während der Aufheizphase wurden keine Phasentransformationen oder Mineralneubildungen festgestellt. Lediglich in Richtung höherer Temperaturbereiche nimmt  $\text{KNaSO}_4$  im Mineralbestand geringfügig ab. Dieses Phänomen tritt auch in den realen Belägen aus den betreffenden Müllkesseln auf. Außerdem wird bei den Belägen des MK 2 eine Abnahme des Sulfates  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  und eine Zunahme des Sulfates  $\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$  festgestellt, die ebenfalls in realen Belägen beobachtet werden.

- In den Temperaturprofilen ist die mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge, die sich bei einer bestimmten Temperatur in den Laboröfen gebildet hat, den jeweiligen Rauchgastemperaturen, die im Kessel auftreten, zugeordnet. Die realen Beläge, die bei einer bestimmten Rauchgastemperatur an den Wärmetauscherflächen entstanden sind und die Beläge, die bei der entsprechenden Temperatur gebildet wurden, zeigen einen vergleichbaren Mineralbestand.
- Demnach stellt sich in einem Temperaturprofil zwischen ca. 300°C und 700° C ein nahezu identisches Mineralspektrum bei den Sulfatphasen ein, die in situ an den Wärmetauscherflächen entstanden sind. Diese Beläge bauen die rohrnahen Beläge auf den Wärmetauscherflächen auf, die lediglich eine Mächtigkeit von einigen Millimetern bis max. 1 cm sowie einen geringen Härtegrad (leicht zu brechen bis staubförmig) aufweisen. Es handelt sich hierbei somit um unkritische Beläge, die in der betrieblichen Praxis leicht abgereinigt werden können.

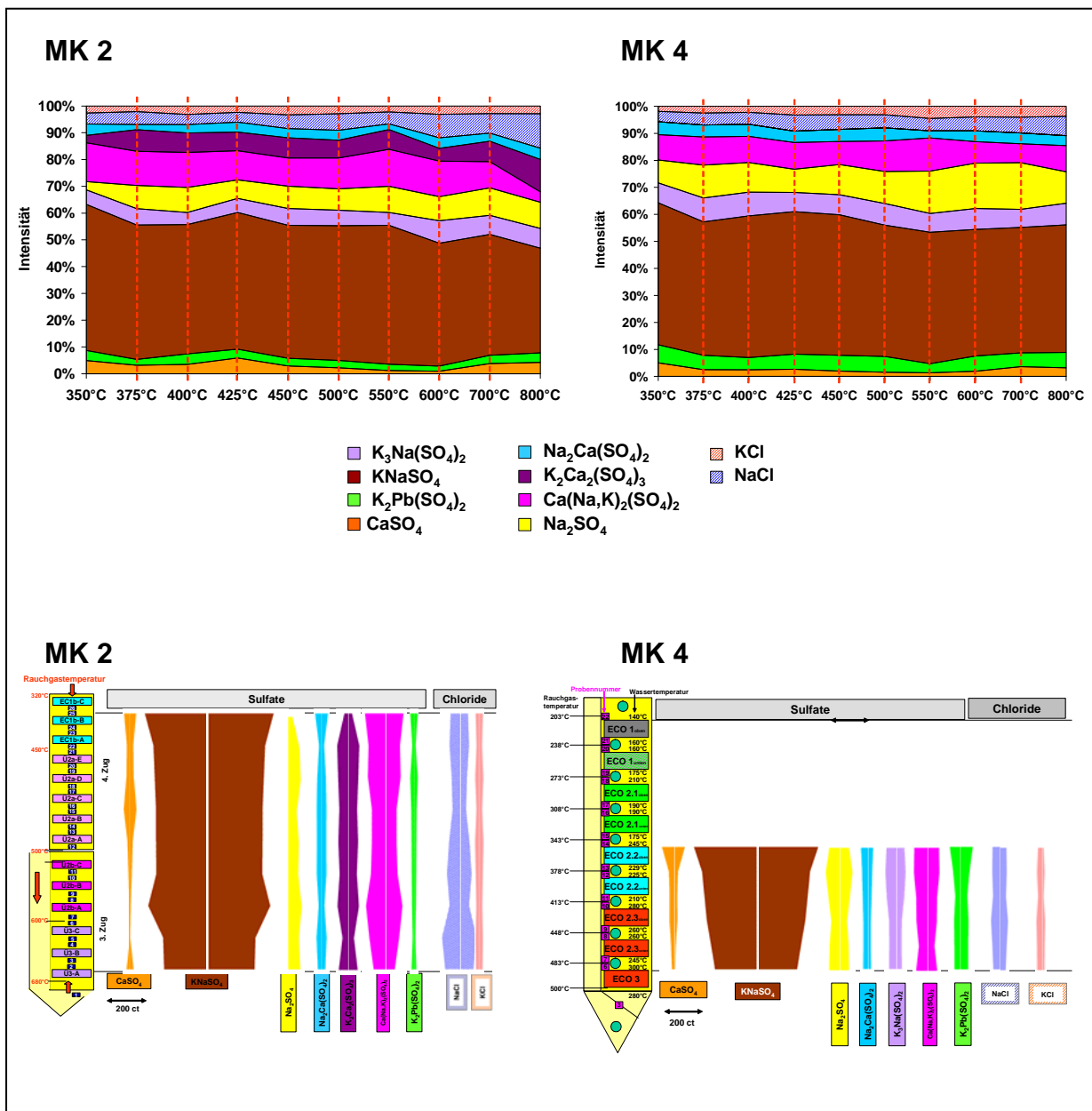


Abb. 232 Ergebnisse und Temperaturprofile der Sinterversuche: MHKW Mannheim, MK 2 und MK 4



## 10.2 Sinterversuche an definierten Gemischen aus Anhydrit und Chloriden

Die Sinterversuche wurden an definierten Gemischen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aus dem Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und den Chloriden NaCl und KCl bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  mit unterschiedlichen Verweilzeiten (24h, 72h, 168h) durchgeführt.

Aus den bisherigen mineralogischen Untersuchungen ist bekannt, dass im Eintrittsbereich in den Abhitzekeessel bei Temperaturen von ca.  $700^\circ\text{C}$  im vorderen Bereich der Wärmetauscher häufig große Wechten und Beläge gebildet werden, die im Wesentlichen aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und in geringem Umfang aus NaCl und KCl bestehen. Die Sinterversuche sollten im betreffenden Temperaturbereich neben Reaktionen zwischen den Belagsbestandteilen, die aus festen Partikeln bestehen, auch mögliche Mineralneubildungen- und Mineralumbildungen, die unter Mitwirkung von eutektischen Reaktionen stattgefunden haben, aufzeigen.

Die Versuchsergebnisse gehen aus Abb. 233 für verschiedene Versuchsmischungen und Verweilzeiten hervor, wobei links die mineralogische Phasenzusammensetzung der Gesamtgemische und rechts nur die Anteile der Chloride ohne Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) dargestellt sind.

Die Ergebnisse zeigen, dass unter den herrschenden Versuchsbedingungen bei Temperaturen von  $700^\circ\text{C}$  keine erkennbaren Reaktionen zwischen Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und den Chloriden ablaufen, da keine Mineralneubildungen oder Mineralumbildungen beobachtet werden konnten. Da die Versuchsgemische nahezu ausschließlich aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bestehen, kann von einer Verflüchtigung der Chloride aus dem Versuchsgemisch unter den herrschenden Versuchsbedingungen ausgegangen werden, wobei sich KCl schneller als NaCl verflüchtigt.

Aus [PS06, PS07, PS08] ist bekannt, dass sowohl das Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) als auch die Chloride NaCl und weniger ausgeprägt KCl in den Ofenschlacken im Verbrennungsraum auftreten, d.h. während des Verbrennungsprozesses bei Temperaturen  $< 1.000^\circ\text{C}$  im Gutbett gebildet werden. Auch zeigen Untersuchungen an Rauchgaspartikeln, dass insbesondere Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) als heiße Partikel mit dem Rauchgasstrom an die Wärmetauscher gelangen, wobei eine zusätzliche Bildung von Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) in den Rauchgasen im Verbrennungsraum und den anschließenden Leerzügen ebenfalls möglich ist. In diese sich aufbauenden Beläge können dann Chloridpartikel aus dem Rauchgas eingelagert werden. Eine Kondensation von Chloriden an Mineralphasen im Rauchgas ist bei den herrschenden Temperaturen im vorderen Kesselbereich eher unwahrscheinlich.

Die durchgeführten Sinterversuche bestätigen, dass die großen Wechten und voluminösen Beläge auf den Wärmetauscherflächen im vorderen Kesselbereich vorwiegend aus festen Anhydritpartikeln aufgebaut sind, in die auch geringere Anteile von Chloridpartikel enthalten sein können. Die anhydritreichen Beläge werden somit vorwiegend „mechanisch“ gebildet und bauen im Wesentlichen die kritischen, d.h. schlecht abzureinigenden Beläge auf.

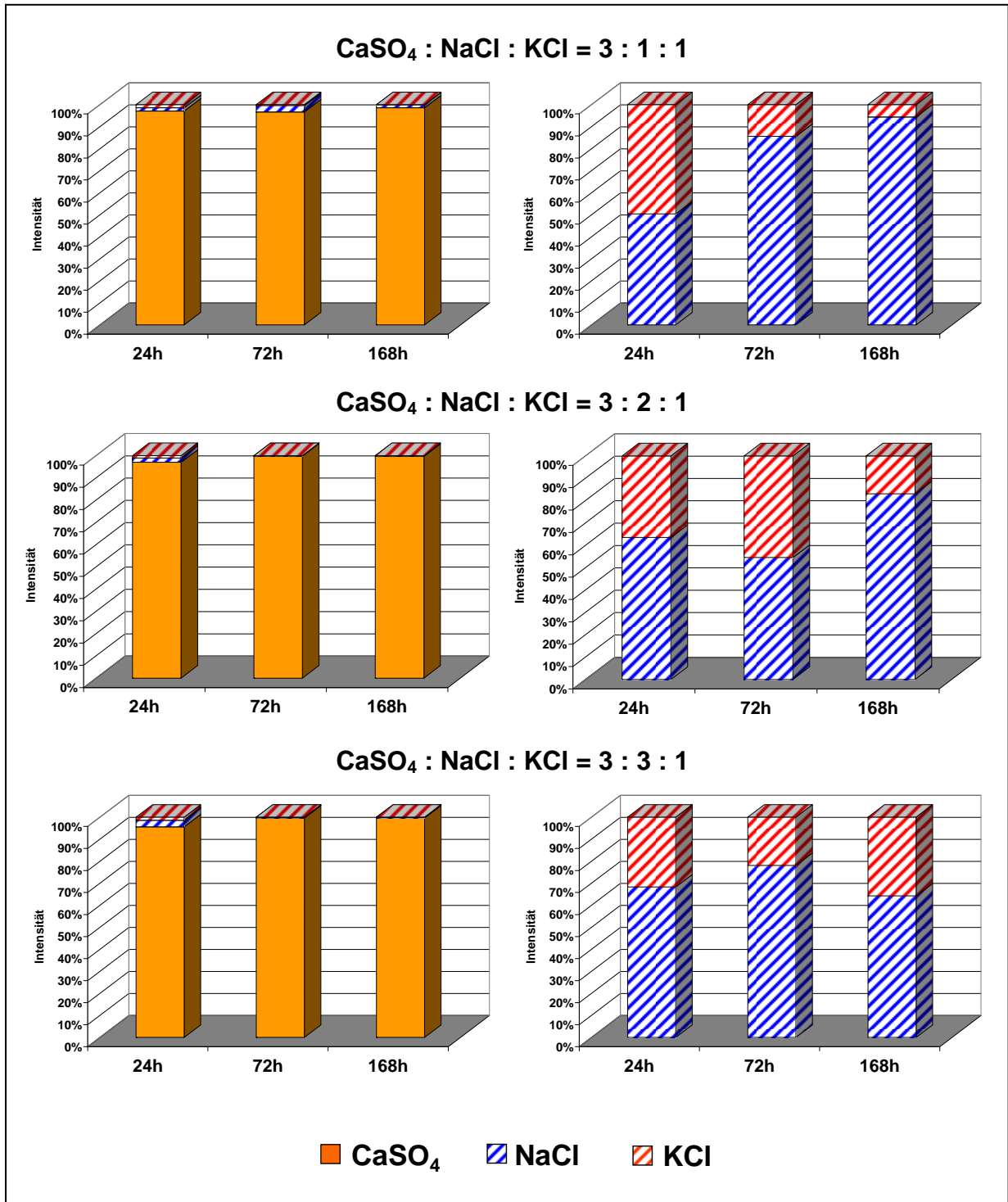


Abb. 233 Sinterversuche an Gemischen aus dem Sulfat CaSO<sub>4</sub> und den Chloriden NaCl und KCl bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

### 10.3 Sinterversuche an Stäuben

Da die Untersuchungsergebnisse an Rauchgaspartikeln und Stäuben gezeigt haben, dass die Stäube das partikuläre Ausgangsgemisch für die Bildung der Beläge und Wechten darstellen, wurden an den Stäuben aus den Müllkesseln 2, 4, 5 und 6 des MKHW Mannheim Sinterversuche bei einer Temperatur von 700°C mit unterschiedlichen Verweilzeiten (24h, 72h, 168h) durchgeführt. Die Sintertemperatur von 700°C entspricht in etwa der Temperatur, wie sie häufig im Eintrittsbereich der heißen Rauchgase im Abhitzeessel angetroffen wird. Die Sinterversuche sollten zeigen, ob sich der Mineralbestand der Stäube im heißen Bereich des Abhitzeessels innerhalb kurzer Zeit ändert und somit den Mineralbestand der sich bildenden Beläge beeinflusst.

Die Sinterversuche zeigen folgende Ergebnisse (Abb. 234):

- Das Mineralspektrum ändert sich während der maximalen Versuchsdauer von 168 Stunden nicht. Lediglich wird in einigen Proben  $K_3Na(SO_4)_2$  festgestellt, das bisher in Ofenschlacken nicht nachgewiesen werden konnte.
- Die Anteile der jeweiligen Mineralphasen liegen für die unterschiedlichen Verweilzeiten von 24h, 72h und 168h innerhalb der natürlichen Schwankungsbreiten, sodass Mineralreaktionen nicht eindeutig zu erkennen sind.
- Da die Beläge auf den Wärmetauscherflächen im Eintrittsbereich des Abhitzeessels ein vergleichbares Mineralspektrum aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die festen Partikel, die mit den Rauchgasen aus dem Gutbett ausgetrieben werden, in erster Linie die voluminösen Beläge aufbauen. Somit ist, abgesehen von der dünnen, initialen chloridischen Schicht, die in der Regel direkt auf der Rohroberfläche entsteht (primäre Schicht), der größte Anteil der Beläge im Eintrittsbereich der Abhitzeessel auf eine mechanische Anlagerung von Partikeln aus dem Rauchgas zurückzuführen.
- Mineralreaktionen innerhalb der Beläge finden erst nach dem Aufbau einer voluminösen Schicht statt, indem sich das Temperaturprofil innerhalb des Belages ändert (z.B. Sulfatisierungsprozesse, Mineralumwandlungen innerhalb der Sulfatphasen).

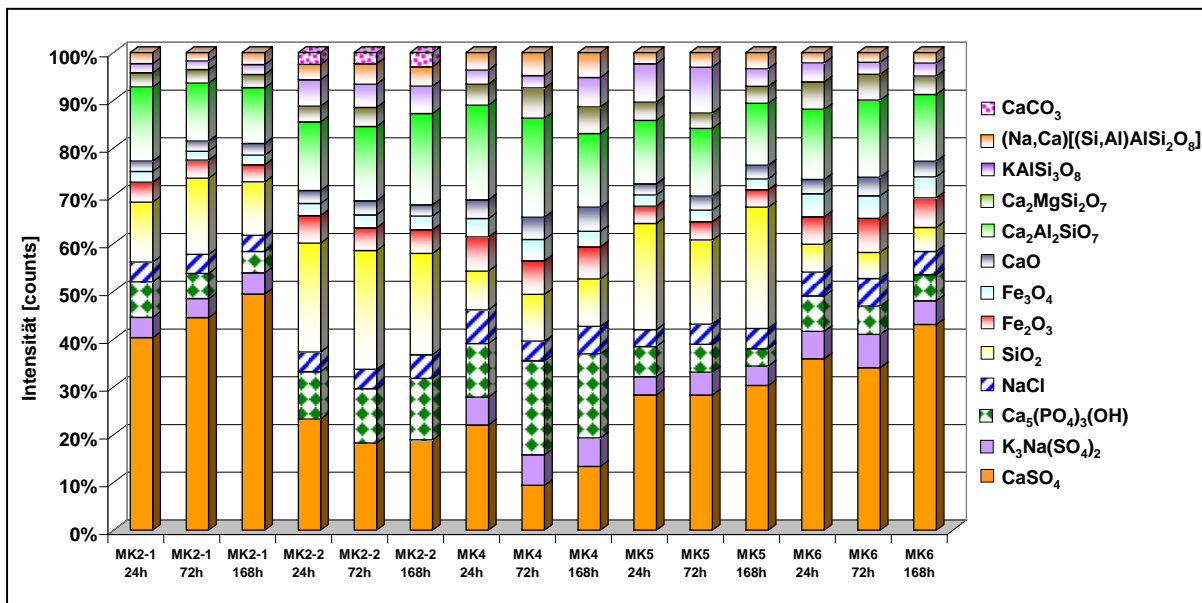


Abb. 234 Sinterversuche an Stäuben: MKW Mannheim, MK 2, MK 4, MK 5, MK 6

## 11. Untersuchung des Schmelzverhaltens nach DIN 51730

Bei der Bildung von Belägen spielt das Klebverhalten der einzelnen Partikel eine bedeutende Rolle, da weiche Beläge klebriger wirken und somit besser die festen Partikel aus dem Rauchgas festhalten können. Dieses Verhalten wurde mit dem DIN-Verfahren 51730 „zur Analyse des Schmelzverhaltens von Aschen der Steinkohlen, Braunkohlen, Lignite und Koks in oxidierender Atmosphäre unter reproduzierbaren Bedingungen“ [Crc08] untersucht. Im Gegensatz zu den im DIN-Verfahren genannten Aschen, die aus Silikaten, Carbonaten und Sulfaten bestehen, sind die hier untersuchten Proben hauptsächlich aus Sulfaten und Chloriden mit einem geringen Silikatgehalt zusammengesetzt. Dadurch ergeben sich Unterschiede im Schmelzverhalten und in der Interpretation der Ergebnisse. Dennoch liefern die Untersuchungen wichtige Hinweise auf das Erweichungsverhalten der Beläge und Stäube, wie im Folgenden erläutert wird.

### 11.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Aus fein gemahlenem Material des zu prüfenden Stoffes wird ein zylinderförmiger Probekörper hergestellt. Dieser Zylinder wird unter oxydierenden Bedingungen in einem offenen Ofen mit 10K/min bis zum Schmelzen erhitzt. Dabei wird der Probekörper alle 10 Sekunden fotografiert, wobei die Fläche, die Höhe und die Winkel der Ecken ebenfalls erfasst und numerisch ausgewertet werden.

Durch die Veränderung des Probekörpers können verschiedene Temperaturen ermittelt werden:

#### **Sinterbereich „S“**

In den meisten Fällen sintert die Probe unmittelbar vor dem Erweichen. Mit Sintern wird der Vorgang bezeichnet, bei dem einzelne Ascheteilchen an ihren Grenzflächen zusammenkleben. Dadurch kommt es zu einer Volumenverringerng, ohne dass der Probekörper seine Form ändert und die für die Erweichungstemperatur kennzeichnenden Merkmale beobachtet werden. Dieses Schrumpfen des Probekörpers gilt nicht als Erweichen. Eine Sintertemperatur kann nicht eindeutig definiert werden, wobei jedoch über die Abnahme der Fläche ein ungefährender Sinterbeginn festgelegt werden kann.

#### **Erweichungstemperatur, Kennbuchstabe „A“**

Temperatur, bei der erste Anzeichen des Erweichens der Probe vorliegen, z.B. Rundwerden der Kanten, Beginn des Blähens des Probenkörpers

#### **Sphärischtemperatur, Kennbuchstabe „B“**

Temperatur, bei der der Probekörper eine kugelähnliche Form aufweist und der geschmolzene Probekörper die Höhe der Grundlinie erreicht.

#### **Halbkugeltemperatur, Kennbuchstabe „C“**

Temperatur, bei der der Probekörper nahezu als Halbkugel vorliegt und der geschmolzene Probekörper die Hälfte seiner Grundlinie erreicht.

#### **Fließtemperatur, Kennbuchstabe „D“**

Temperatur, bei der der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur erreicht hatte, auseinander geflossen ist.

#### **Erweichungsbereich**

Temperaturbereich zwischen Halbkugeltemperatur und Erweichungstemperatur.

## Schmelzbereich

Temperaturbereich zwischen Fließtemperatur und Halbkugeltemperatur.

Die Messungen wurden i.a. mindestens zweimal durchgeführt. Im Folgenden sind die Mittelwerte dieser Messungen angegeben. Da in den durchgeführten Untersuchungen keine Kugelform zu erkennen war, wird hierfür im Folgenden auch keine Temperatur angegeben.

### 11.2 Schmelzverhalten von Salzen und Salzgemischen

Zunächst wurden die Salze NaCl, KCl und CaSO<sub>4</sub> und Gemische aus diesen Salzen untersucht. Die Ergebnisse für die reinen Salze können mit Literaturwerten [Crc08] verglichen werden, wobei deutlich wird, dass dieses Verfahren nicht für Salze entwickelt wurde: So liegt der Schmelzpunkt für NaCl bei 801°C, während im DIN-Verfahren die Erweichung etwas früher bei 791°C beginnt und das völlige Zerfließen erst bei 814°C zu erkennen ist. Für KCl wird in der Literatur ein Schmelzpunkt von 770°C angegeben. Im DIN-Verfahren beginnt bei dieser Temperatur die Erweichung und das Schmelzen ist bei 792°C abgeschlossen. CaSO<sub>4</sub> hat in der Literatur einen sehr hohen Schmelzpunkt von 1.450°C, während im DIN-Verfahren CaSO<sub>4</sub> bei 1.380°C erweicht und die Schmelze schon bei 1.410°C erreicht ist.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Bereits an den Sintertemperaturen ist der Effekt der Zumischungen deutlich zu erkennen. Die Abweichung der Flächen der Probenkörper mit steigenden Temperaturen geht aus Abb. 235 hervor. Reines CaSO<sub>4</sub> beginnt erst bei ca. 940°C zu sintern, während der Sinterbeginn durch Zumischung von NaCl und / oder KCl auf Temperaturen von 593°C bis 670°C abgesenkt wird. Die Mischungen CaSO<sub>4</sub> mit NaCl 3 : 3 bzw. 3 : 2 zeigen vor dem Sinterbeginn noch eine Flächenvergrößerung durch ein Aufblähen des Probenkörpers.

Tabelle 1 Schmelzverhalten in °C der reinen Salze und Salzgemischen

	"S"	"A"	"C"	"D"
NaCl	765	792	810	814
KCl	755	770	790	791
CaSO <sub>4</sub> (Einfachmessung)	944	1.380	1.402*	1.410
CaSO <sub>4</sub> :NaCl:KCl = 3:1:1	593	615		1.342
CaSO <sub>4</sub> :NaCl:KCl = 3:2:1	614	620	749	1.322
CaSO <sub>4</sub> :NaCl:KCl = 3:3:1	621	628	730	1.325
CaSO <sub>4</sub> :NaCl = 3:3	626	725	742	1.343
CaSO <sub>4</sub> :NaCl = 3:2	612	725		1.378
CaSO <sub>4</sub> :NaCl = 3:1	625	1.330		1.400
CaSO <sub>4</sub> :KCl = 3:2	667	680	720	1.370
CaSO <sub>4</sub> :KCl = 3:1	670	1.335		1.386
*Form entspricht nur angenähert der in der DIN genannten Form Höhe : Grundlinie entspricht der DIN				

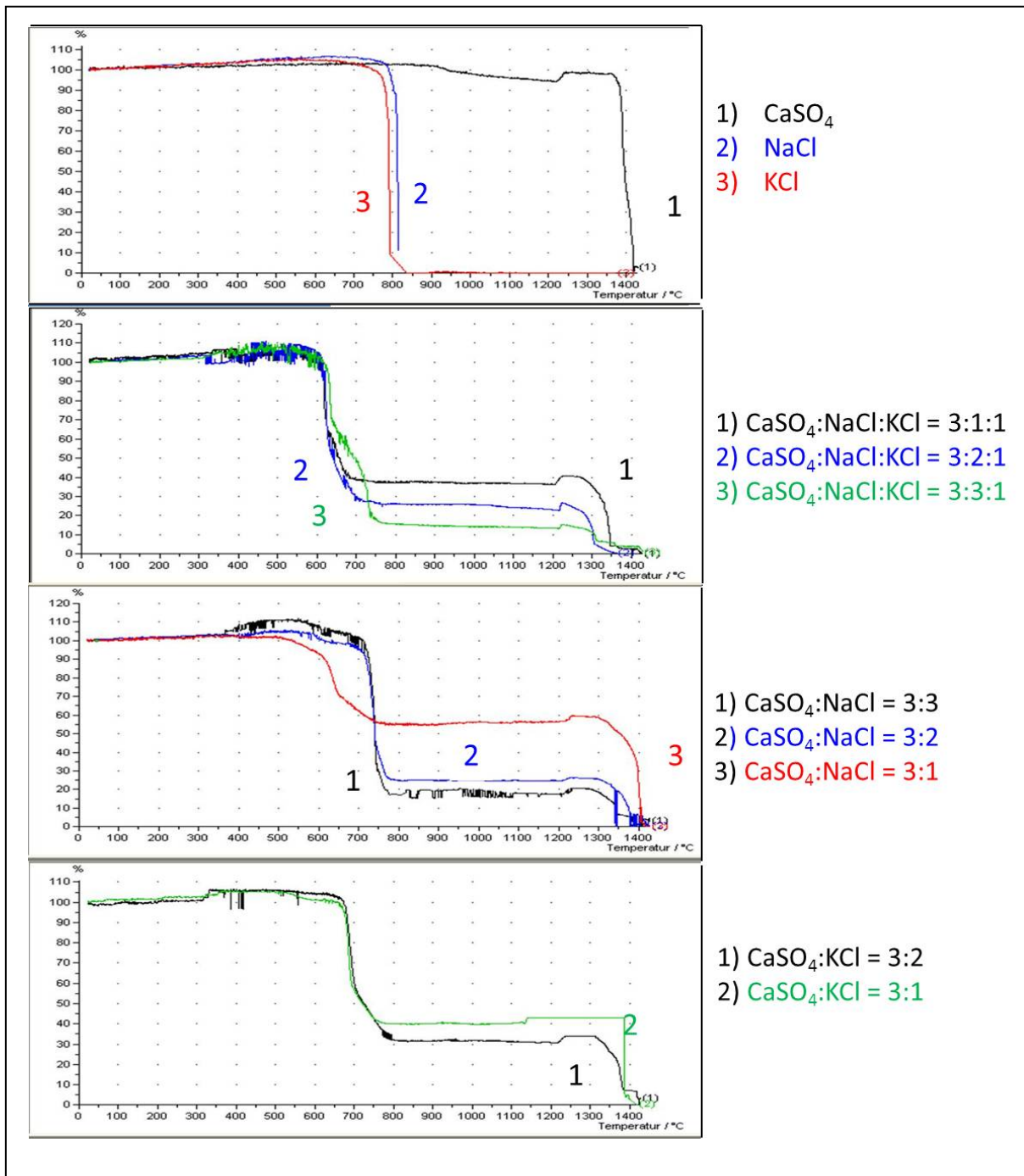


Abb. 235 Flächenänderung der Probenkörper bei steigenden Temperaturen: reine Salze und Salzmischungen

Dies geht auch im Besonderen aus dem Schmelzverhalten der reinen Salze und Salzmischungen hervor (Abb. 236).

Die sichtbare Erweichung („A“) ist allerdings stärker von der Mischung abhängig. So sinkt der Erweichungspunkt bei einem 3 : 1 Mischungsverhältnis von reinem  $\text{CaSO}_4$  zu  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KCl}$  nur um ca.  $20^\circ\text{C}$  ab, während alle anderen Mischungen den Erweichungsbeginn unter den der Reinsubstanzen absinken lassen.

Bei vier Mischungen tritt keine Halbkugelform („C“) auf. In diesen Probenkörpern wird nach einer deutlichen Verkleinerung kurz vor Auftreten der Schmelze ein Aufblähen festgestellt, das aber die Form nicht weiter verändert (Abb. 237, 238).

Die Schmelztemperaturen („D“) liegen nur um maximal 88°C niedriger als die Schmelztemperatur von reinem  $\text{CaSO}_4$ . Die Mischungen haben daher im Vergleich zu den reinen Salzen lange Schmelzphasen, d.h. der Bereich zwischen Erweichung des Probenkörpers und Fließtemperatur ist sehr viel größer als 100°C.

Die Untersuchungen der Salze und der Salzmischungen zeigen, dass bei Rauchgastemperaturen, die am Anfang der beprobten Kessel herrschen, Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) in den Belägen durch die Vermischung mit KCl und NaCl weich und damit klebrig vorliegen kann. Die Rauchgaspartikel dürften höhere Temperaturen aufweisen als die Beläge und somit noch länger im Rauchgasweg klebrig wirken.

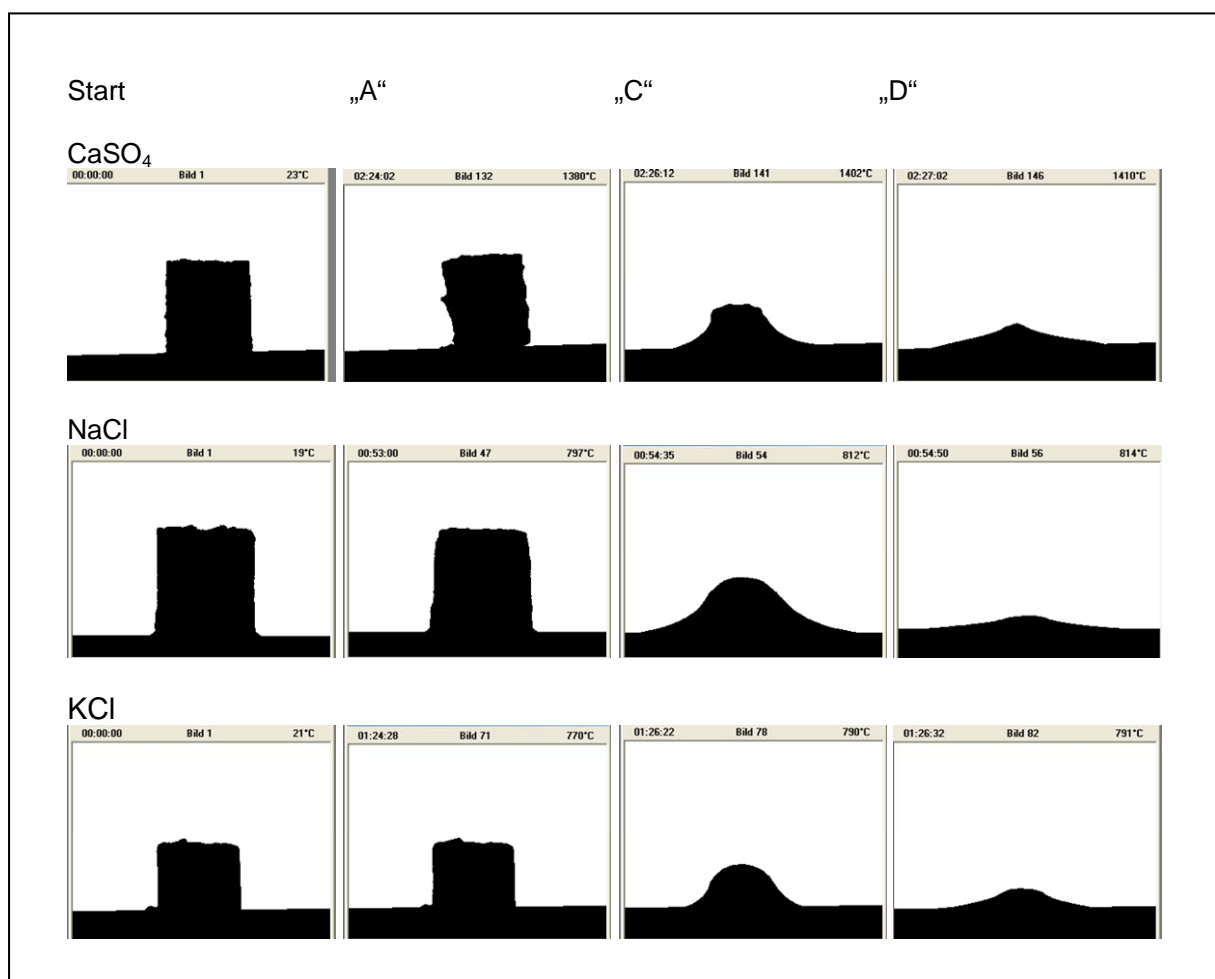


Abb. 236 Schmelzverhalten der reinen Salze  $\text{CaSO}_4$ , NaCl und KCl

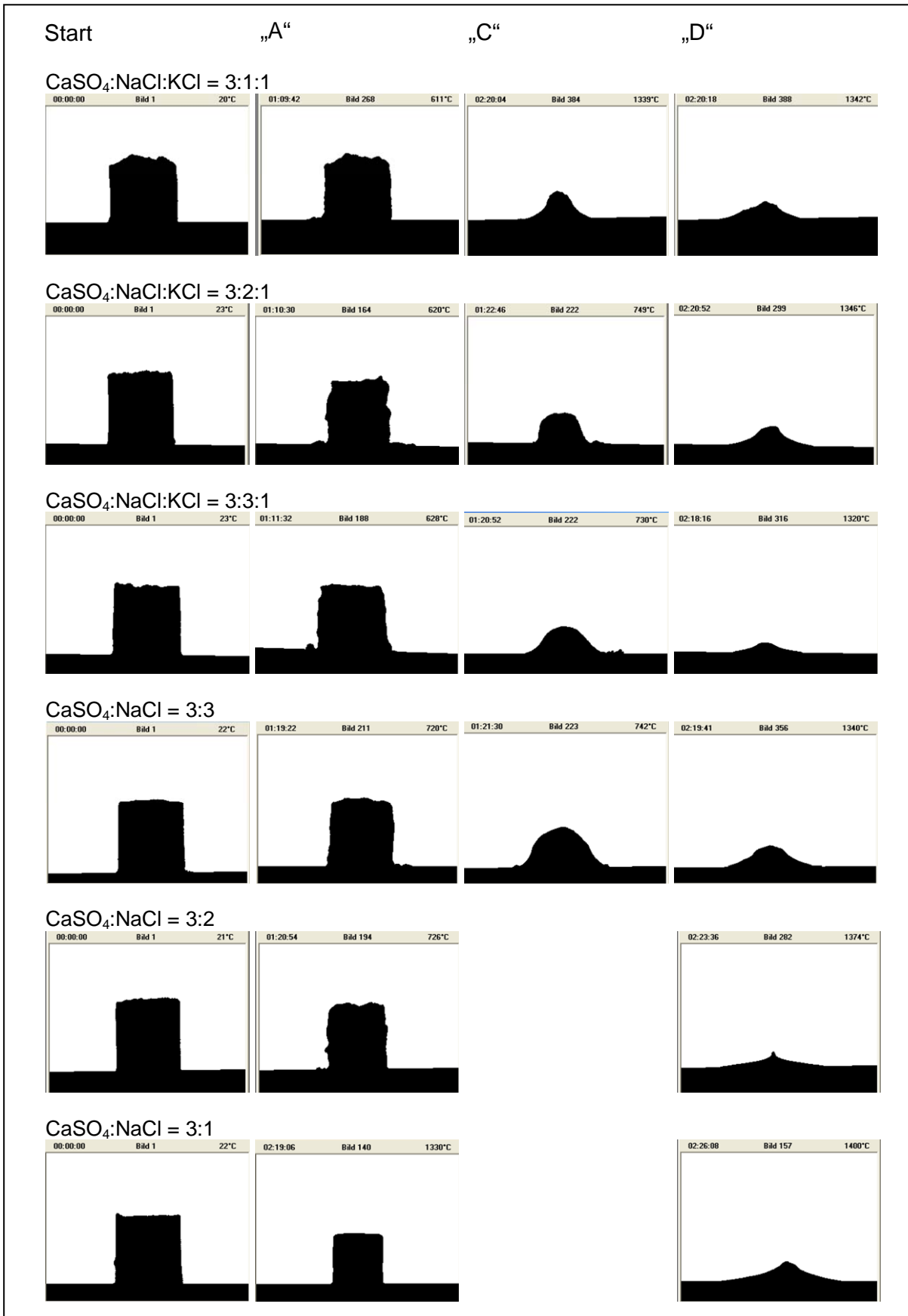


Abb. 237 Schmelzverhalten der Mischungen CaSO<sub>4</sub>, NaCl und KCl sowie der Mischungen CaSO<sub>4</sub> und NaCl



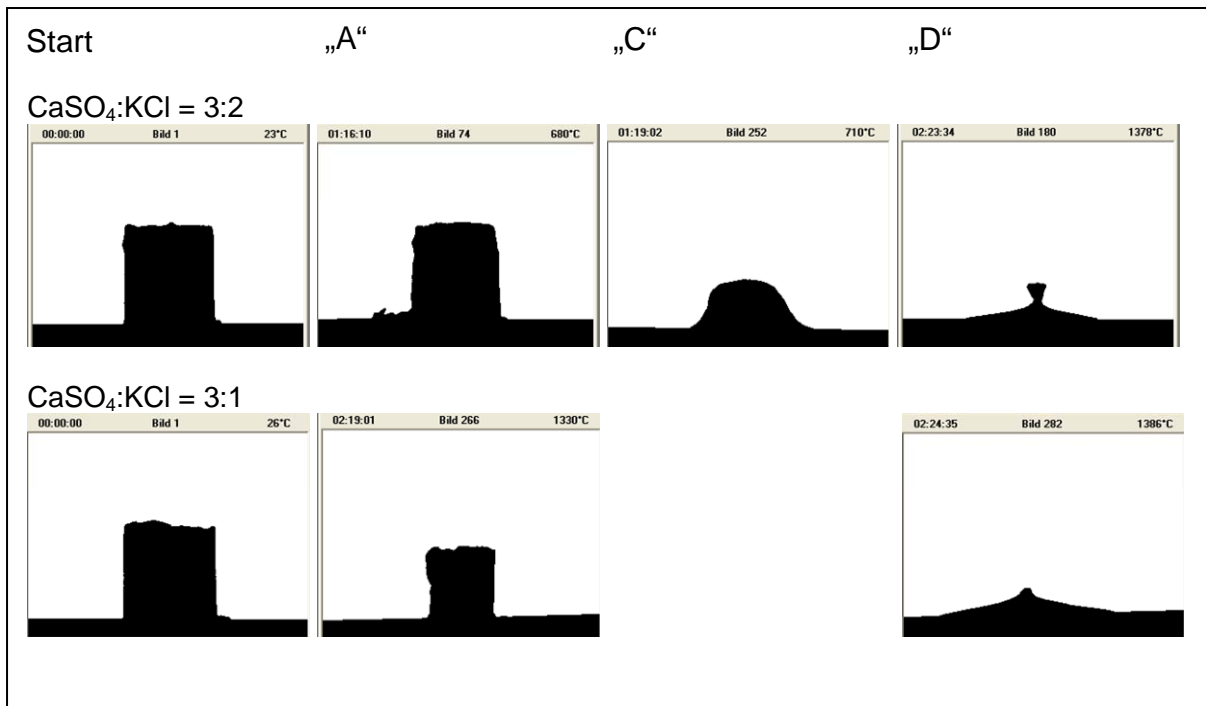


Abb. 238 Schmelzverhalten der Mischungen  $\text{CaSO}_4$  und KCl

### 11.3 Schmelzverhalten von Belägen aus dem MHKW Mannheim, Müllkessel 2, 4 und 5 sowie aus dem EBS-Heizkraftwerk

Um das Schmelzverhalten von realen Belägen bestimmen zu können, wurden ausgewählte Proben aus dem MK 2, MK 4 und MK 5 des MHKW Mannheim sowie Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk untersucht. Die Beläge aus dem MHKW Mannheim stammen vom Kesselanfang mit relativ heißen Rauchgastemperaturen zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $480^\circ\text{C}$ , da davon ausgegangen wurde, dass in diesem Temperaturbereich die Erweichungstemperaturen der Beläge liegen. Die Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk wurden auch stratigraphisch aufbereitet, so dass Proben von der Rohrseite, der Rauchgasseite und aus der Mitte des Belages untersucht werden konnten. Die Ergebnisse gehen aus Tab. 2 hervor.

Tabelle 2 Schmelzverhalten in  $^\circ\text{C}$  der untersuchten Belagsproben

Belag MHKW Mannheim:	"S"	"A"	"C"	"D"
MK2 Schott Wechte	471	1.237		1.275
MK4 ECO 2.3	499	1.140		1.330
MK 5 Schott Anströmseite	498	1.352	1.410	*
Belag EBS-Heizkraftwerk:				
Tragrohr Rohrseite	570	600	1.370	1.380
Tragrohr Mitte	1.180	1.350		*
Tragrohr Rauchgasseite	1.088	1.332		*
Ü3 Rohrseite	567	1.326		*
Ü3 Mitte	637	1.230	1.244	1.286

\*bis  $1.430^\circ\text{C}$  nicht geschmolzen

Die drei Beläge aus dem MHKW Mannheim beginnen bei Temperaturen unter 500°C zu sintern. Dabei nimmt die Fläche in der Probe des MK 2 am schnellsten ab, während die Fläche in der Probe des MK 5 nur langsam abnimmt. Der Temperaturbereich zwischen Erweichungs- und Schmelztemperatur ist im Belag des MK 2 mit 38°C am kürzesten, während im Belag aus dem MK 4 zwischen Erweichungspunkt und Schmelzpunkt 190°C liegen. Die Probe aus dem MK 5 schmilzt bis zur Endtemperatur von 1.430°C nicht und beginnt auch erst bei 1.352°C zu erweichen (Abb. 239). Die Probekörper der Beläge aus dem MK 2 und MK 4 bilden keine Halbkugel, sondern werden nur stetig kleiner bevor sie zerfließen (Abb. 240).

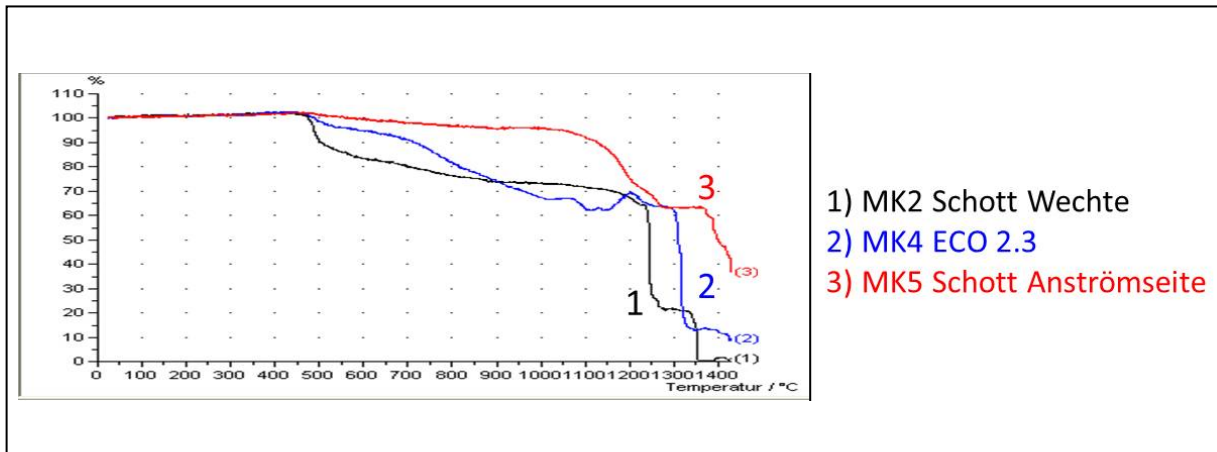


Abb. 239 Flächenänderung der Probekörper bei steigenden Temperaturen: MHKW Mannheim, MK 2, MK 4 und MK 5

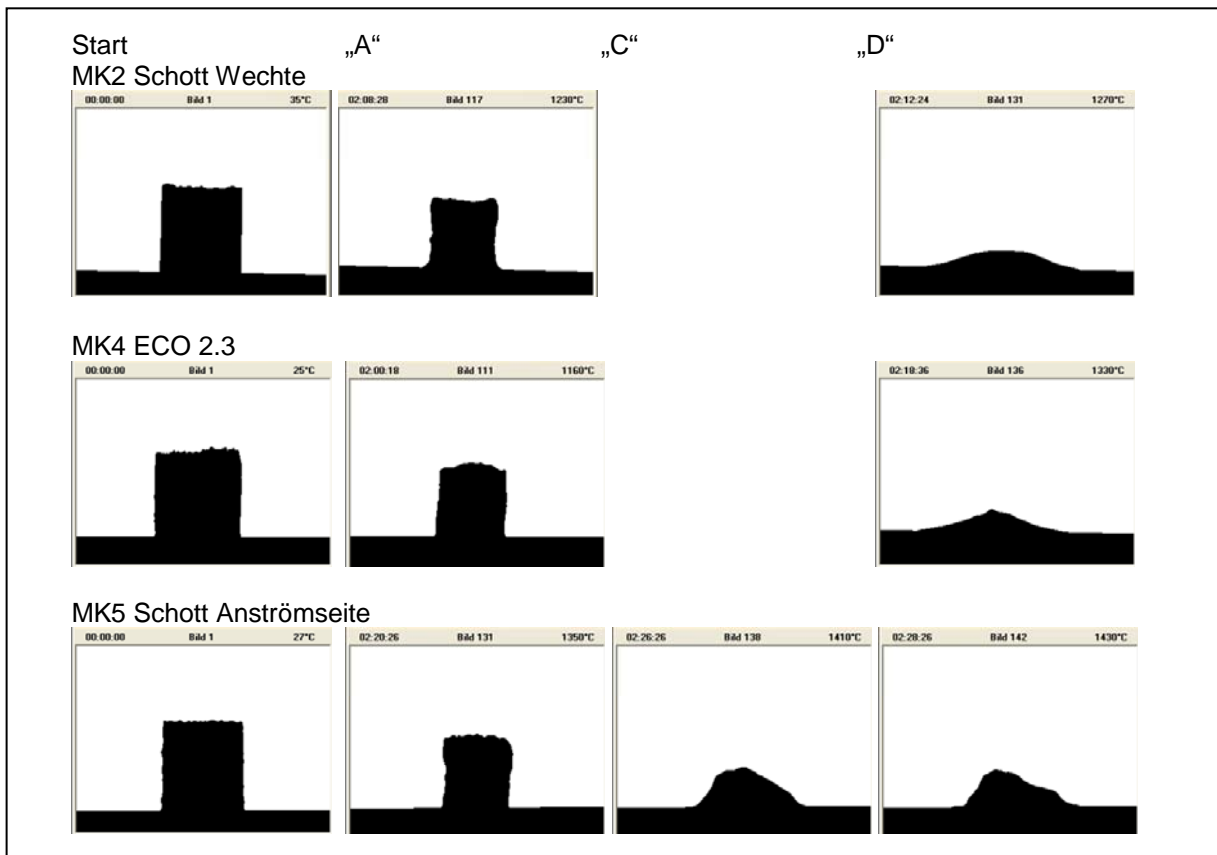


Abb. 240 Schmelzverhalten der Beläge: MHKW Mannheim, MK 2, MK 4 und MK 5

Das Schmelzverhalten der Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk wurde im Gegensatz zu allen anderen Proben nur einmal bestimmt. Das Tragrohr und der Überhitzer 3 (Ü 3) liegen im EBS-Heizkraftwerk sehr nahe beieinander und in einem vergleichbaren Rauchgastemperaturbereich von 880°C bis 930°C. Das Tragrohr befindet sich allerdings am Umlenkpunkt der Rauchgase und der Überhitzer am Beginn des Rauchgaszuges. Dadurch prallen Partikel mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Turbulenzen an diese beiden Punkte (siehe Kapitel 6 „Belagsbildung in einem EBS-Heizkraftwerk“).

Bei der Betrachtung des Sinterbeginns wird der Unterschied im Aufbau des Belages am Tragrohr deutlich. Die Schicht direkt am Rohr, die nicht so hohen Temperaturen ausgesetzt war, sintert bereits fast 500°C früher als die Schicht in der Mitte des Belages und zur Rauchgasseite hin, da es sich hier bereits um Sinterprodukte handelt (Tab. 2, Abb. 241, 242).

Die unterschiedliche Zonierung wird auch im Belag Ü 3 deutlich, wobei allerdings der Sinterbeginn nur um 70°C verschoben ist. Die Schicht an der Rohrseite reagiert aber mit schnellerer Schrumpfung des Probenkörpers als die Gesamtprobe, die sehr gleichmäßig langsam schrumpft. Nur die Schicht des Belages unmittelbar am Tragrohr schmilzt im DIN-Verfahren und formt vorher eine Halbkugel. Der Temperaturbereich zwischen Erweichen und Schmelzen ist mit 780°C sehr groß. Die mittlere Schicht und die Rauchgasseite des Belages am Tragrohr zeigen auch bei 1.430°C kaum Veränderungen. Die Erweichungstemperatur ist zwar in der mittleren Schicht mit 1.180°C am höchsten, aber die Veränderung des Formkörpers zwischen Erweichungstemperatur und Abbruch der Messung bei 1.430°C ist bei der äußeren Schicht am geringsten (Tab. 2, Abb. 241, 242 ).

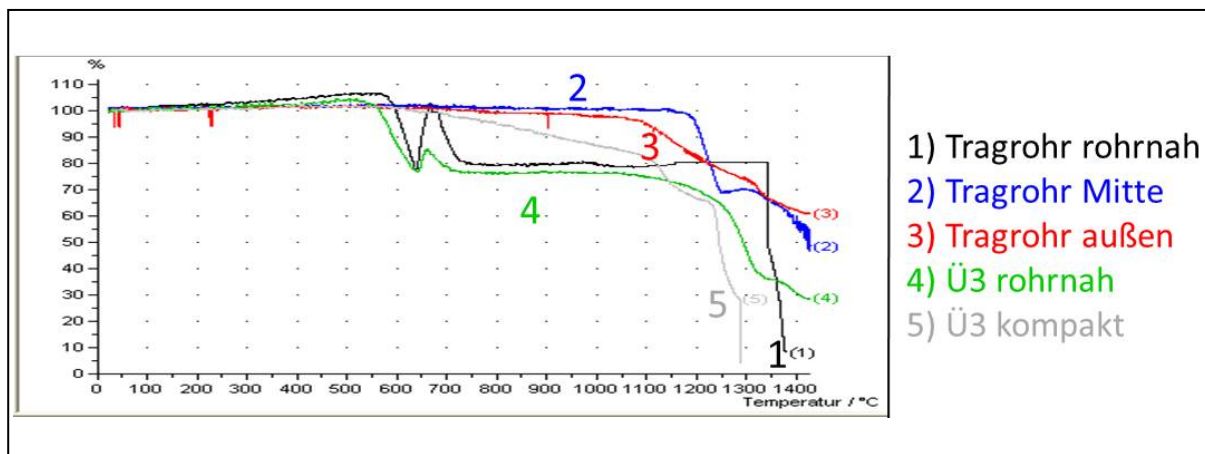


Abb. 241 Flächenänderung der Probenkörper bei steigenden Temperaturen: EBS-Heizkraftwerk

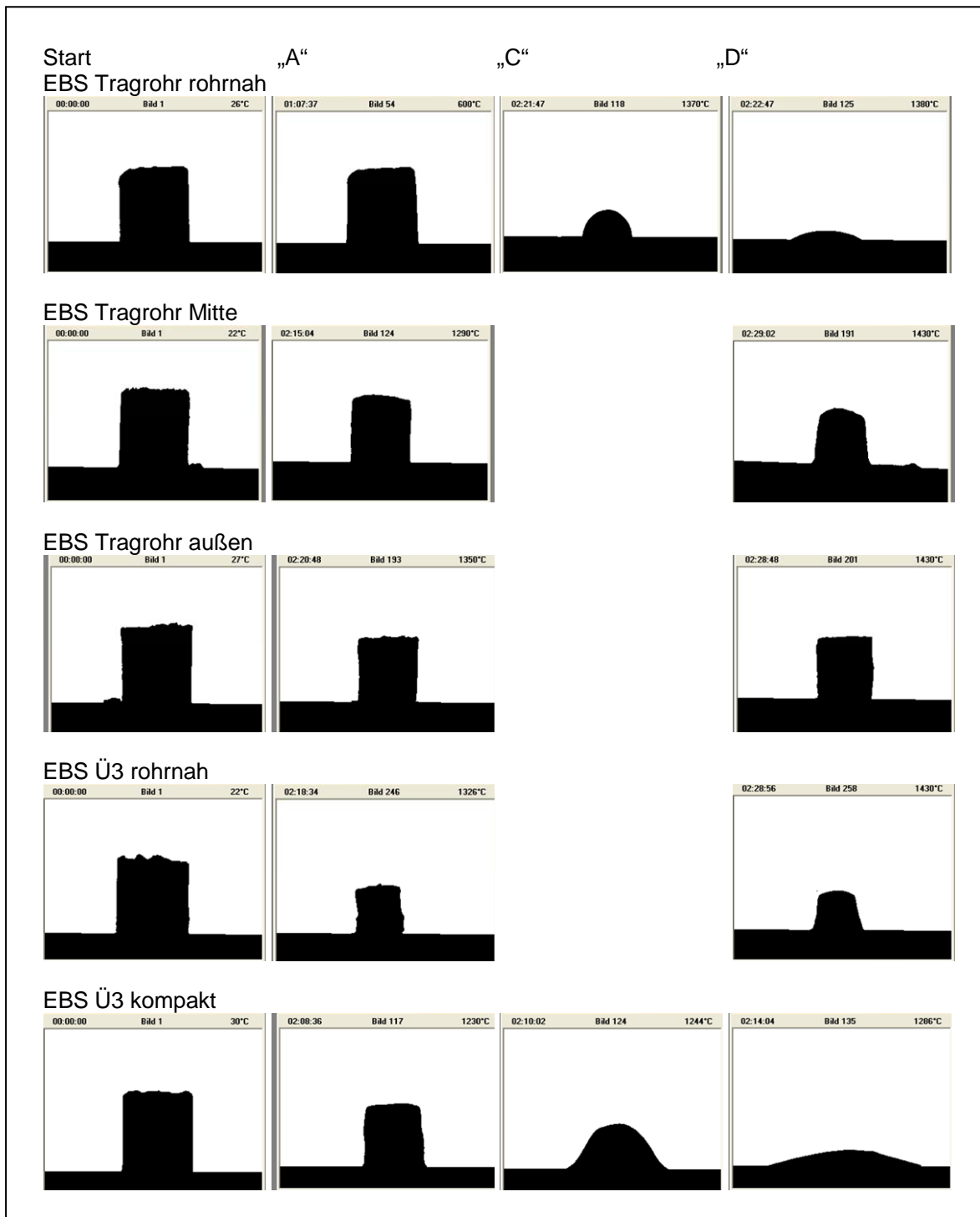


Abb. 242 Schmelzverhalten der Beläge: EBS-Heizkraftwerk

#### 11.4 Schmelzverhalten von Stäuben aus dem MHKW Mannheim, Müllkessel 2, 4, 5 und 6 und aus der TREA Leuna

Beläge und Stäube, die in den MHKW beprobt wurden, zeigen unterschiedliche mineralogische und chemische Zusammensetzungen sowie die verschiedensten Verweilzeiten in den Anlagen. Es wird davon ausgegangen, dass die Stäube bessere Rückschlüsse auf die Partikel im Rauchgas geben als die Beläge, die während langer Verweilzeiten Remineralisationen, Abtragungsmechanismen und einem Temperaturprofil vom gekühlten Rohr zu heißem Rauchgas hin ausgesetzt waren.

Für die Untersuchung des Schmelzverhaltens wurden Stäube aus dem MHKW Mannheim vom Schott des MK 2 und der Abströmseite des ersten Überhitzers (Ü 3), vom Economizer ECO 2.1 des MK 4, vom Verdampfer 1 und 2 des MK 5, von einem Belag beim Überhitzer Ü 2.1 sowie von einer Luke aus der TREA Leuna ausgewählt. Die für das Schmelzverhalten relevanten Temperaturen sind in Tab. 3 aufgelistet.

Tabelle 3 Schmelzverhalten in °C der untersuchten Staubproben

Staub	"S"	"A"	"C"	"D"
MK2 Trichter	1.241	1.251	1.263	1.268
MK2 Ü 3 Abströmseite	1.240	1.242	1.271	1.274
MK4 ECO 2.1	1.254	1.264	1.305	1.314
MK5 Verdampfer 1	1.192	1.216	1.247	1.255
MK5 Verdampfer 2	1.233	1.264	1.287	1.295
MK6 Ü 2.1, oben Anströmseite (Staub auf Blättchen)	640	770	1.196	1.280
TREA Leuna (Staub auf Luke)	317	814	1.273	1.350

Es fällt auf, dass die Stäube aus dem MK 2, MK 4 und MK 5 ein sehr ähnliches Schmelzverhalten aufzeigen. Der Sinterbeginn liegt sehr hoch zwischen 1.192°C und 1.254°C, sehr schnell gefolgt von Erweichungspunkt, Halbkugel, Schmelze. Zwischen Erweichungstemperatur und Schmelztemperatur liegen maximal 50°C, so dass man von einer kurzen Schmelzphase sprechen kann (Tab. 3, Abb. 243, 244).

Der Staub aus der TREA Leuna beginnt bereits bei 317°C zu sintern und erweicht bei 814°C. Er schmilzt allerdings erst bei weiteren 540°C. Bei der Staubprobe aus dem MK 6 handelt es sich um einen losen Staub, der von einem Belag genommen wurde. Er sintert ab 640°C und erweicht ab 770°C. Auch dieser Staub zeigt wie der TREA-Staub eine lange Schmelzphase, da das Schmelzen erst bei 1.280 °C eintritt (Tab. 3, Abb. 243, 244).

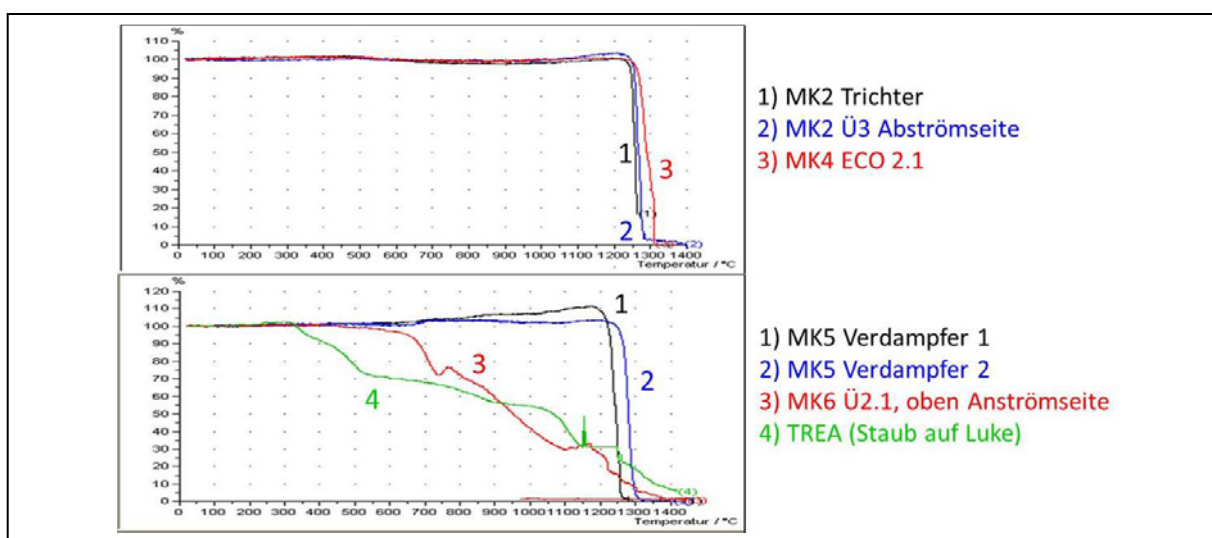


Abb. 243 Flächenänderung der Probenkörper bei steigenden Temperaturen: Stäube

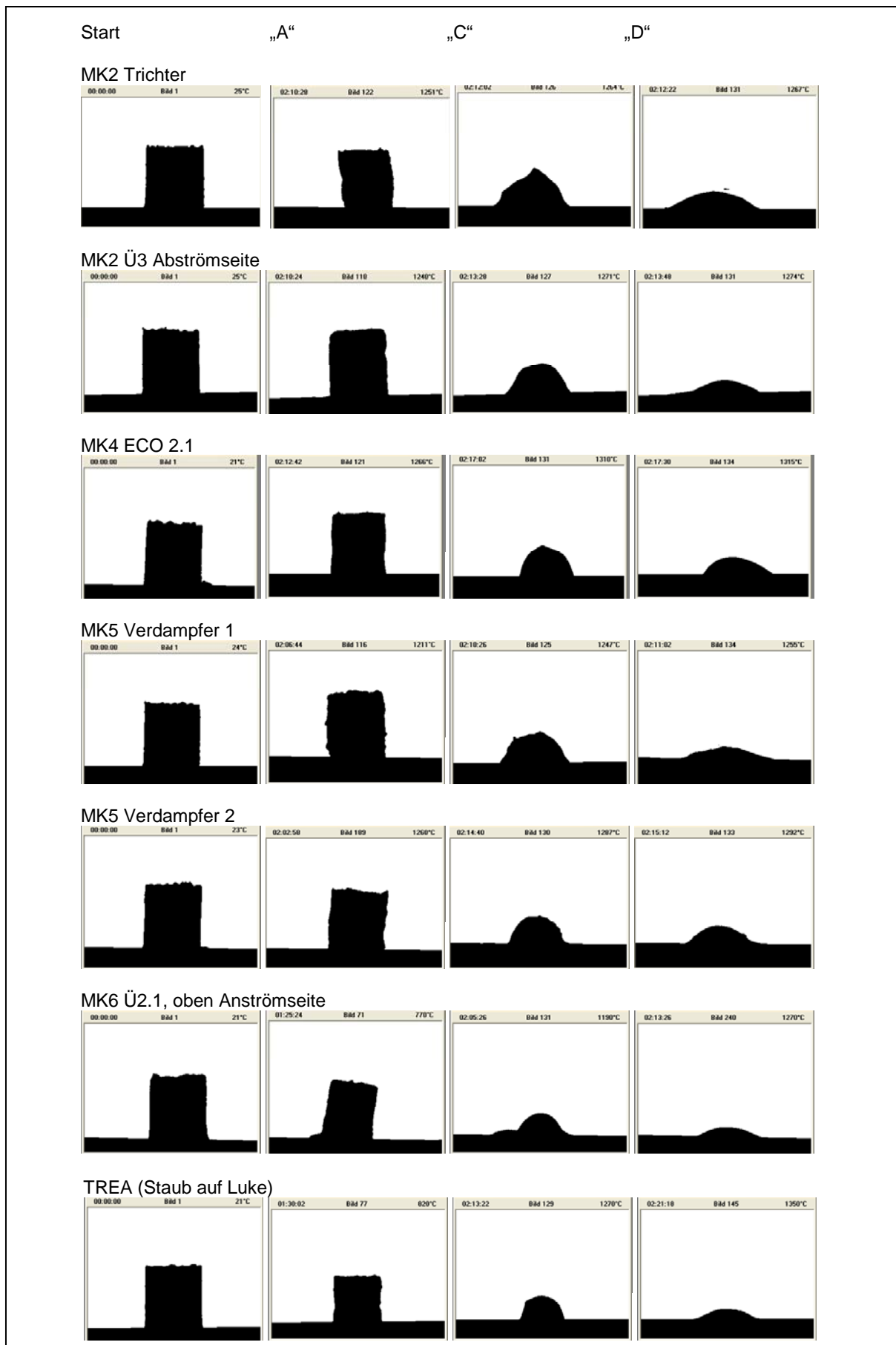


Abb. 244 Schmelzverhalten der Stäube: MHKW Mannheim, TREA Leuna

## 11.5 Vergleichende Bewertung der Untersuchungsergebnisse

Vergleicht man das Schmelzverhalten der Salze und Salzmischungen mit dem Schmelzverhalten der Beläge und Stäube, muss besonders die mineralogische Phasenzusammensetzung der Proben berücksichtigt werden. Die untersuchten Beläge bestehen aus einer Vielzahl von Mineralphasen, zum größten Teil aber aus  $\text{CaSO}_4$ . Das Verhältnis von  $\text{CaSO}_4$  :  $\text{NaCl}$  :  $\text{KCl}$  ist im Vergleich zu der getesteten Salzmischung von 3 : 1 : 1 zu noch mehr  $\text{CaSO}_4$  hin verschoben. Da das  $\text{NaCl}$  :  $\text{KCl}$ -Verhältnis in den drei Belägen aus dem MK 2, MK 4 und MK 5 bei ca. 2:1 liegt, können damit die sehr hohen Erweichungs- und Schmelztemperaturen erklärt werden.

Die Bestimmung des Schmelzverhaltens an Belägen aus dem MHKW Mannheim (MK 2, MK 4, MK 5) aus dem Eintrittsbereich des Abhitzebeckens zeigt, dass die Beläge bereits bei Temperaturen von unter  $500^\circ\text{C}$  zu sintern beginnen. Dies bedeutet, dass die teilweise hohen Belagshärten in diesem Bereich auf heiße, „teigige“ Anhydritpartikel, die aus dem Brennraum an die Wärmetauscherflächen gelangen sowie in geringerem Umfang auf lokale Sinterprozesse in der Belagsmatrix zurückgeführt werden können.

Die Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk enthalten neben  $\text{CaSO}_4$ , besonders zur Rauchgasseite hin, auch erhebliche Mengen an Calciumphosphat und dafür weniger Chloride. Dieses trägt bei der Tragrohrprobe eher dazu bei, dass die Beläge in Rauchgasnähe nicht schmelzen und erst über  $1.330^\circ\text{C}$  erweichen. Bei der Probe Überhitzer 3 kann das Schmelzverhalten mit einer hohen Erweichungstemperatur und einer kurzen Schmelzphase nicht ohne weiteres aus der Mineralzusammensetzung erklärt werden. Hier müssten weitere Versuche mit Salzmischungen, die Ca-Phosphat enthalten, durchgeführt werden.

Die untersuchten Stäube haben einen höheren  $\text{SiO}_2$ - und Silikatanteil sowie z.T. ebenfalls einen höheren Ca-Carbonatgehalt als die reinen Salze und Salzmischungen. Dies führt zu einem völlig unterschiedlichen Schmelzverhalten im Vergleich zu den untersuchten Salzmischungen, die weder Carbonat noch Silikat enthalten. Die Stäube aus dem MK 2, MK 4 und MK 5 erweichen bei hohen Temperaturen und zeigen eine kurze Schmelzphase. Das heißt, dass ein Einfluss der Chloride zu niedrigeren Erweichungstemperaturen nicht gegeben ist. Dafür kann der Einfluss der Alkalimetalle auf die Silikate zu der kurzen Schmelzphase führen.

Die Stäube aus dem MK 6 und aus der TREA Leuna stellen Besonderheiten dar. Der Staub aus dem MK 6 wurde von einem Belag herunterpräpariert. Er besteht zu mehr als 60% aus Sulfaten mit den verschiedensten Gehalten an K, Na, Ca und Pb, wobei K-haltige Sulfate stark dominieren. Dieses führt zu einem Erweichen bei derselben Temperatur, bei der auch  $\text{KCl}$  erweicht, nämlich  $770^\circ\text{C}$ . Der Schmelzvorgang ist aber bei der Zusammensetzung des Staubes erst bei  $1.280^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Im Staub aus der TREA Leuna dominiert  $\text{NaCl}$  und eine Mischung aus hauptsächlich K-haltigen Sulfaten. Diese Mineralzusammensetzung zeigt einen höheren Erweichungspunkt als reines  $\text{NaCl}$  und eine Schmelztemperatur, die durch die vorhandenen Sulfate auf  $1.350^\circ\text{C}$  ansteigt.

Die Untersuchungsergebnisse des Schmelzverhaltens von Salzen und Salzmischungen können eher auf das Schmelzverhalten der Stäube als auf das Schmelzverhalten der Beläge übertragen werden, da die Stäube geringere Verweilzeiten in den Kesseln haben wie die Beläge, die über die gesamte Laufzeit eines Kessels aufgebaut werden und länger den hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

## 12. Klasseneinteilung der Beläge und Bewertungsmodell

Das grundlegende Ziel des Forschungsprojektes war die gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Prozesse der Belagsbildung in praxisrelevante Lösungen umzusetzen. Als Voraussetzung für verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen wurde eine Verknüpfung der verfahrenstechnischen Randbedingungen mit den mineralogischen Untersuchungsergebnissen der Beläge hergestellt.

Auf der Basis der mineralogischen Phasenzusammensetzung und der makroskopischen Ausbildung der Beläge wurde eine Klasseneinteilung der Beläge erstellt, die eine Einteilung in kritische Beläge (schnell wachsend, voluminös, hart, schwer abzureinigen) und unbedenkliche Beläge (langsam wachsend, weich, gut abzureinigen) erlaubt. Auf der Basis der Klasseneinteilung der Beläge können dann die Beläge in einem Kessel bewertet und konkrete verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen zur Reduktion der Belagsbildung entwickelt werden (Abb. 245).

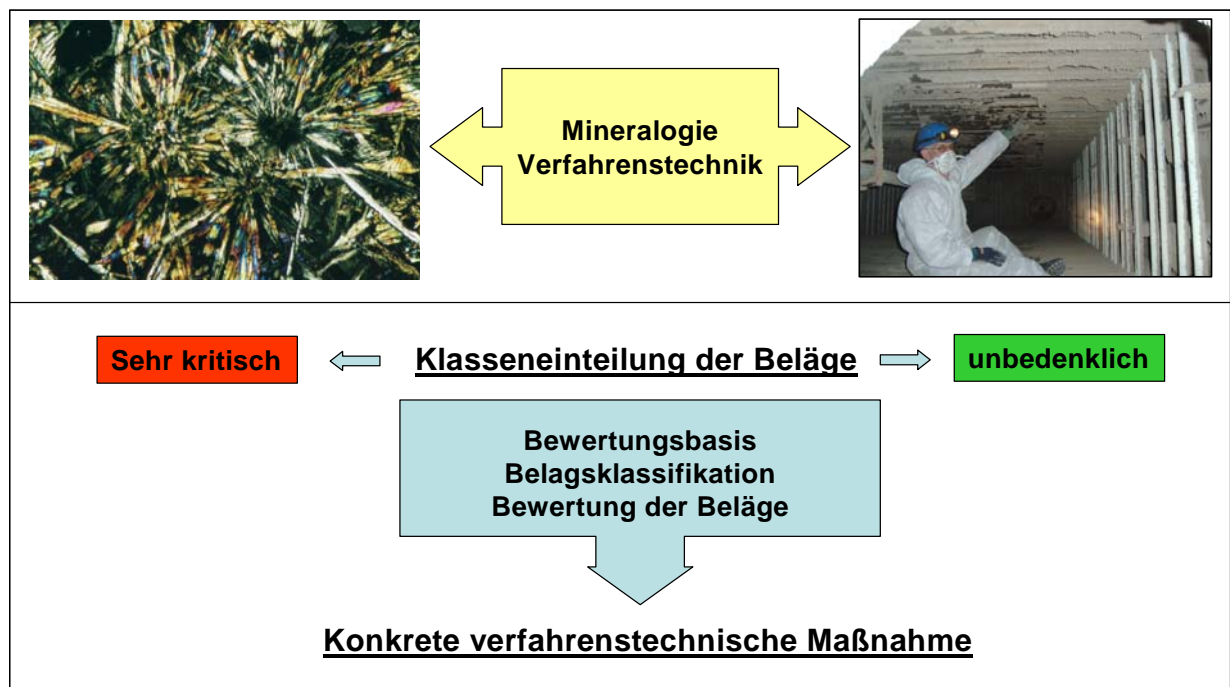


Abb. 245 Klasseneinteilung der Beläge als Voraussetzung für konkrete Optimierungsmaßnahmen

Im Folgenden wird eine Bewertungsbasis sowie ein Bewertungsmodell vorgestellt, das anhand einer konkreten Maßnahme überprüft wurde und für folgende Bereiche in der Zukunft angewendet werden kann:

- Durchführung von Optimierungsmaßnahmen an bestehenden Kesseln
- Überprüfung der Wirksamkeit umgesetzter Maßnahmen
- Planung neuer Kessel
- Bestimmung des Auswirkungsgrades bestimmter Inputfraktionen (unterschiedliche Abfallarten, Co-Verbrennung von Klärschlamm, EBS-Brennstoffen usw.) auf die Belagsbildung



## 12.1 Bewertungsbasis

Als Bewertungsbasis für eine Klasseneinteilung der Beläge werden folgende Parameter herangezogen (Abb. 246):

- Makroskopische Ausbildung:  
kompakt, geschichtet, staubförmig
- Mächtigkeit:  
Dezimeter-, Zentimeter-, Millimeterbereich
- Härtegrad:  
visueller Eindruck
- Mineralogische Phasenzusammensetzung:  
Anteil an Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Kalium-Calciumsulfaten, Kalium-Natriumsulfaten, Versinterungsgrad von Silikaten/Oxiden

Für eine konkrete Bewertung der Beläge in einem Kraftwerk werden diese Parameter gemäß der in diesem Projekt gewonnenen Erfahrungen mit den Belägen aus unterschiedlichen Kraftwerken differenziert gewichtet.

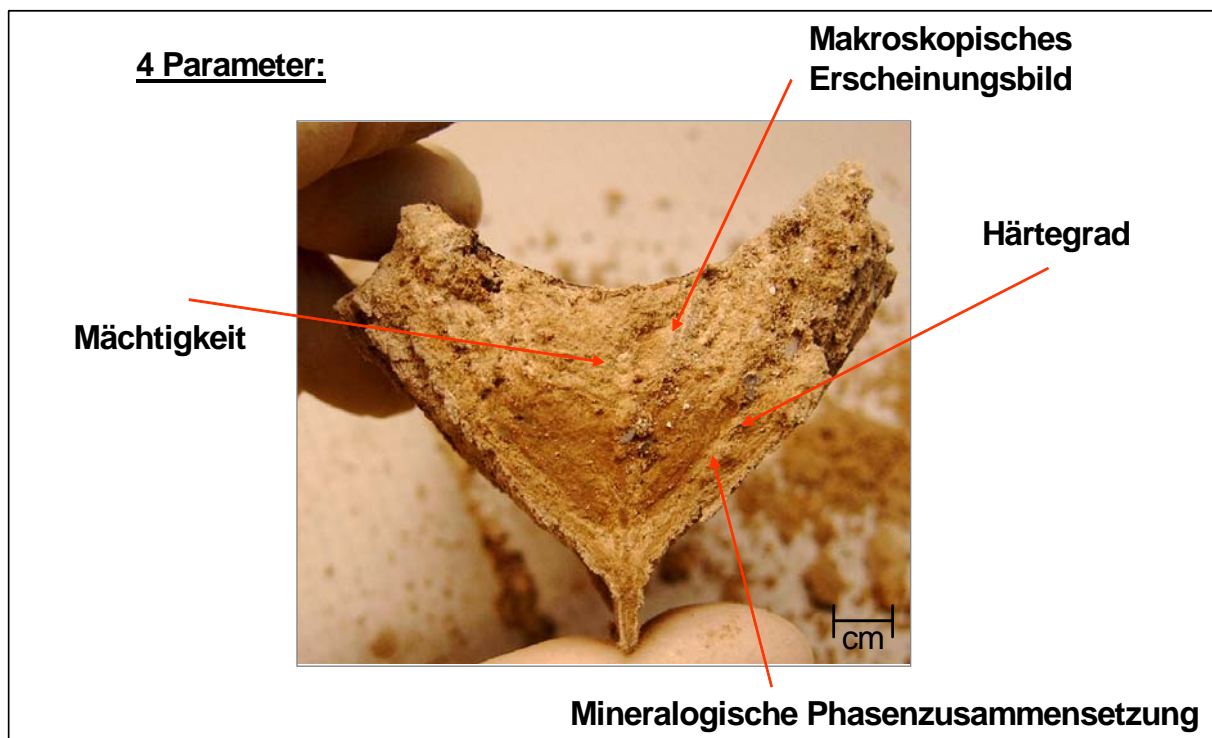


Abb. 246 Bewertungsbasis der Beläge

## 12.2 Belagsklassifikation

Die Beläge werden auf der Basis ihrer Eigenschaften in Bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeit und der Möglichkeit der Abreinigung in folgende 4 Belagsklassen eingeteilt (Abb. 247):

- Klasse 1: „sehr kritisch“

Die Beläge zeigen eine Mächtigkeit im Dezimeterbereich und sind kompakt ausgebildet. Sie können nur mit einem Meißel zerkleinert werden und bestehen zu einem wesentlichen Anteil aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und können höhere Gehalte an Kaliumcalciumsulfaten und Sinterphasen enthalten.

- Klasse 2: „kritisch“

Die Beläge zeigen eine Mächtigkeit im Zentimeterbereich und sind kompakt bis geschichtet ausgebildet. Sie können mit einem Hammer zerkleinert werden und bestehen aus einem hohen Anhydritanteil ( $\text{CaSO}_4$ ) sowie in geringem Umfang aus kalium-natriumhaltigen Sulfatphasen.

- Klasse 3: „akzeptabel“

Die Beläge zeigen eine Mächtigkeit im Millimeter- bis Zentimeterbereich und sind häufig geschichtet ausgebildet. Sie können mit der Hand gebrochen werden oder sie liegen splittrig vor und bestehen vorwiegend aus kalium-natriumhaltigen Sulfatphasen und einem geringen Anhydritanteil ( $\text{CaSO}_4$ ).

- Klasse 4: „unbedenklich“

Die Beläge zeigen eine Mächtigkeit im Millimeterbereich und sind einschichtig bis staubig ausgebildet. Sie können mit der Hand leicht gebrochen werden oder zeigen eine tonartige Konsistenz und bestehen vorwiegend aus kalium-natriumhaltigen Sulfatphasen und einem erhöhten Chloridanteil.

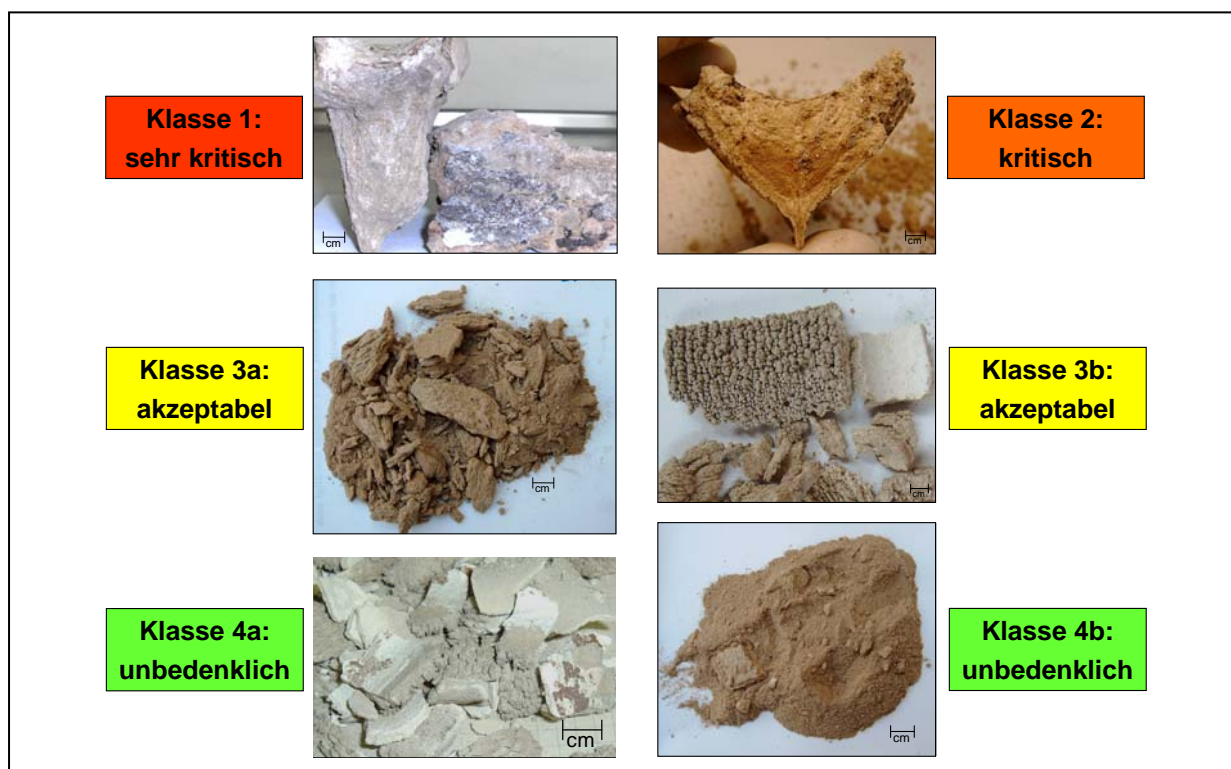


Abb. 247 Klasseneinteilung der Beläge

## 12.3 Bewertungsmodell und Anwendungsbeispiele

Entlang des Rauchgasweges werden die einzelnen Beläge in Klassen eingeteilt, sodass für jeden untersuchten Abtizekessel ein Belagsprofil hinsichtlich der Belagscharakteristik erstellt werden kann. Die im Rahmen des Forschungsprojektes erarbeiteten Belagsprofile werden für die untersuchten Abtizekessel im Folgenden vorgestellt.

### 12.3.1 MHKW Mannheim – Müllkessel 2

Der Müllkessel 2 (MK 2) ist ein Vertikalzugkessel, der vor und während des Untersuchungszeitraumes nur für kurze Kesselaufzeiten von wenigen Monaten in Betrieb sein konnte. In der Zwischenzeit wurde der Betrieb des MK 2 völlig eingestellt. Entlang des gesamten dritten Zuges wurden sehr voluminöse Beläge festgestellt, die als sehr kritisch bis kritisch eingestuft wurden (Abb. 248).

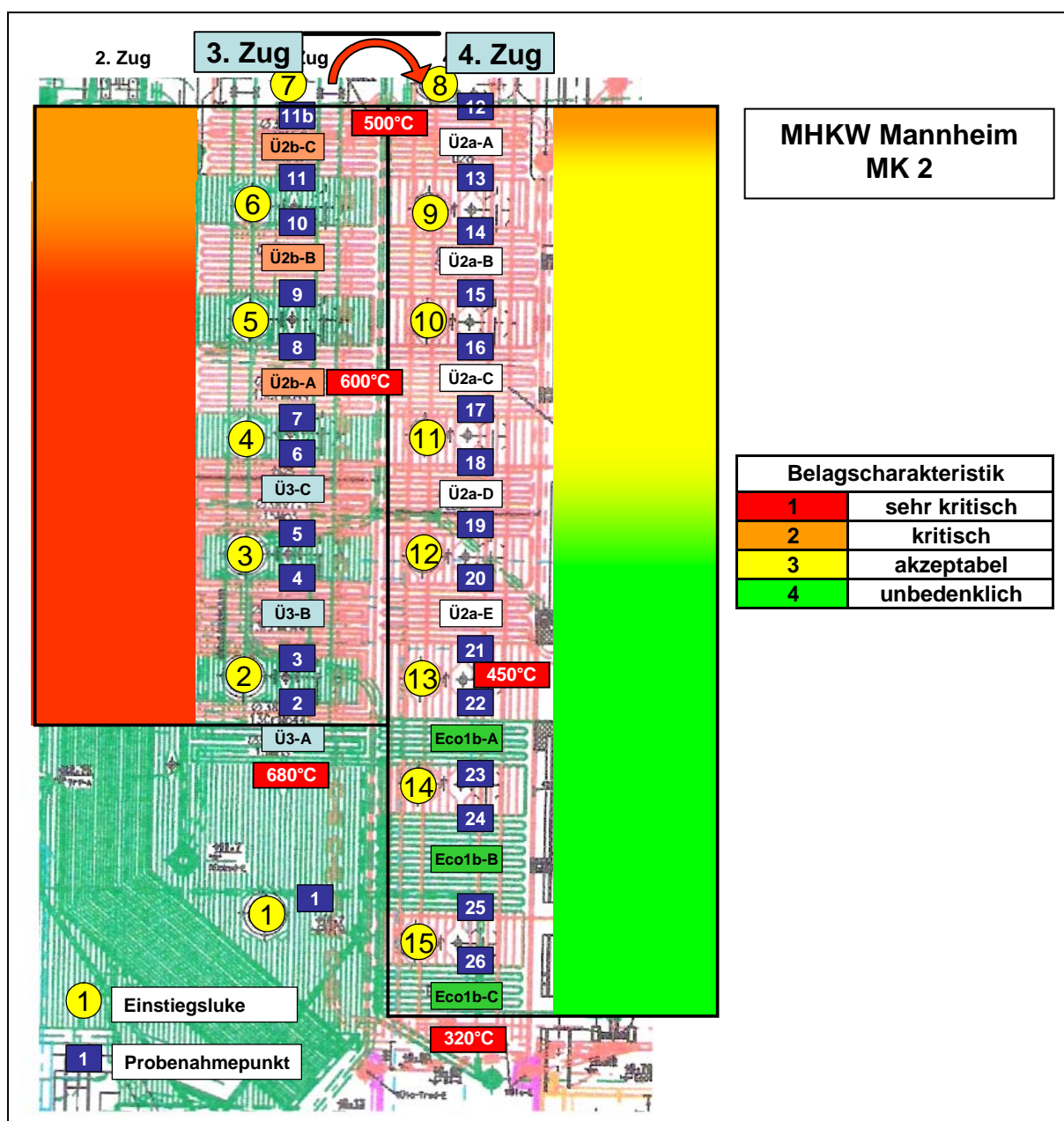


Abb. 248 Belagsprofil: MHKW Mannheim, MK 2

### 12.3.2 MHKW Mannheim – Müllkessel 4

Der Müllkessel 4 (MK 4) ist ein Vertikalzugkessel, in dem die Belagsbildung vor und nach einer Optimierungsmaßnahme untersucht wurde (s. Kap. 13 „Steigerung der Energieeffizienz“). Vor der Maßnahme wurden im Eingangsbereich des dritten Zuges innerhalb einiger Monate sehr schnell wachsende, zentimeter- bis dezimetergroße Wechten und Beläge festgestellt, die nach der Maßnahme in deutlich geringerem Umfang beobachtet wurden, sodass die Laufzeiten des Kessels bis zum nächsten Reinigungsstillstand deutlich um mehrere Monate verlängert werden konnten und die Kesselaufzeiten bis zu einer notwendigen Reinigung/Revision bei derzeit ca. 9 bis 12 Monate liegen. In Abb. 249 gehen die geänderten Belagsprofile des MK 4 vor und nach der Optimierungsmaßnahme sehr deutlich hervor.

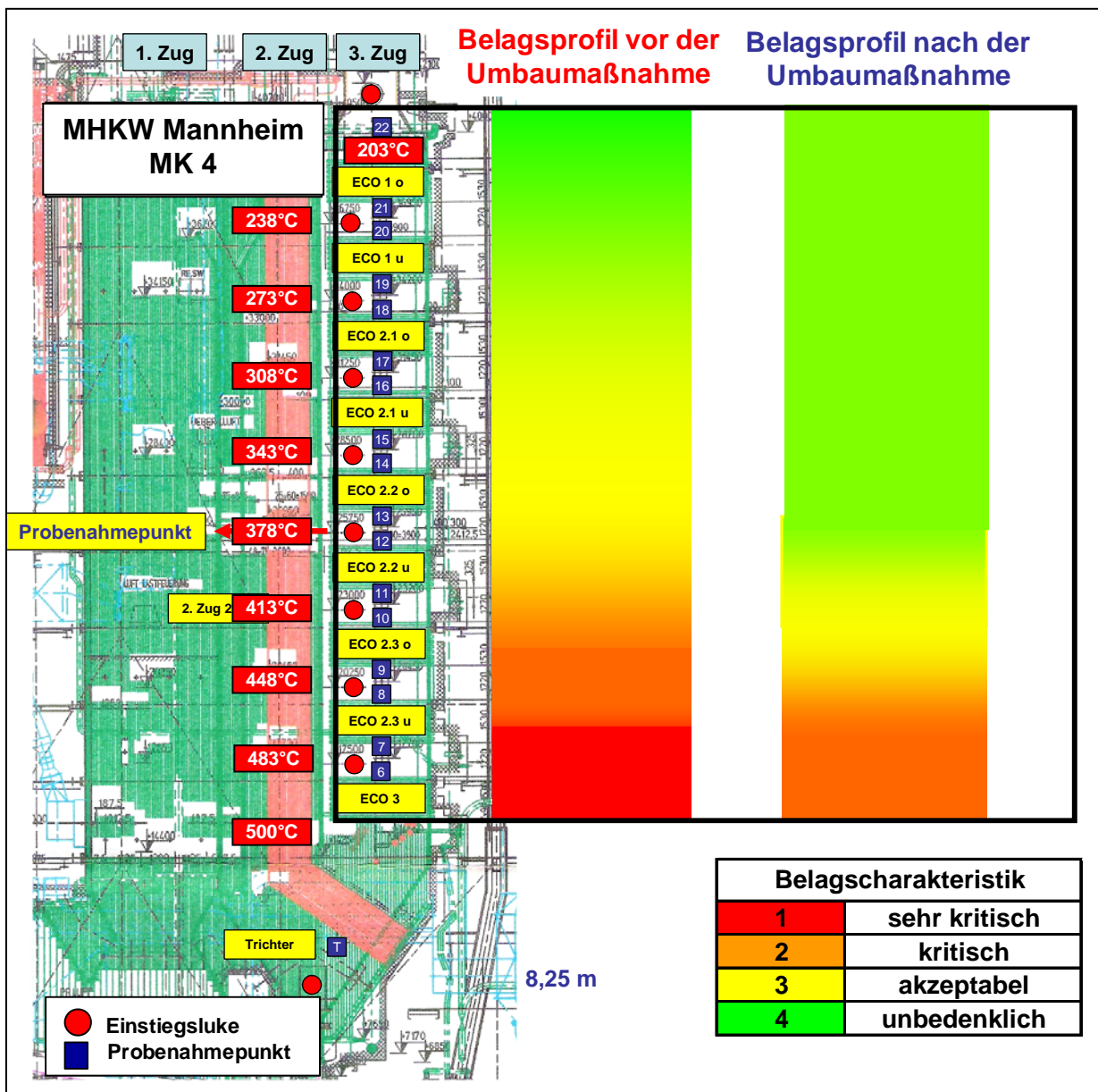


Abb. 249 Belagsprofile vor und nach der Optimierungsmaßnahme: MHKW Mannheim, MK 4

### 12.3.3 MHKW Mannheim – Müllkessel 5

Der Müllkessel 5 (MK 5) ist ein Horizontalzugkessel, der nur im oberen Eintrittsbereich, im Bereich des Verdampfers, kritische Beläge zeigt. Der MK 5 stellt somit einen hinsichtlich der Belagsbildung optimierten Müllkessel dar. Die Kessellaufzeit bis zu einer notwendigen Reinigung/Revision beträgt derzeit ca. 9 bis 12 Monate. Das Belagsprofil geht aus Abb. 250 hervor.

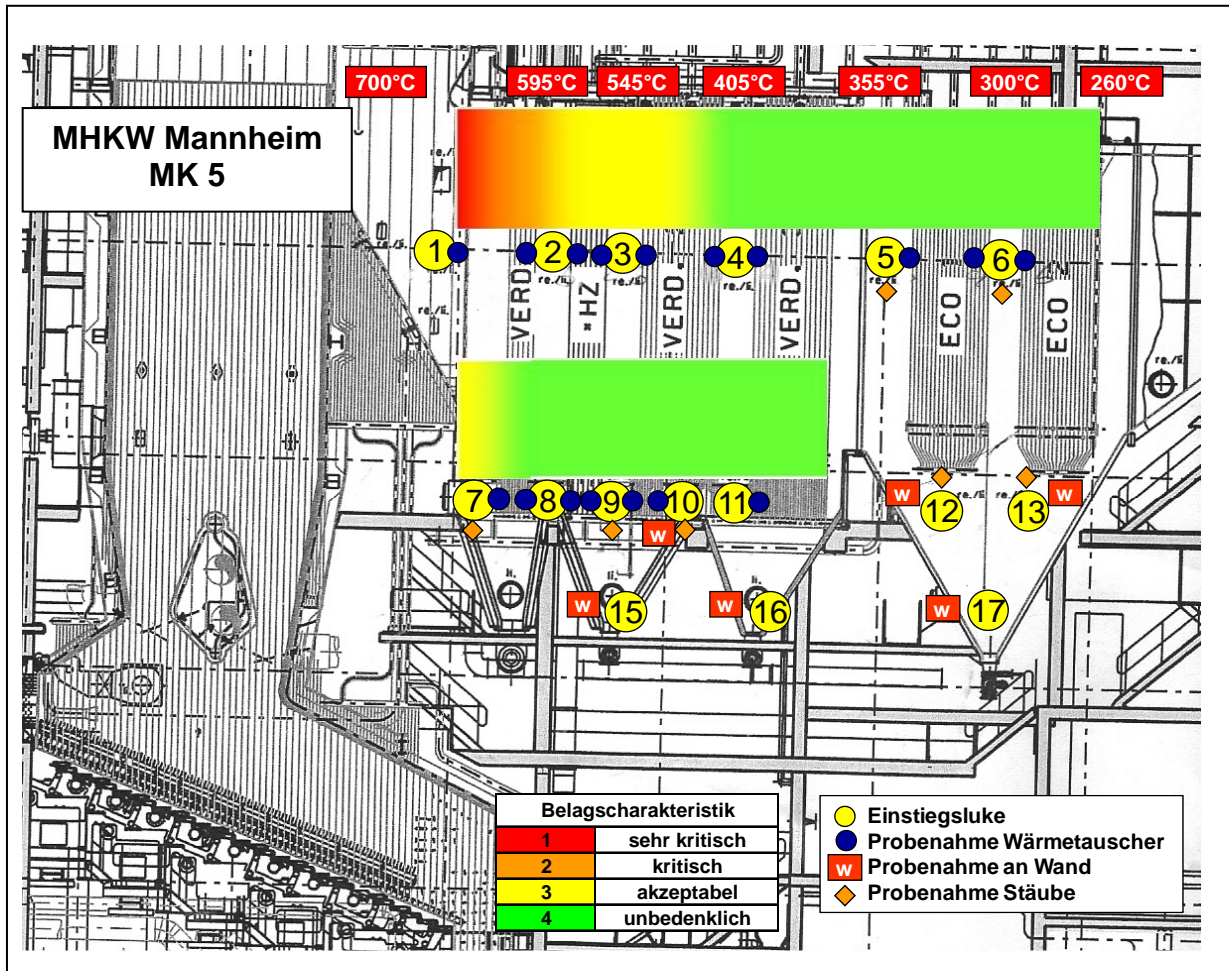


Abb. 250 Belagsprofil: MHKW Mannheim, MK 5

### 12.3.4 MHKW Mannheim – Müllkessel 6

Der Müllkessel 6 (MK 6) ist ein Horizontalzugkessel, in dem nur akzeptable und unbedenkliche Beläge festgestellt werden. Der MK 6 stellt somit einen hinsichtlich der Belagsbildung optimierten Müllkessel dar. Die Kesselaufzeit bis zu einer notwendigen Reinigung/Revision beträgt derzeit ca. 12 Monate. Das Belagsprofil geht aus Abb. 251 hervor.

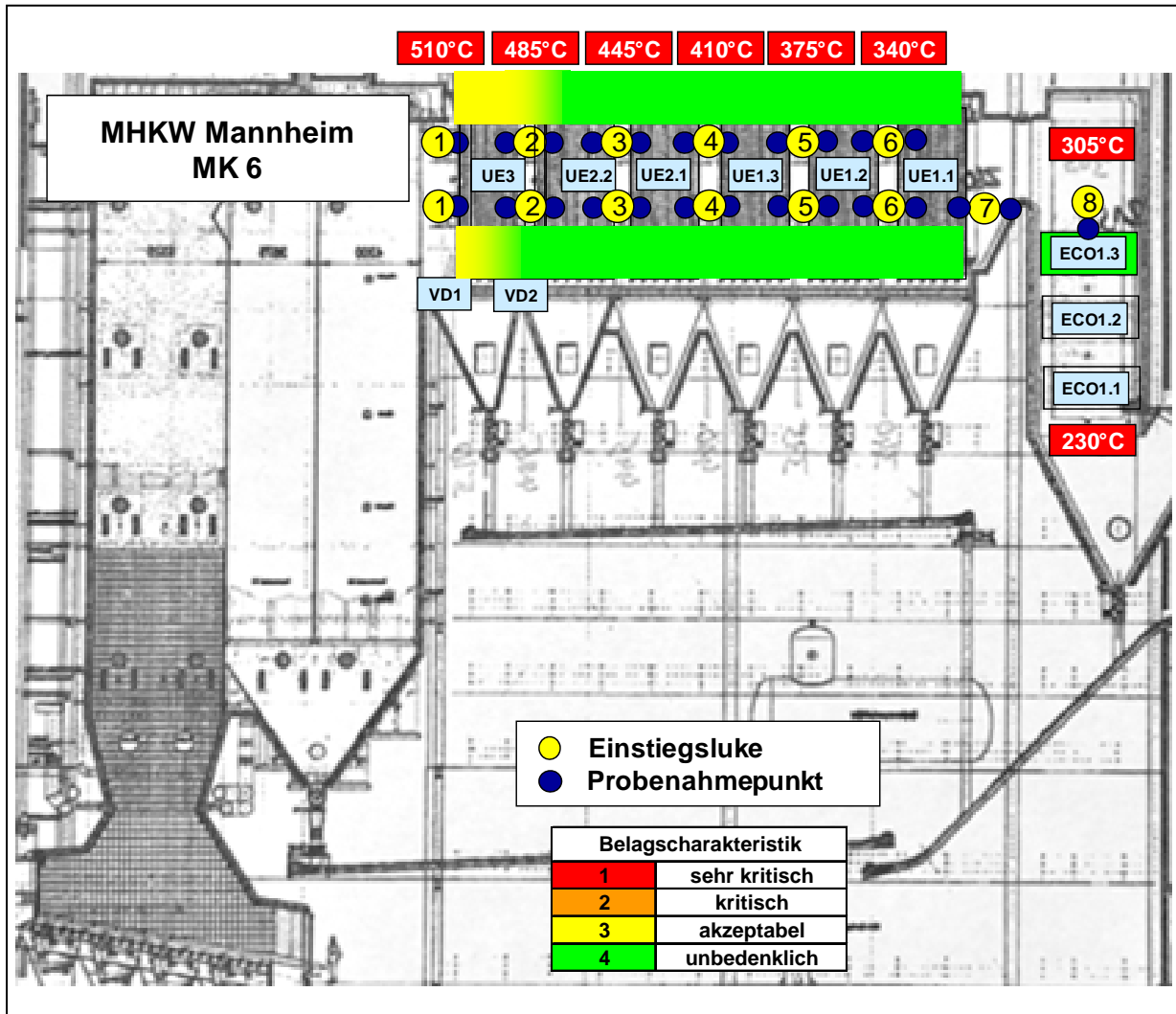


Abb. 251 Belagsprofil: MHKW Mannheim, MK 6

### 12.3.5 MVV TREA Leuna GmbH

Im Horizontalzugkessel der MVV TREA Leuna GmbH treten nur im Bereich des Schotts und des Eintrittsbereiches des Verdampfers 2 in geringem Umfang kritische Beläge auf. Daneben werden nur akzeptable und unbedenkliche Beläge festgestellt (Abb. 252).

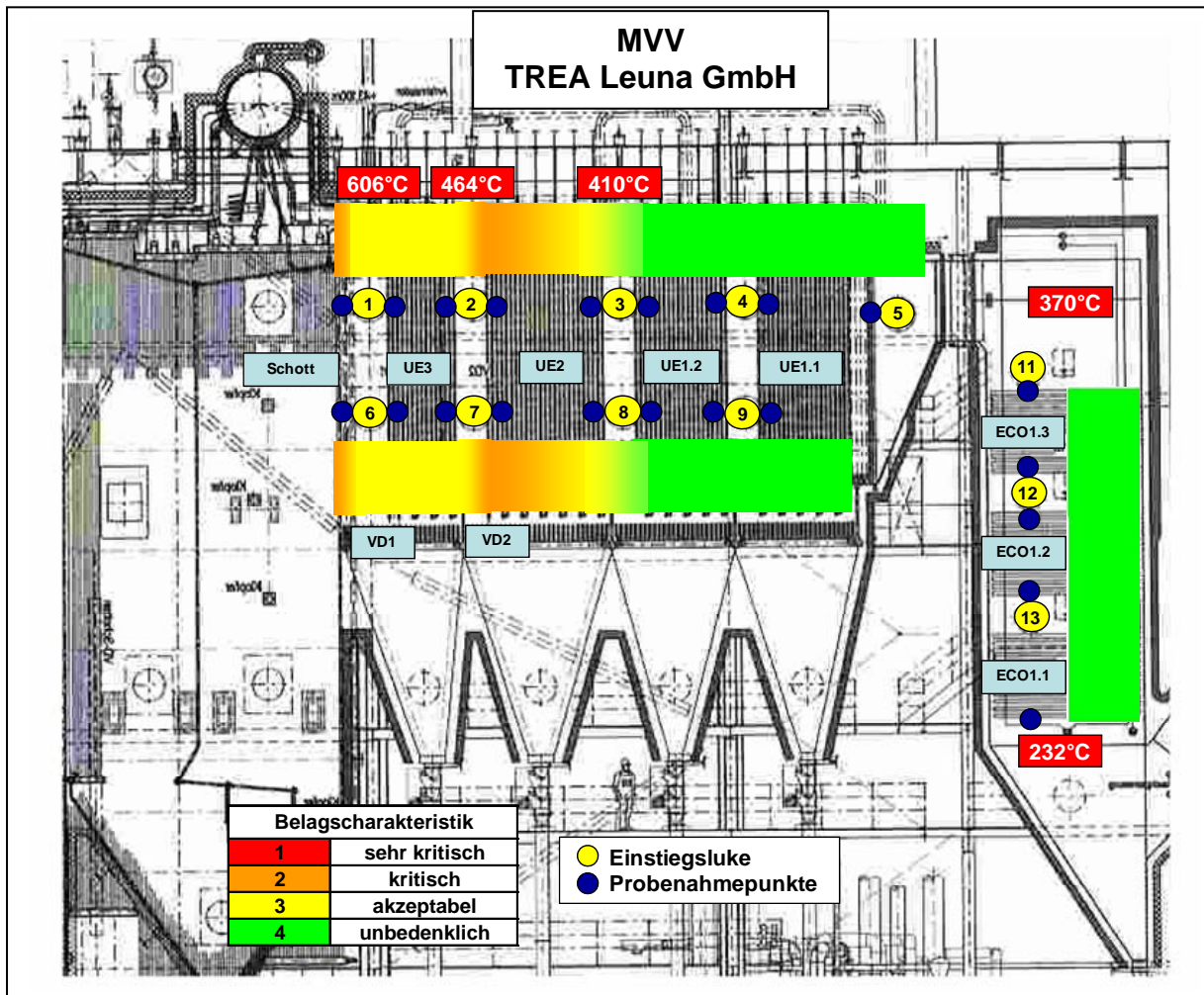


Abb. 252 Belagsprofil: TREA Leuna GmbH, Müllkessel 1

### 12.3.6 MVV Mannheim - BMKW

Im Vertikalzugkessel des BMHKW Mannheim treten zu Beginn des dritten Zuges sehr kritische Beläge auf, die im weiteren Verlauf des zweiten Zuges in kritische (ÜIII) und am Zugende in akzeptable Beläge übergehen (ÜI/1). Im dritten Zug sind die Beläge durchgehend unbedenklich (Abb. 253).

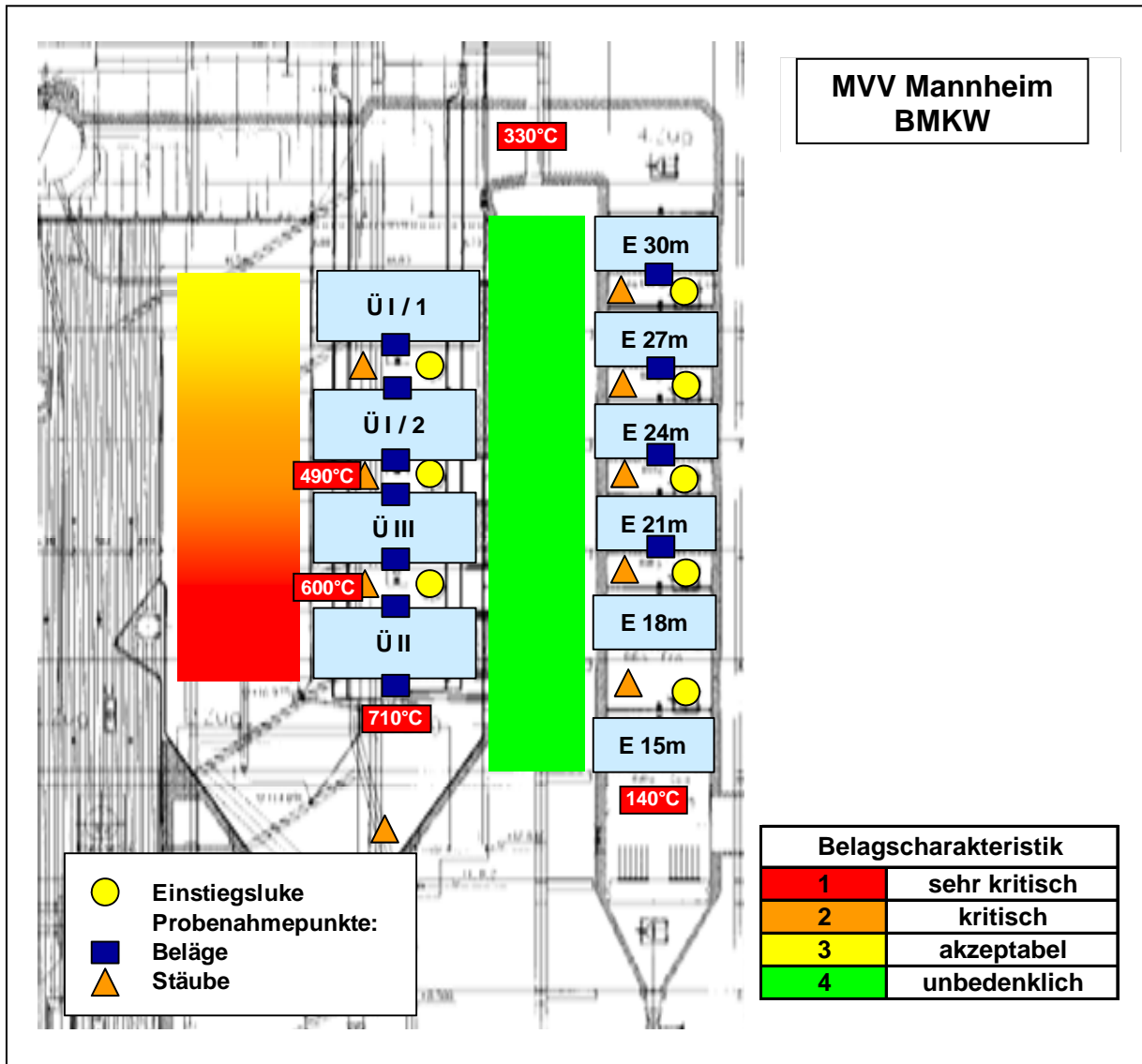


Abb. 253 Belagsprofil: BMKW Mannheim



### 12.3.7 Bio- und Holzkraftwerk

Im Eintrittsbereich des ersten Zuges des Bio- und Holzkraftwerkes treten sehr kritische Beläge auf, die danach in kritische Beläge und erst am Ende des zweiten Zuges in akzeptable Beläge übergehen. Zu Beginn des dritten Zuges werden in einem kleinen Bereich wieder sehr kritische Beläge festgestellt, die anschließend in kritische und am Ende des Zuges in akzeptable Beläge übergehen (Abb. 254). Die Kessellaufzeit bis zu einer notwendigen Reinigung/Revision beträgt derzeit 2 Monate.

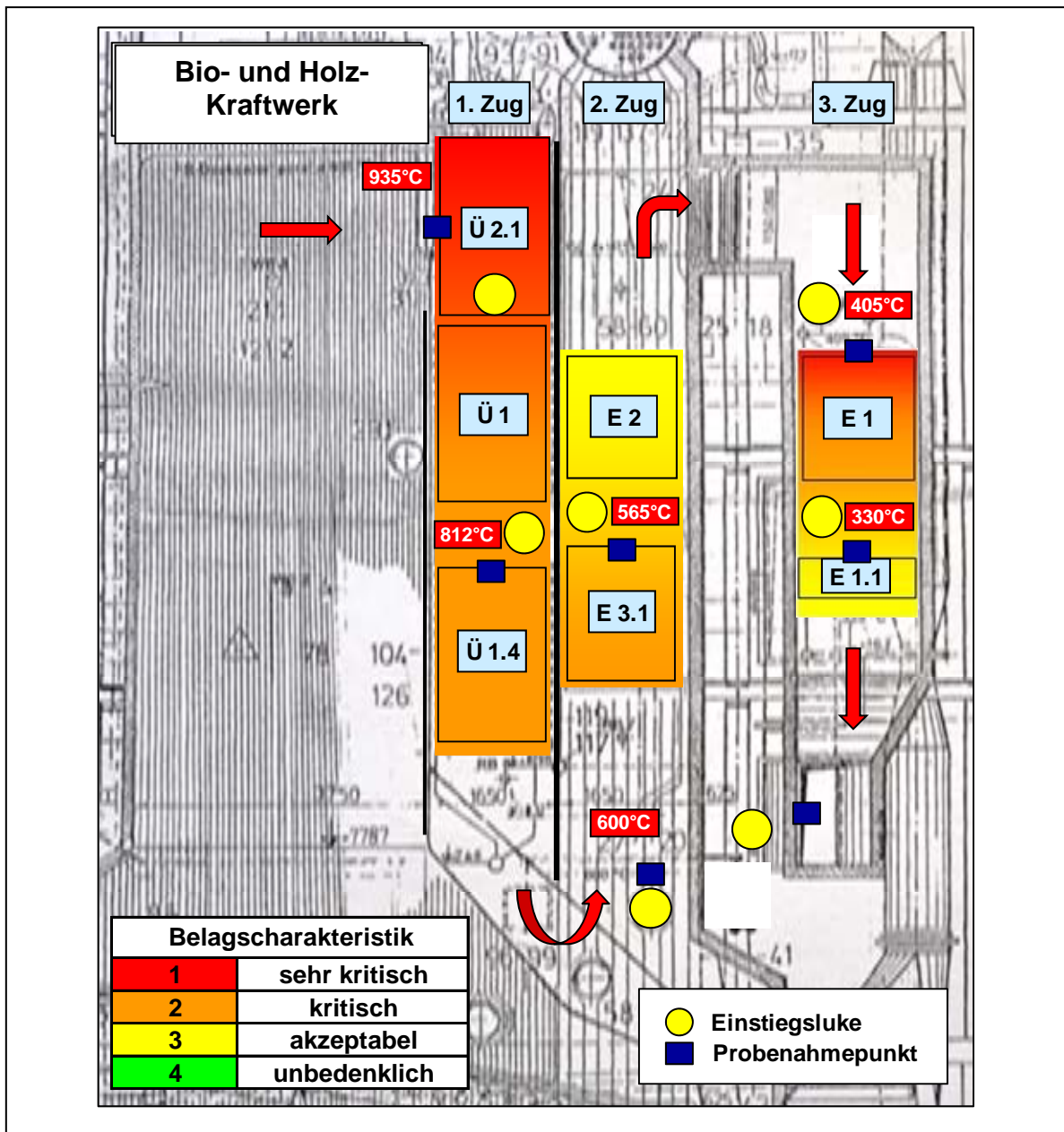


Abb. 254 Belagsprofil: Bio- und Holzkraftwerk

### 12.3.8 EBS-Heizkraftwerk

Die Beläge in der Brennkammer des EBS-Kraftwerkes sind im Bereich des Überhitzers 2 akzeptabel. Im gesamten Abhitzekessel treten jedoch kritische (ECO1, Überhitzer 1, Tragrohre) bis sehr kritische (Anströmseite des Überhitzer 3) Beläge auf (Abb. 255).

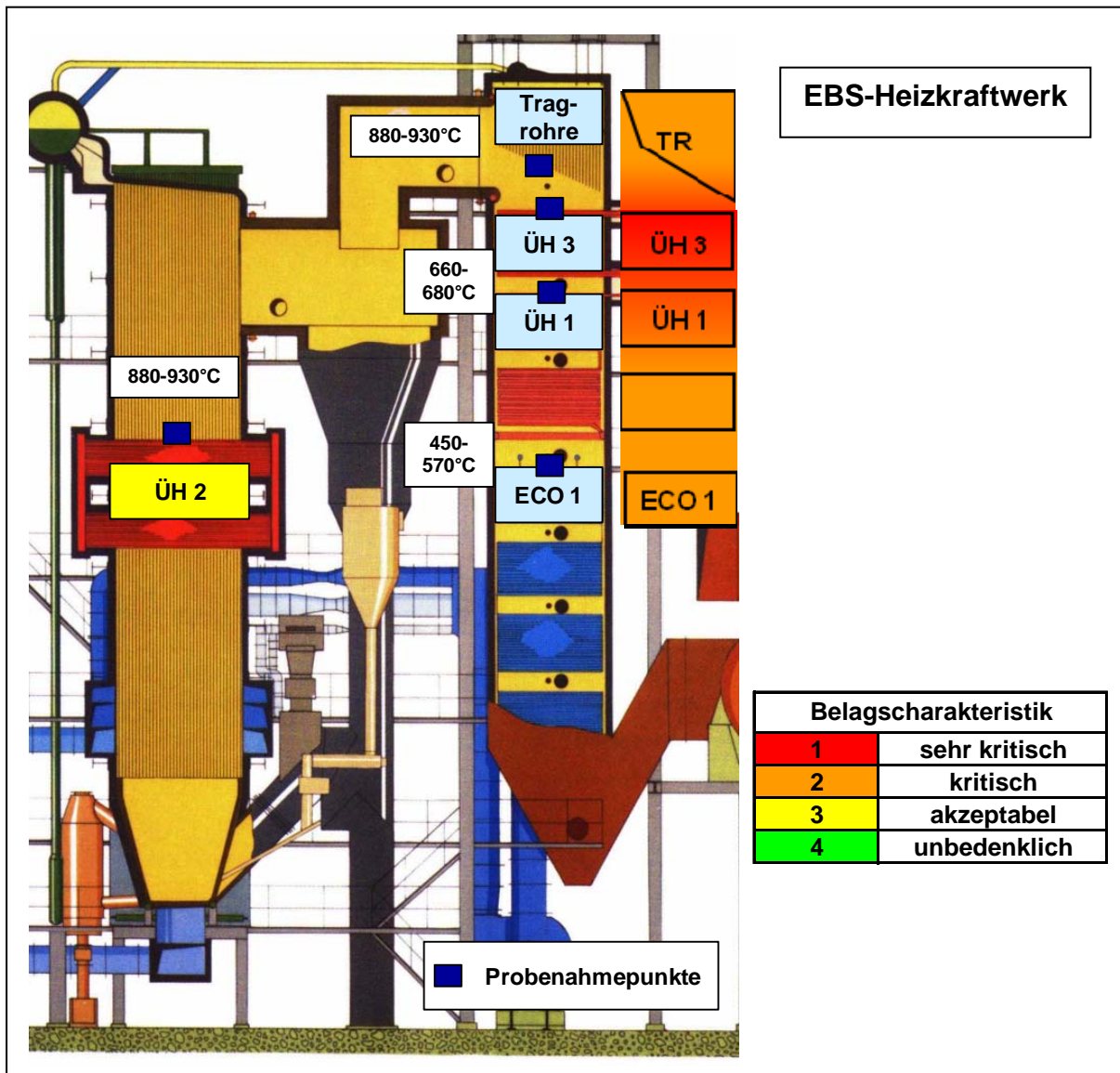


Abb. 255 Belagsprofil: EBS-Heizkraftwerk

### 13. Steigerung der Energieeffizienz von Müllkesseln der MVV Umwelt GmbH

Die Reisezeit zwischen zwei Reinigungen von Müllkesseln wird durch die mit steigender Verschmutzung ansteigende Austrittstemperatur der Rauchgase nach dem Kessel und durch den steigenden Druckverlust über den Rauchgasweg bestimmt.

Die Rauchgastemperatur begrenzt die Reisezeit eines Kessels aufgrund verschiedener Effekte:

- Sinkende Wirtschaftlichkeit infolge steigender Abwärmeverluste (sinkender Kesselwirkungsgrad)
- Erreichen von maximal zulässigen Materialtemperaturen
- Erreichen von verfahrenstechnischen Grenzen in nachgeschalteten Anlagenteilen (Suspensions-/Wassermenge in Sprühabsorber/-trockner, Abscheidevermögen von Schwermetallen...)

Durch den Druckverlust wird die Reisezeit begrenzt aufgrund:

- Sinkender Wirtschaftlichkeit durch hohen elektrischen Eigenbedarf des Saugzuges
- Erreichen von Grenzen der Unterdruckfestigkeiten von Bauteilen
- Erreichen der Leistungsgrenze des Saugzuges zur Einhaltung des erforderlichen Unterdruckes im Kessel

Die Reisezeit eines Kessels wird somit im Wesentlichen durch die Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen und durch die erforderlichen Instandhaltungsmaßnahmen bestimmt, wobei der ausschlaggebende Faktor in der Regel die Wachstumsgeschwindigkeit der Beläge ist. Wird durch eine Reduktion der Belagsbildung die Reisezeit eines Kessels ausreichend verlängert, sind nun die maßgeblichen Faktoren, die die Reisezeit bestimmen, lediglich die notwendigen wiederkehrenden Instandhaltungsmaßnahmen der Gesamtanlage.

Eine Effizienzsteigerung durch die Reduzierung von Belagsbildung kann über folgende Varianten erreicht werden:

- Bei Beibehaltung der Reinigungszyklen sinken bei beobachtetem quadratischen Temperatur- und Druckverlustanstieg und bei einer möglichen Verdopplung der Reisezeit die energetischen Verluste auf ein Viertel des ursprünglichen Wertes.
- Bei Ausnutzung der vollen verdoppelten Reisezeit sind die über die Laufzeit integrierten Verluste die Gleichen wie vor der Optimierung. Gespart werden aber die Gasmengen für das An- und Abfahren des Kessels.
- Waren die Maßnahmen zur Reduktion der Belagsbildung so erfolgreich, dass im Wesentlichen die erforderlichen Wartungszyklen aufgrund der technischen Instandhaltungsmaßnahmen durchgeführt werden, so spart man neben den Gasmengen für das zusätzliche An- und Abfahren auch noch Verlustenergie.

## 13.1 Umgesetzte Maßnahmen zur Belagsreduzierung im Müllkessel 4

### 13.1.1 Ausgangssituation im Müllkessel 4

Im Müllkessel 4 (MK 4) wurden zu Beginn des dritten Zugs sehr harte Beläge im Dezimeterbereich lokalisiert, die im weiteren Verlauf des Kessels in weniger harte und dünnere Beläge übergingen, bis schließlich nur noch weiche oder staubförmige Beläge am Kesselende zu erkennen waren.

Insbesondere in den kritischen Wärmetauscherpaketen **ECO 3**, **ECO 2.3 unten** und **ECO 2.3 oben** wurden am Ende der Reisezeit Beläge der Klasse 1 (sehr kritisch) bis Klasse 2 (kritisch) in einer vertikalen Ausdehnung von bis zu 20cm und einer horizontalen Ausdehnung von einigen Zentimetern festgestellt, so dass im MK 4 bis zu vier Wartungsstillstände pro Jahr für die Reinigung der schwer abzureinigenden Beläge auf den Wärmetauscherpaketen durchgeführt werden mussten (Abb. 256).

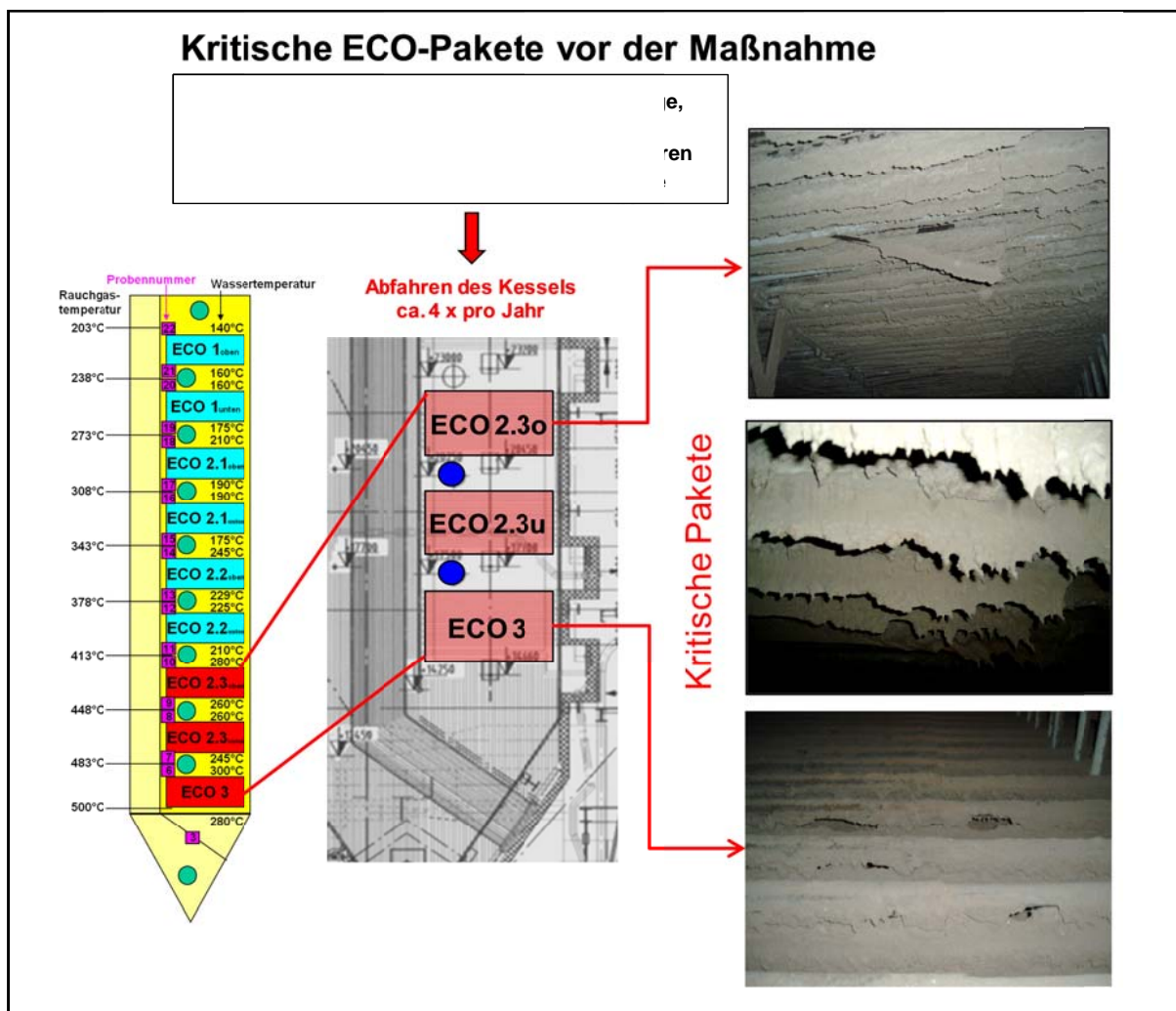


Abb. 256 Kritische Wärmetauscherpakete: MHKW Mannheim, MK 4

Die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse zeigen, dass die Beläge der kritischen Wärmetauscherpakete in erster Linie aus dem Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) aufgebaut sind, das größtenteils als heiße, klebfähige Partikel auf die Wärmetauscherflächen auftritt und dort zur Bildung von voluminösen und schwer abzureinigenden Belägen führt. Die

Ergebnisse der SEM-Analysen bestätigen nicht nur, dass Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) als Hauptphase in den Belägen auftritt, sondern auch als Bindemittel zwischen den verschiedenen Mineralphasen, wie z.B. Silikaten und Oxiden fungiert. Die Analysen zum Schmelzverhalten der Beläge aus dem **ECO 2.3 oben** zeigen, dass die Beläge bereits bei Temperaturen von unter  $500^\circ\text{C}$  zu sintern beginnen. Dies bedeutet, dass die teilweise hohen Belagshärten in diesem Bereich auf heiße, „teigige“ Anhydritpartikel, die aus dem Brennraum an die Wärmetauscherflächen gelangen sowie in geringerem Umfang auf lokale Sinterprozesse in der Belagsmatrix zurückgehen, die möglicherweise durch die Bildung von Eutektika unter Mitwirkung von Alkalien als Reaktionspartner unterstützt werden.

### 13.1.2 Technische Umsetzung

Auf der Basis der Kenntnisse des mineralogisch-chemischen Belagsaufbaues und des mineralogischen Temperaturprofils des MK 4 wurden zur Reduktion der Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen folgende Maßnahmen im technischen Bereich ausgeführt, mit dem Ziel die Laufzeiten des Kessels zu verlängern (Abb. 257):

- Einbau von online-Reinigungseinrichtungen im ersten und zweiten Kesselzug (Wasserschlauchbläser), die dazu dienen, die Temperaturen der Rauchgase und die darin enthaltenen Partikel vor Eintritt in den dritten Kesselzug mit seinen verschmutzungsanfälligen Konvektionsheizflächen unter  $550^\circ\text{C}$  zu halten. Mit den sinkenden Temperaturen der Partikel nimmt die Haftungsfähigkeit der Teilchen beim Aufprall auf die Heizflächen ab, wobei der mechanische Anteil der Belagsbildung zurückgeht.
- Einbau von Wasserbläsern anstelle der Dampfstrahlbläser an den ersten drei Konvektionsheizflächenpaketen (ECO 3, ECO 2.3 unteres und oberes Paket) im dritten Zug. Die Dampfstrahlbläser reinigen durch den Blasimpuls des unter hoher Geschwindigkeit austretenden Dampfes lose Partikel von den Heizflächen, wobei fest anhaftende Partikel damit nicht abgereinigt werden können. Da in diesem Bereich immer noch ein gewisser Teil teigiger Partikel im Rauchgasstrom vorhanden ist und beim Aufprall auf die „kühlen“ Heizflächen zu fest anhaftenden Belägen werden, reicht die Reinigungswirkung auf Dauer nicht aus, da die anwachsenden Beläge zu Verblockung des Rauchgasweges führen. Wasserbläser hingegen haben einen anderen Reinigungseffekt. Hierbei werden durch das Eindringen von Wasser in die amorphe Belagsstruktur durch die anschließende schnelle Verdampfung die Beläge abgesprengt. Damit kann ein wesentlich besserer Reinigungseffekt erzielt werden.
- Trotz aller Maßnahmen kam es im ECO 2.3 Paket immer noch zu starken Anbackungen, die besonders in diesem Temperaturbereich durch spezielle mineralogische Phasenzusammensetzungen ausgeprägt sind. Als Gegenmaßnahme wurde die Teilung (Abstand der einzelnen Rohrreihen zueinander) verdoppelt und den unteren zwei Paketen angeglichen. Damit konnte ein Aufprallen der Rauchgase mit den darin enthaltenen Partikeln nach Austritt aus dem darunter liegenden Paket auf die darüber liegenden nicht fluchtenden Rohre des oberen ECO 2.3 verhindert werden, die zu hoher Impaktierung der Partikel auf der Rohroberfläche führen.
- Eine weitere Maßnahme war der Einbau eines sogenannten ECO-Rüttlers, der durch die wechselnde gegenläufige relative Bewegung der Ecoscheiben gegen- und auseinander, angelenkt durch pneumatisch betriebene Stangen, anhaftende Beläge in den Rauchgassen abdrückt.

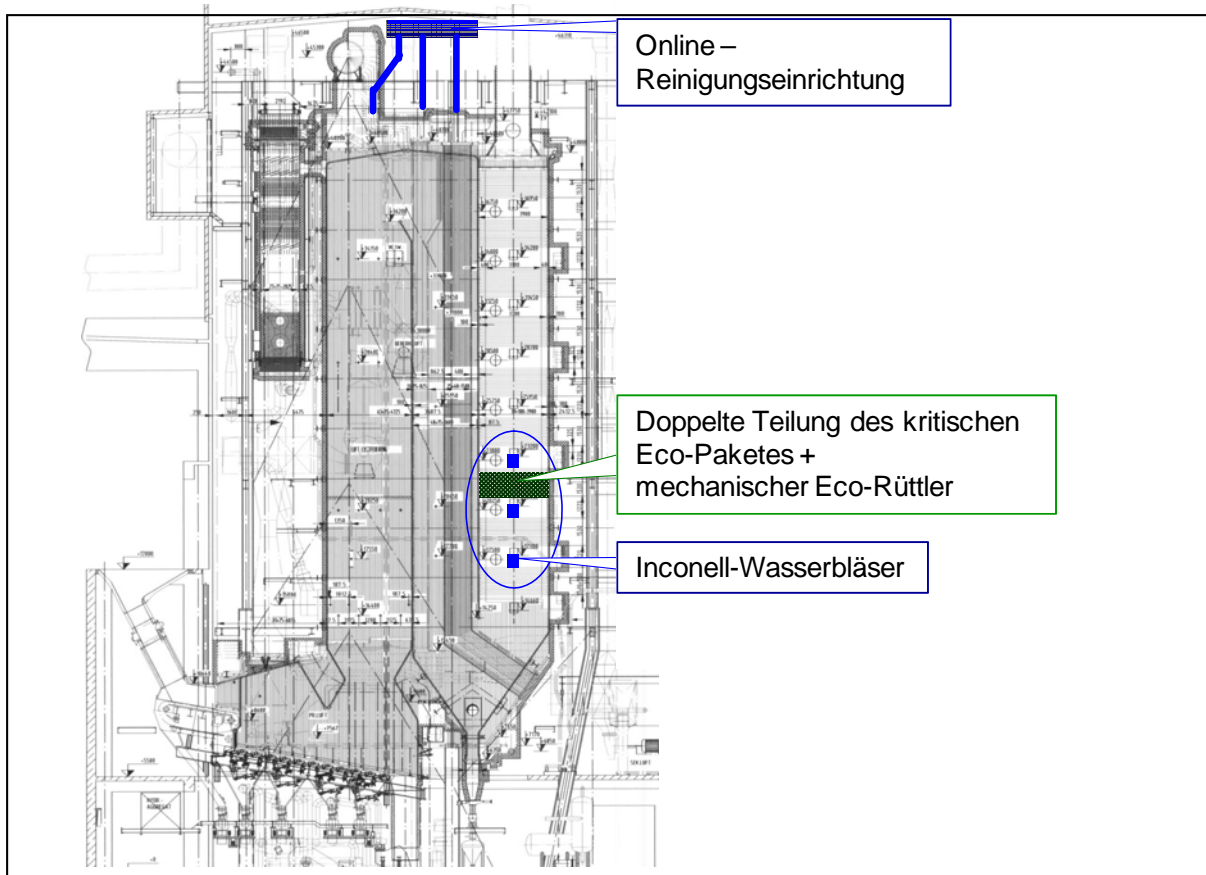


Abb. 257 Realisierte Maßnahmen zur Verlängerung der verschmutzungsbedingten Stillstandsintervalle: MHKW Mannheim, MK 4

### 13.1.3 Vergleichende Untersuchungen vor und nach den Umbaumaßnahmen

Die vergleichenden Untersuchungen vor und nach den Umbaumaßnahmen sollten die Auswirkungen der technischen Ausführung auf das mineralogisch-chemische Kesselprofil aufzeigen und die Wirkung der durchgeführten Änderungen auf eine mögliche Laufzeitverlängerung und damit auf eine Erhöhung der Energieeffizienz dokumentieren.

**Vor den Umbaumaßnahmen** wurden insbesondere im kritischen Wärmetauscherpaket **ECO 2.3 oben** am Ende der Reisezeit Beläge der Klasse 2 (kritisch) in einer vertikalen Ausdehnung von bis zu 20cm und einer horizontalen Ausdehnung von einigen Zentimetern festgestellt, sodass die Gassen zwischen den Rohren zugewachsen waren und keine ausreichende Abfuhr der Rauchgaswärme möglich war (Abb. 258).

**Nach den Umbaumaßnahmen** wurden auf den Wärmetauscherrohren Beläge in vertikaler Ausdehnung zwischen einigen Zentimetern und nur noch vereinzelt bis zu 20cm festgestellt, während in horizontaler Richtung die Belagsmächtigkeit lediglich im Millimeter- bis Zentimeterbereich lag, sodass die Beläge zwischen den einzelnen Wärmetauscherrohren nicht mehr zusammengewachsen waren und zwischen den Gassen eine ausreichende Abfuhr der Rauchgaswärme gewährleistet war (Abb. 258).



Abb. 258 Ausbildung der Beläge vor und nach den Umbaumaßnahmen: MHKW Mannheim, MK 4

**Die mineralogischen Untersuchungsergebnisse** der Beläge **vor und nach den Umbaumaßnahmen** gehen zusammen mit dem makroskopischen Erscheinungsbild aus Abb. 259 hervor.

**Vor den Umbaumaßnahmen** können im MK 4 vier Bereiche und **nach den Umbaumaßnahmen** drei Bereiche auskartiert werden, die sich sowohl durch die makroskopische Ausbildung der Beläge als auch durch deren mineralogische Phasenzusammensetzung deutlich unterscheiden: Im ersten Bereich zu Beginn des Rauchgasweges treten mit den höchsten Rauchgastemperaturen dezimetergroße Beläge auf, die im Wesentlichen aus dem Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bestehen. Diese Beläge werden vorwiegend mechanisch durch anhaftende Anhydritpartikel aus dem Rauchgas aufgebaut. Im zweiten Bereich werden weniger voluminöse und weichere Beläge im Zentimeterbereich festgestellt, wobei hier Kalium-Natrium-Sulfate dominieren. Im dritten und vierten Bereich geht die Belagshärte und Belagsmächtigkeit deutlich zurück und es treten nur noch weiche und dünne Beläge im Zentimeter- bis Millimeterbereich auf, die am Kesselende nur noch staubförmig vorliegen. Am Kesselende nehmen auch die Chloride im Vergleich zu den Sulfaten deutlich zu, wobei **nach den Umbaumaßnahmen** in diesem Bereich auch verstärkt silikatische und oxidische Rauchgaspartikel in den Belägen angetroffen werden.

Das auftretende Mineralspektrum und die Mengenverhältnisse der einzelnen Mineralphasen sind in den Belägen **vor und nach den Umbaumaßnahmen** nahezu identisch. Es können lediglich folgende Unterschiede festgestellt werden:

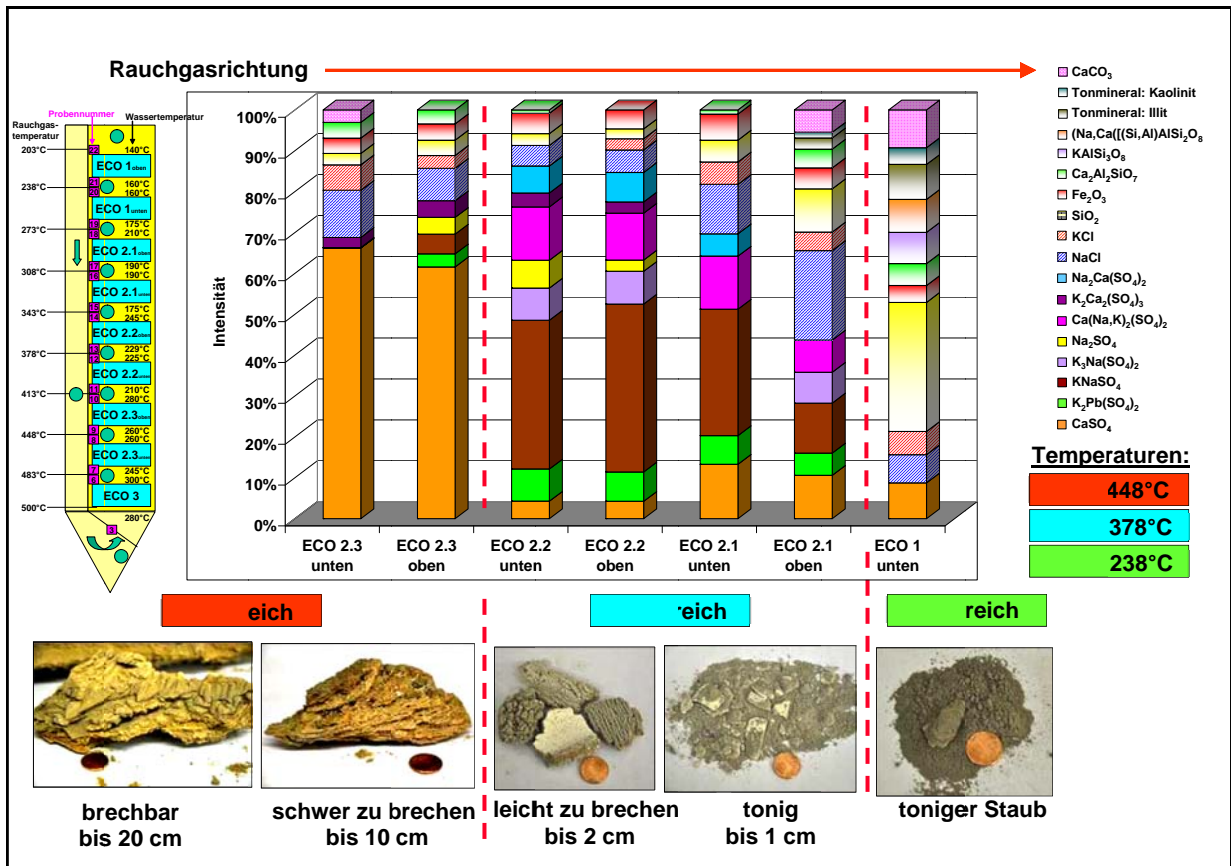
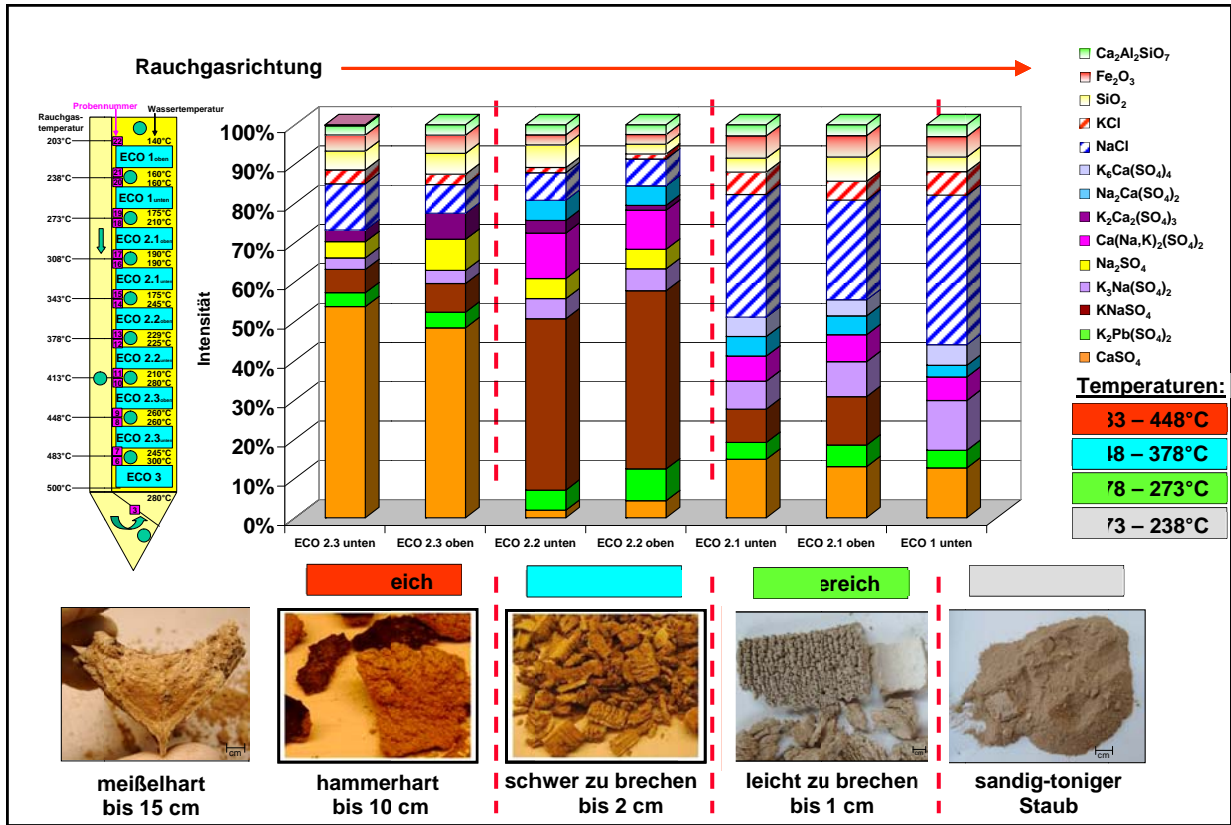


Abb. 259 Vergleich der makroskopischen und mineralogischen Untersuchungsergebnisse der Beläge an den Anströmseiten vor (oben) und nach (unten) den Umbaumaßnahmen: MHKW Mannheim, MK 4



Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), der im Wesentlichen für den Aufbau der voluminösen Beläge verantwortlich ist und die Chloride  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  sind in den Belägen **nach den Umbaumaßnahmen** geringfügig angereichert, während die Gehalte der kalium- und natriumreichen Sulfate ( $(\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2, \text{KNaSO}_4, \text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2, \text{NaSO}_4$ ) in der primären rohrnahen Schicht geringfügig zurückgehen. Diese Effekte gehen vermutlich auf Schwankungen im Müllinput oder auf erhöhte Abrasionseffekte zurück.

Trotz vergleichbarer mineralogischer Phasenzusammensetzung sind die Beläge **vor den Umbaumaßnahmen** deutlich härter ausgebildet und deuten auf eine stärkere Verbackung der einzelnen Körner hin als **nach den Umbaumaßnahmen**. Die Ursachen für die unterschiedlichen Härtegrade der Beläge sind:

- Die Reduktion der Wärmetauscherflächen durch eine Verbreiterung der Gassenweite der Wärmetauscherrohre von 120mm auf 240mm im kritischen Wärmetauscherpaket führte dazu, dass heiße klebrige Anhydritpartikel ( $\text{CaSO}_4$ ) aus dem Verbrennungsraum nicht in kritischen Mengen auf die Wärmetauscherflächen auftreffen und dort voluminöse Beläge bilden können.
- Die niedrigere Temperatur und damit die geringere Haftungsfähigkeit der ankommenden Anhydritpartikel ( $\text{CaSO}_4$ ) an die Wärmetauscher **nach den Maßnahmen** durch den Einsatz der Wasserschlauchbläser im ersten und zweiten Kesselzug (Rauchgastemperatur  $< 550^\circ\text{C}$ ).
- Ein höherer Schmelzphasenanteil in den Belägen, der sich aufgrund des höheren Temperaturniveaus in den Belägen **vor den Umbaumaßnahmen** eingestellt hat. Neben dem vergleichsweise hohen Anteil an geschmolzenem Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) kam es durch die erhöhten Temperaturen **vor den Umbaumaßnahmen** über einen längeren Zeitraum innerhalb der Beläge zusätzlich zur einer erhöhten Bildung von natrium- und kaliumreichen Schmelzphasen unter dem Einfluss von lokalen Eutektika, was zu einer zusätzlichen Verhärtung der Beläge führte. Deutlich werden diese Effekte auch bei der Untersuchung des Schmelzverhaltens, in denen Sinterbereiche bei  $499^\circ\text{C}$  für die entsprechenden Beläge festgestellt wurden. Das höhere Temperaturniveau der Beläge **vor den Umbaumaßnahmen** geht in erster Linie auf die geringere Abkühlung der Rauchgase durch die Ausbildung von voluminösen Belägen infolge des engen Rohrquerschnittes und der dadurch bedingten lokal erhöhten Temperaturen, wie sie insbesondere zur Ende der Reisezeit auftreten, zurück.

Die **Belagsprofile vor und nach den Umbaumaßnahmen** verdeutlichen die unterschiedliche mineralogisch-stratigraphische Ausbildung der Beläge im MK 4 und zeigen, dass **nach den technischen Maßnahmen** nur noch kritische anstelle von sehr kritischen Belägen im Eintrittsbereich der heißen Rauchgase im Abhitzeessel ausgebildet werden, wobei der Bereich, in dem die kritischen Beläge auftreten, deutlich verringert wurde. Außerdem werden im MK 4 ab dem dritten Wärmetauscherpaket nur noch akzeptable und unbedenkliche Beläge angetroffen (Abb. 260).

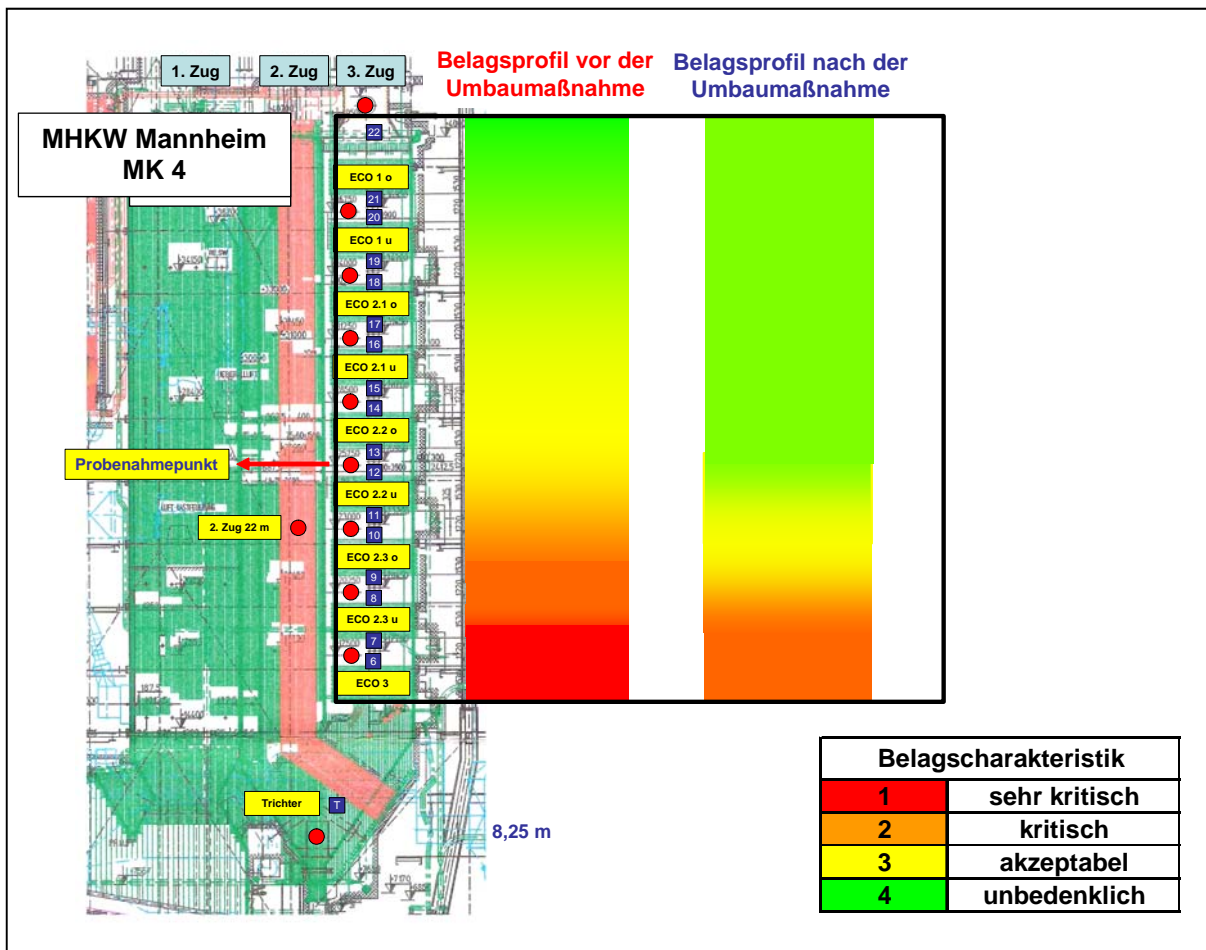


Abb. 260 Belagsprofil vor und nach den Umbaumaßnahmen: MHKW Mannheim, MK 4

### 13.1.4 Ergebnis der durchgeführten Maßnahmen im Hinblick auf die Steigerung der Energieeffizienz und der CO<sub>2</sub>-Einsparung

Der 1996 in Betrieb genommene MK 4 erforderte im Lieferzustand alle 3 Monate eine Kesselreinigung. Zu Beginn wurden pro Jahr eine kleine und eine große Revision durchgeführt, d.h. neben den wartungsbedingten Stillständen waren zwei zusätzliche Reinigungsstillstände notwendig. Durch die Umbaumaßnahmen wurde jetzt ein Zustand erreicht, in dem in einem Zyklus von drei Jahren nur noch zwei Inspektions- und zwei Revisionsstillstände durchgeführt werden. Neben den zu Beginn der jeweiligen Wartungsstillständen durchgeführten Reinigungen sind keine weiteren Reinigungsstillstände notwendig. Das heißt, pro Jahr können zwei Reinigungsstillstände eingespart werden (Abb. 261).

Im Vergleich zu dem Ist-Zustand vor den Umbaumaßnahmen wurde eine Reduktion der Stillstandszeiten von ca. 27% und eine Reduktion des Reinigungsaufwandes ebenfalls von ca. 27% erreicht. Energetisch gesehen wird die Verbrennung von 48.000 Nm<sup>3</sup>/a Erdgas ohne thermische Nutzung eingespart.

Durch die vermiedenen Reinigungsstillstände werden im MK 4 an CO<sub>2</sub> ca. 42.000 m<sup>3</sup>/a weniger freigesetzt. Weiterhin wird in den drei Tagen des zusätzlichen Betriebes (vermiedene Stillstandszeit je Reinigung) Abfall anstelle von fossilen Energien zur Energieerzeugung genutzt. Da Abfall ca. 50% biogenen Anteil enthält wird dadurch nochmals die CO<sub>2</sub>-Emission herabgesetzt. In dieser Zeit werden bei Vollverstromung des Dampfes ca. 1.332 MWh Strom erzeugt.

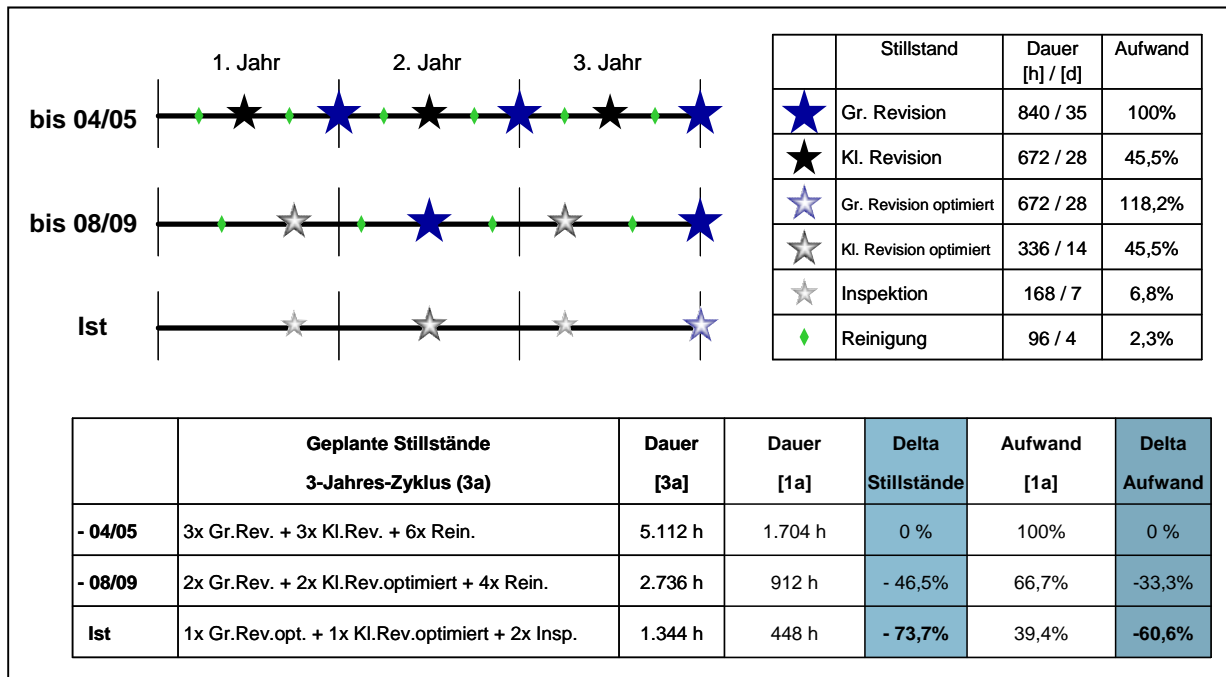


Abb. 261 Steigerung der Verfügbarkeit und Kostensenkung durch Verlängerung der Reisezeiten: MHKW Mannheim, MK 4

### 13.2 Umgesetzte Maßnahmen zur Belagsreduzierung im Müllkessel 6

Im November 2009 wurde der Müllkessel 6 (MK 6) in Betrieb genommen. Zur weiteren Steigerung der Wirtschaftlichkeit sollen nur noch alle zwei Jahre eine Revision mit einer dazwischen liegenden Inspektion durchgeführt werden. Dies erfordert eine Reisezeit ohne Reinigung von einem Jahr, d.h. die erforderliche Reisezeit zwischen den Reinigungen wurde gegenüber dem MK 4 nochmals um ein Drittel erhöht. Zur Reduktion der Belagsbildung wurden am MK 6 folgende Maßnahmen durchgeführt, wobei die Erkenntnisse des Forschungsvorhabens berücksichtigt wurden (Abb. 262):

- Geringe Strömungsgeschwindigkeiten ( $\leq 5\text{m/s}$ ) von der Brennkammer bis vor ECO zur Reduktion der Impaktierungsenergie von klebrigen Partikeln auf die Heizflächen
- Verringerung des Staubastrages aus der Brennkammer durch geringen Sauerstoffüberschuss und damit verbundenen minimierten Primärluftmengen
- Minderung des Staubastrages aus der Brennkammer durch kleineren Düsen effekt aufgrund der geringeren Einschnürung der Feuerraumdüse
- Ausreichende Verweilzeit (ca. 25s) der Rauchgase bis zu den ersten Konvektionsheizflächen (3 große Leerzüge) zur ausreichenden Reaktionszeit der Sulfatierung von Chloriden und Abkühlungszeit von Feststoffpartikeln
- Optimale Ausnutzung der freien Kesselquerschnitte durch Strömungsoptimierungen mittels CFD um Geschwindigkeitsspitzen (hohe Impaktierungsenergie von Partikeln) und Rezirkulationen (Ablagerungen in Strömungstotgebieten) zu vermeiden
- Verschmutzungsoptimierte Konvektionsheizflächenschaltung und -gestaltung (Temperatur vor der ersten Konvektionsheizfläche  $< 650^\circ\text{C}$ , große Rohrteilung bis Rauchgas-Temperaturen  $< 500^\circ\text{C}$ , Schutzverdampfer als Kältefallen und „Schmutzfänger“ vor den ersten zwei Konvektionsheizfläche)
- Einbau effektiver Heizflächenreinigungssysteme (Wasserschlauchbläser für 1. und 2. Zug, Klopferabreinigung 3. und Horizontalzug)

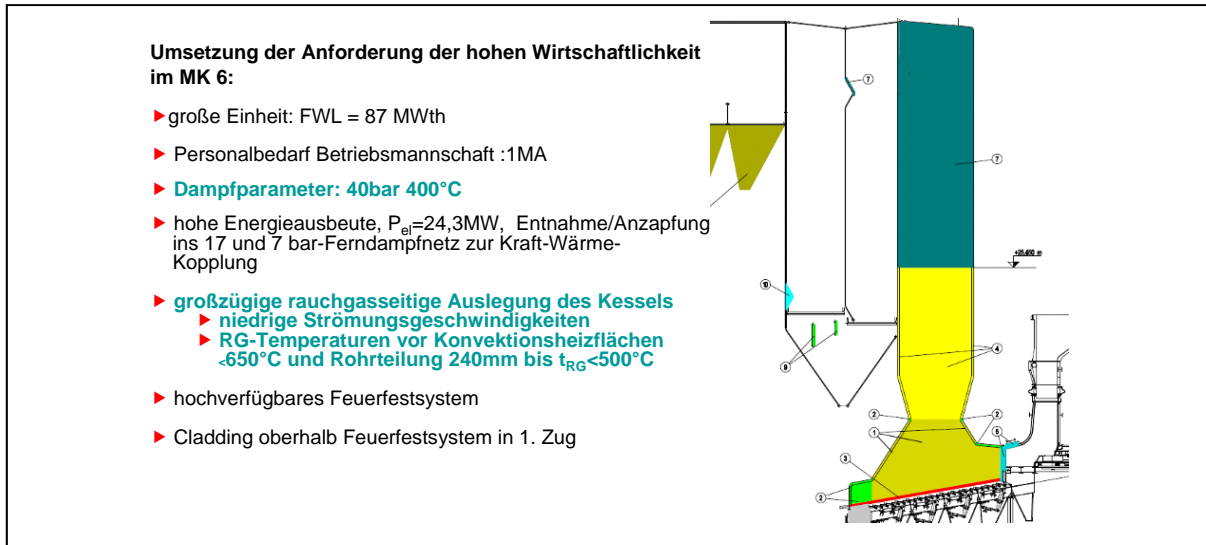


Abb. 262 Hohe Wirtschaftlichkeit durch vorausschauendes Konzept: MHKW Mannheim, MK 6

## 14. Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Die systematischen mineralogischen und chemischen Untersuchungen wurden zunächst an Belägen aus 4 Abhitzekesteln (MK 2, MK 4, MK 5, MK 6) mit unterschiedlicher Kesselgeometrie und verschiedenen Temperaturniveaus des MHKW Mannheim durchgeführt. Auf der Basis der Untersuchungsergebnisse wurden mineralogisch-chemische Stabilitätsbereiche und Temperaturprofile relevanter Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen in den Belägen ermittelt. Außerdem wurden die Untersuchungsergebnisse als Grundlage für eine verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahme im MK 4 des MHKW Mannheim herangezogen, deren Wirksamkeit durch entsprechende Belagsanalysen untersucht wurde. Die Allgemeingültigkeit der Untersuchungsergebnisse wurde anschließend durch die Beprobung und Charakterisierung von Belägen aus Abhitzekesteln weiterer Heizkraftwerke (1 MHKW, 3 BMHKW, 1 EBS-Heizkraftwerk) überprüft. Abschließend wurde ein Bewertungsschema erstellt, das die temperaturabhängigen Stabilitätsbereiche der kritischen und unkritischen Mineralphasen mit den jeweiligen verfahrenstechnischen Randbedingungen eines Heizkraftwerkes korreliert und mit dessen Hilfe spezifische Maßnahmen zur Vermeidung von kritischen Belägen entwickelt werden können, damit die Wärmeübertragung auf die Wärmetauscherflächen in Abhitzekesteln von Heizkraftwerken optimiert und somit die Energieeffizienz der Anlagen erhöht werden kann.

### 14.1 Beläge aus dem Müllheizkraftwerk Mannheim und der TREA Leuna

Die **mineralogische Phasenanalyse** zeigt, dass die verschiedenen Beläge in **MHKW** hauptsächlich aus Mineralphasen aus der Gruppe der Sulfate bestehen. Daneben treten Silikate, Oxide, Chloride sowie untergeordnet Carbonate und Phosphate auf. Die jeweiligen Anteile der Mineralphasen ändern sich jedoch entlang der Rauchgasrichtung in Abhängigkeit von der jeweiligen verfahrenstechnischen Auslegung der Kessel sehr deutlich.

Zu Beginn des Rauchgasweges bestehen die Beläge im MK 2 und MK 4 des MHKW Mannheim zu einem großen Teil aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), der im Rauchgas überwiegend als Partikel mitgeführt und zusammen mit den Chloriden und den Relikten aus der Ofenschlacke, wie Silikate, Oxide und Phosphate mit dem Rauchgas an die Rohroberflächen angelagert wird und dort zu Beginn des Rauchgasweges Wechten und Beläge im Zentimeter- bis Dezimeterbereich bildet. Im Eingangsbereich des MK 5 und MK 6 des MHKW Mannheim und der TREA Leuna sind die Beläge deutlich weniger voluminös ausgebildet und der Anhydritanteil ( $\text{CaSO}_4$ ) im Mineralbestand ist dementsprechend geringer.

Das Volumen der Wechten und Beläge wird entscheidend von der Bauart des Kessels (Vertikal- oder Horizontalzugkessel) und der jeweiligen Konstruktion und Anordnung der Wärmetauscher, insbesondere der Gassenbreite zwischen den Rohren, sowie der Temperatur der Rauchgase am Bildungsort bestimmt. Bei einem hohen Temperaturniveau am Eintritt der Rauchgase vom Verbrennungsraum in den Abhitzekeessel sind die Partikel im Rauchgas noch sehr heiß und teilweise „teigig“ ausgebildet, auch das Calciumsulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), das maßgeblich die voluminösen Beläge aufbaut. Dies erleichtert ein Anbacken auf den Rohrsystemen und führt zu einem beschleunigten Wechtenwachstum, das insbesondere in den Vertikalzugkesteln (MK 2, MK 4) zum Ausdruck kommt, während in den Horizontalzugkesteln (MK 5, MK 6, TREA Leuna) eine deutlich geringere Belagsmächtigkeit an den Wärmetauschern im Eintrittsbereich der Kessel festgestellt wird. Somit spielt die Kesselgeometrie sowie die Gestaltung der Wärmetauscher eine entscheidende Rolle, insbesondere im Eintrittsbereich des Kessels, in dem die heißen Rauchgaspartikel zum ersten Mal auf die Wärmetauscher auftreffen. Hier zeigen die untersuchten Horizontalzugkessel, die einen größeren Kesselquerschnitt aufweisen, deutliche Vorteile gegenüber den betrachteten Vertikalzugkesteln mit kleineren Querschnitten.

Untersuchungen der Ofenschlacken und **Rauchgasbeprobungen** zeigen, dass Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), der im Wesentlichen die großen Wechten und Beläge aufbaut, bereits im Gutbett entsteht und als Partikel ausgetragen wird. Außerdem kann Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) in geringerem Umfang auch in der heißen Gasphase im Verbrennungsraum oder im Verlauf des Rauchgasweges durch die Reaktion von CaO mit den Schwefeloxiden im Rauchgas entstehen. Weitere Minerale in den festen Rauchgaspartikeln sind verschiedene Silikate und Oxide sowie die Chloride Halit ( $\text{NaCl}$ ) und Sylvin ( $\text{KCl}$ ).

Im weiteren Verlauf des Rauchgasweges wird weniger Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) mit den Rauchgasen transportiert, da sich der größte Teil an den ersten im Rauchgasstrom hängenden Wärmetauschern im vorderen Kesselbereich abgelagert hat. Dies führt zu entsprechend weniger Anlagerungen von Partikeln an den Rohren der nachfolgenden Wärmetauscher, sodass dort lediglich eine Belagsmächtigkeit im Zentimeter- bis Millimeterbereich erreicht wird. In den Belägen dominieren nun diejenigen Sulfatphasen, die direkt am Rohr aus dem Rauchgas entsprechend dem jeweiligen Temperaturprofil der einzelnen Phasen entstehen. Hier treten in erster Linie Palmierit  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Aphthitalit  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ , Glauberit  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  auf. Tendenziell ändert sich die mineralogische Zusammensetzung der Sulfatphasen in den Belägen entlang des Rauchgasweges von calciumreichen zu kalium-natriumreichen Sulfatphasen.

Am Ende des Rauchgasweges, im kühlestem Bereich des Kessels, kommt es infolge verstärkter Kondensationsreaktionen zu einer Anreicherung von Chloriden in den Belägen, die hier als sehr dünne Schichten im Millimeterbereich auftreten oder staubförmig vorliegen.

Neben der direkten Beprobung der Rauchgaspartikel, liefern auch Beprobungen von lockeren **Stäuben** Informationen über die Partikel, die im Rauchgas mitgeführt werden. Aufgrund der Rauchgasführung können schwerkraftbedingt lockere Stäube im Bereich der Einstiegsrücken angereichert werden. Weitere Stäube treten im Bereich der Trichter auf. Die Stäube bestehen zu einem großen Teil aus Relikten der Ofenschlacke, die aus dem Gutbett mit dem Rauchgas ausgetrieben werden, wie z.B. das Silikat Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), das Oxid Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), das Phosphat Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  und das Carbonat Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ). Daneben treten in wechselnden Mengenverhältnissen Chloride ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) und als Hauptphase das Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) auf.

Zusammenfassend zeigen die **chemischen Untersuchungen** der Beläge aus Müllheizkraftwerken, dass das Auftreten und der Verlauf der Hauptelemente Natrium, Calcium, Chlor und Schwefel in den Belägen sehr gut mit den mineralogischen Untersuchungsergebnissen korreliert werden können. Dies geht auf das entsprechende Auftreten der verschiedenen Sulfate und Chloride, die aus den o.g. Elementen aufgebaut sind, zurück. Eisen liegt lediglich in sehr geringen Mengen in den Belagsproben vor, zeigt jedoch eine Anreicherung in den Belägen auf den Wärmetauschern zu Beginn des Rauchgasweges. Diese Eisenanreicherung in den Belägen geht größtenteils auf probenahmebedingte Anhaftungen der korrosiven Schutzschicht auf den Belägen oder auf korrosive Rohrbereiche zurück. Der Verlauf von Blei und Zink kann teilweise mit dem Verlauf von Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ) korreliert werden, während z.B. die Elemente Chrom, Nickel und Kupfer nur in sehr geringen Mengen und häufig homogen in den Belägen verteilt auftreten. Korrelationen zu belagsbildenden Mineralphasen konnten für diese drei Elemente nicht hergestellt werden.

## 14.2 Beläge aus Biomasseheizkraftwerken

Die beprobten Müllkessel des BMKW Mannheim sowie eines weiteren Biomasseheizkraftwerkes zeigen einen vergleichbaren verfahrenstechnischen Aufbau, während die Verfahrenstechnik des Biomasse- und Holzkraftwerkes hierzu deutliche Unterschiede aufzeigt, die sich in den auftretenden Belägen äußern.

Die Beläge der beiden Biomasseheizkraftwerke bestehen in wechselnden Mengenverhältnissen aus Mineralphasen der Gruppen der Sulfate, Chloride, Phosphate, Oxide, Silikate und Carbonate und die mineralogische Phasenzusammensetzung ändert sich entlang der Rauchgasrichtung sehr deutlich.

Zu Beginn des Rauchgasweges treten im Bereich der unteren Wärmetauscherpakete voluminöse Wechten und Beläge im Dezimeterbereich auf, die in größeren Mengen  $K_2Ca_2(SO_4)_2$  sowie im BMKW Mannheim zusätzlich Anhydrit ( $CaSO_4$ ) aufweisen, wobei im Verlauf des weiteren Rauchgasweges verstärkt geschichtete kalium- und natriumreichere Sulfate ( $KNaSO_4$ ,  $Ca(Na,K)_2(SO_4)_2$ ,  $K_2Pb(SO_4)_2$ ) im Zentimeter- bis Millimeterbereich angetroffen werden. Am Kesselende liegen dann staubförmigen Beläge vor, die aus Sulfaten, Silikaten, Oxiden und Chloriden zusammengesetzt sind.

Auch die Beläge des Bio- und Holzkraftwerkes bauen sich aus Mineralphasen aus den Gruppen der Sulfate, Chloride, Phosphate, Oxide, Silikate und Carbonate auf, wobei sich jedoch das Mineralspektrum entlang des Rauchgasweges nur geringfügig ändert, während die einzelnen Mineralphasen in den Belägen in deutlich unterschiedlichen Mengenverhältnissen auftreten.

Im vorderen Kesselbereich herrschen sehr hohe Rauchgastemperaturen ( $965^\circ C$  bis  $935^\circ C$ ) und es entstehen sehr harte Beläge im Dezimeter- bis Zentimeterbereich, die im Wesentlichen aus dem Oxid Quarz ( $SiO_2$ ) sowie aus weiteren Silikaten und Oxiden aufgebaut sind. In diesem Bereich sind die einzelnen Partikel der Beläge innig verwachsen bzw. verschmolzen. Sulfate und Chloride treten hier nur untergeordnet auf. Die Oxide und Silikate werden als feste Partikel aus dem Gutbett mit in den Rauchgasstrom eingebracht, treffen auf die Wärmetauscher und bauen im vorderen Kesselbereich die Beläge vorwiegend durch mechanische Ablagerungen auf. Die Belagshärte geht im Wesentlichen auf lokale Aufschmelzungen der Oxide und Silikate zurück, die zu einer oxidisch-silikatischen Bindung der einzelnen Rauchgasbestandteile führen.

Im weiteren Verlauf des Rauchgasweges nimmt der Anteil an Sulfaten (Anhydrit  $CaSO_4$ ,  $KNaSO_4$ ,  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ , Aphtitalit  $K_3Na(SO_4)_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Ca(Na,K)_2(SO_4)_2$ , Palmierit  $K_2Pb(SO_4)_2$ , Glauberit  $Na_2Ca(SO_4)_2$ ) zu. Zu Beginn des Rauchgasweges dominieren die Calciumsulfate, während am Kesselende bevorzugt kalium- und natriumreichere Sulfate die Beläge aufbauen. Chloride treten in allen untersuchten Belägen auf, wobei eine leichte Anreicherung in den kälteren Kesselbereichen beobachtet wird.

Die unterschiedliche Bindungsform der Partikel resultiert in der unterschiedlichen Härte und dem makroskopischen Erscheinungsbild der Beläge. Die oxidisch-silikatischen Beläge sind massiv aufgebaut und sehr hart, die sulfatisch gebundenen Beläge sind dagegen geschichtet und deutlich weniger hart ausgebildet.

Die Beläge aus den beiden Biomasseheizkraftwerken zeigen somit ein vergleichbares Mineralspektrum wie die Beläge aus den Müllheizkraftwerken, allerdings sind insbesondere zu Beginn des Rauchgasweges die  $K_2Ca_2(SO_4)_2$ -Anteile in den voluminösen Wechten und Belägen der BM(H)KW höher, was zu deutlich härteren Belägen führt und auf den kaliumreicheren Brennstoff zurückgeht.

Die Beläge aus dem Bio- und Holzkraftwerk unterscheiden sich dagegen sehr deutlich von den Belägen aus den BM(H)KW, wobei der hohe Anteil an Oxiden (Quarz,  $SiO_2$ ) und Silikaten in den Belägen des Bio- und Holzkraftwerkes auf den Verbrennungsinput (Anhaftungen von Bodenpartikeln, Fensterglas) zurückgeführt werden kann.

### 14.3 Beläge aus einem EBS-Heizkraftwerk

Als Brennstoff werden ca. 75% EBS und ca. 20% bis 30% Steinkohle eingesetzt. Der EBS setzt sich zum größten Teil aus Produktionsresten aus der Papiererzeugung zusammen. Die Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk sind meist kompakt aufgebaut oder setzen sich aus wenigen Schichten im Dezimeter- bis Zentimeterbereich zusammen. Die Beläge aus dem EBS-Heizkraftwerk bestehen aus Mineralphasen aus den Gruppen der Sulfate, Chloride, Silikate, Phosphate, Oxide und Carbonate und treten entlang des Rauchgasweges in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auf.

Der Mineralbestand der Beläge wird im Wesentlichen von der Sulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bestimmt, die bereits im Wirbelbett oder zu Beginn des Rauchgasweges in der Gasphase gebildet wird. Die heißen Partikel werden mit den Rauchgasen an die Wärmetauscherflächen angeweht und bauen dort die Beläge durch Ablagerung auf. Zusammen mit den heißen teigigen Anhydritpartikeln treffen auch Phosphate aus den Rauchgasen auf die Wärmetauscher auf und werden in die entstehenden Beläge mit eingebaut. Sowohl Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) als auch das Phosphat Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) treten über den gesamten Temperaturbereich des Kessels auf und stellen somit bei diesen Temperaturverhältnissen in den Belägen stabile Mineralphasen dar. Chloride werden in allen untersuchten Belägen angetroffen, wobei eine Anreicherung in den kälteren Kesselbereichen zu erkennen ist.

### 14.4 Vergleich der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge aus den verschiedenen Kraftwerken

Im Hinblick auf die **Belagsgenese** können die Untersuchungsergebnisse an den Belägen aus den vier Kesseln des MHKW Mannheim sowie der TREA Leuna wie folgt interpretiert werden (Abb. 263):

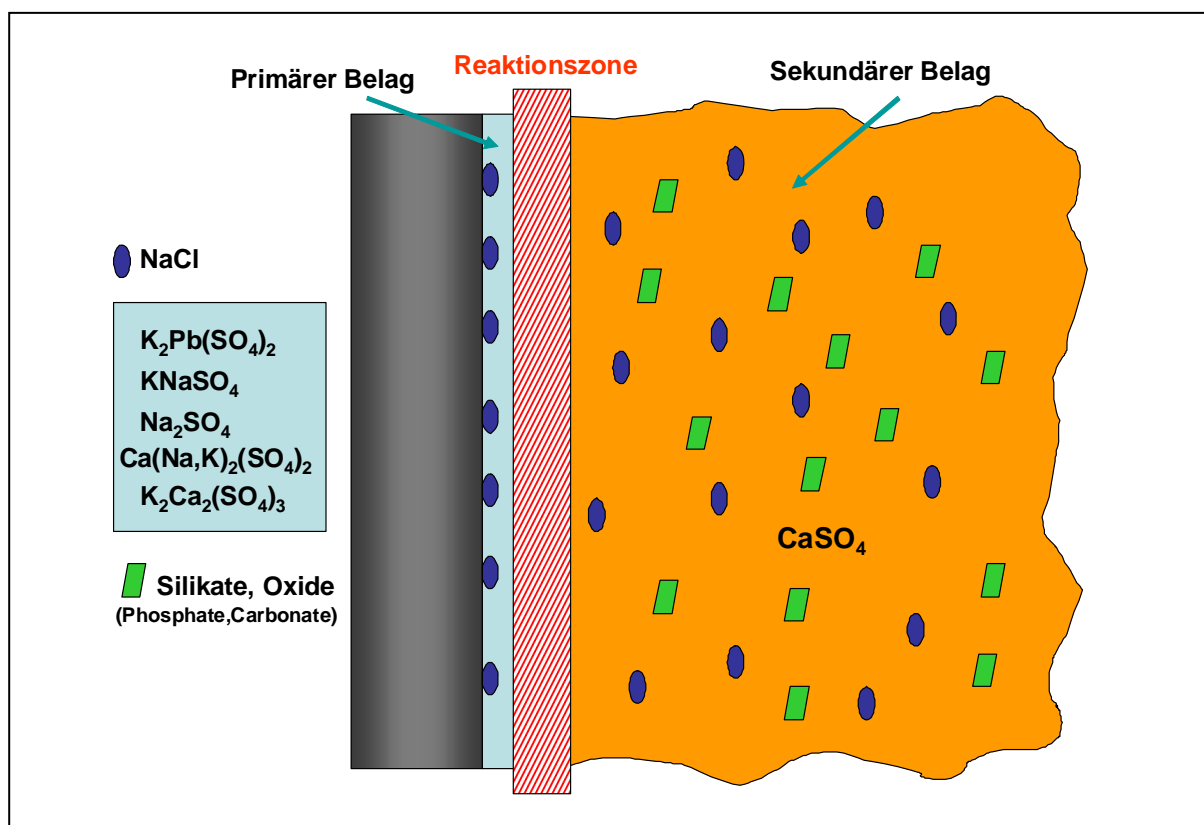


Abb. 263 Schematische Darstellung der Belagsbildung auf den Wärmetauschern im Bereich des Rauchgaseintritts in Müllheizkraftwerken



Zu Beginn der Belagsbildung entsteht direkt am Rohr entsprechend dem jeweiligen Temperaturprofil im Abhitzekegel durch mineralogisch-chemische Reaktionen ein dünner Belag, der aus den Mineralphasen Palmierit  $K_2Pb(SO_4)_2$ ,  $KNaSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ , Aphanit  $K_3Na(SO_4)_2$ ,  $Ca(Na,K)_2(SO_4)_2$  und Glauberit  $Na_2Ca(SO_4)_2$  aufgebaut ist (primärer Belag). Die Zusammensetzung des primären Belages kann sich im Laufe der Rauchgasrichtung ändern, wobei am Kesselende häufig Anreicherungen von  $KNaSO_4$  und Chloriden auftreten können. Partiiell werden insbesondere im Eintrittsbereich der Rauchgase in den Kessel Abrasionserscheinungen durch das Auftreffen partikulärer Rauchgasbestandteile im primären Belag auf den Rohren festgestellt. Besonders auffällig sind die Abrasionserscheinungen in den Belägen auf der Anströmseite der Rohre, während auf der Abströmseite der primäre Belag mächtiger und homogener ausgebildet ist.

Mit den Rauchgasen treffen feste oder je nach Temperaturniveau teigige Anhydritpartikel ( $CaSO_4$ ) und Chloride und Relikte aus der Ofenschlacke, die als feste Partikel mit dem Rauchgas transportiert werden, wie Silikate (Gehlenit,  $Ca_2Al_2SiO_7$ ), Oxide (Quarz,  $SiO_2$ ), Phosphate (Apatit,  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ) und Carbonate (Calcit,  $CaCO_3$ ) auf die Rohroberfläche bzw. auf den sich bildenden primären Belag auf und bilden dort den sekundären Belag, der im Bereich der vorderen Wärmetauscherflächen sehr voluminös ausgebildet ist und in Rauchgasrichtung sehr deutlich abnimmt. Durch die abrasive Wirkung der auftreffenden Partikel kann der primäre Belag insbesondere an den Anströmseiten partiell wieder abgetragen werden.

Die Anhydritpartikel und die Stäube, die mit den Rauchgasen mitgeführt werden, stellen somit das „Ausgangsgemisch“ für die „mechanische“ Bildung (Ablagerung) der Beläge und Wechten im vorderen Kesselbereich dar. Somit werden die Beläge an den Oberflächen der Wärmetauscher sowohl mechanisch durch Anhydrit- und Staubanlagerungen als auch durch Kondensationsreaktionen von Sulfaten und Chloriden in situ an den Oberflächen der Rohrsysteme gebildet.

Neben den mechanischen Anhaftungen und Kondensationsreaktionen von Sulfaten und Chloriden an den kühlen Rohroberflächen werden in den Belägen auch Mineralneubildungen und Mineralumbildungen festgestellt, wie z.B. die Reaktionen zwischen den Chloriden  $NaCl$  und  $KCl$  und dem Sulfat Anhydrit ( $CaSO_4$ ), die insbesondere bei einer fortschreitenden Belagsmächtigkeit eine größere Rolle spielen. Ursache hierfür ist eine Änderung des Temperaturniveaus in den während der Reisezeit immer weiter anwachsenden Belägen, die sich mit fortschreitender Reisezeit sehr stark erhitzen und so temperaturabhängige Mineralumbildungen und Mineralneubildungen auslösen.

Außerdem kann es, insbesondere in der Kontaktzone zwischen dem primären und sekundären Belag, zu Mineralumbildungen und Mineralneubildungen kommen. Möglicherweise spielt hier auch die Ausbildung von lokalen Eutektika eine fördernde Rolle, wobei hier die im Belag eingebauten chloridischen Bestandteile von Bedeutung sein können. Außerdem wirken silikatische und oxidische Partikel, die insbesondere in die Anhydritmatrix ( $CaSO_4$ ) der größeren Wechten festgestellt werden, auf den Belag verfestigend oder fungieren als Kondensationskeime.

Auf der Basis der mineralogischen Untersuchungsergebnisse an Belägen aus den verschiedenen Müllkesseln wurden **Stabilitätsbereiche und Temperaturprofile von relevanten Mineralphasen** und Mineralvergesellschaftungen erarbeitet (Abb. 264).

Hierbei werden die in den jeweiligen Abhitzekegeln auftretenden Mineralphasen den vorherrschenden Rauchgastemperaturen unabhängig von der jeweiligen Verfahrenstechnik zugeordnet. Die Verhältnisse bilden das Temperaturprofil der auftretenden Mineralphasen von ca.  $700^\circ C$  (Kesseleintritt) bis ca.  $240^\circ C$  (Bereich der Economizer) ab. Dabei wird folgender Bildungsmechanismus festgestellt:

- Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) stellt die Hauptphase der Beläge zu Beginn des Rauchgasweges dar, baut die großen Wechten auf und ist über das gesamt betrachtete Temperaturpektrum stabil. Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) wird jedoch nicht durch Kondensationsreaktionen an den Rohren gebildet, sondern mit den Rauchgasen an den Rohren angelagert. Die Anreicherungen bei verschiedenen Rauchgastemperaturen entsprechen den Temperaturen bei Rauchgaseintritt in den vorderen Bereichen der Kesselzüge. Sehr hohe Anhydritgehalte ( $\text{CaSO}_4$ ) treten im Temperaturbereich zwischen ca.  $700^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  auf.
- Entsprechend den jeweiligen Bildungsbedingungen entstehen direkt am Rohr die Sulfate  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ .
- Bei höheren Rauchgastemperaturen (ca.  $700^\circ\text{C}$  bis  $350^\circ\text{C}$ ) bilden sich bevorzugt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  in den Belägen aus, wobei makroskopisch festgestellt wird, dass die Belagshärte voluminöser Beläge und Wechten sehr deutlich mit erhöhten  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ -Gehalten verbunden ist.
- Erhöhte  $\text{KNaSO}_4$ -Gehalte treten in den Belägen ab ca.  $500^\circ\text{C}$  und tiefer auf und stellen hier häufig den Hauptbestandteil der Beläge dar.
- Im Temperaturbereich zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $470^\circ\text{C}$  treten zunehmend  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  auf, während die Gehalte an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  zunehmend im Mineralbestand zurückgehen. Gleichzeitig nehmen die Mächtigkeit und die Härte der Beläge in Rauchgasrichtung deutlich ab.
- Chloride treten über den gesamten Temperaturbereich auf, werden jedoch in den voluminösen anhydritreichen Wechten und voluminösen Belägen zu Beginn des Rauchgasweges sowie ab ca.  $340^\circ\text{C}$  infolge verstärkter Kondensationsreaktionen auf den Wärmetauscherflächen am Ende des Rauchgasweges in den Belägen deutlich angereichert.

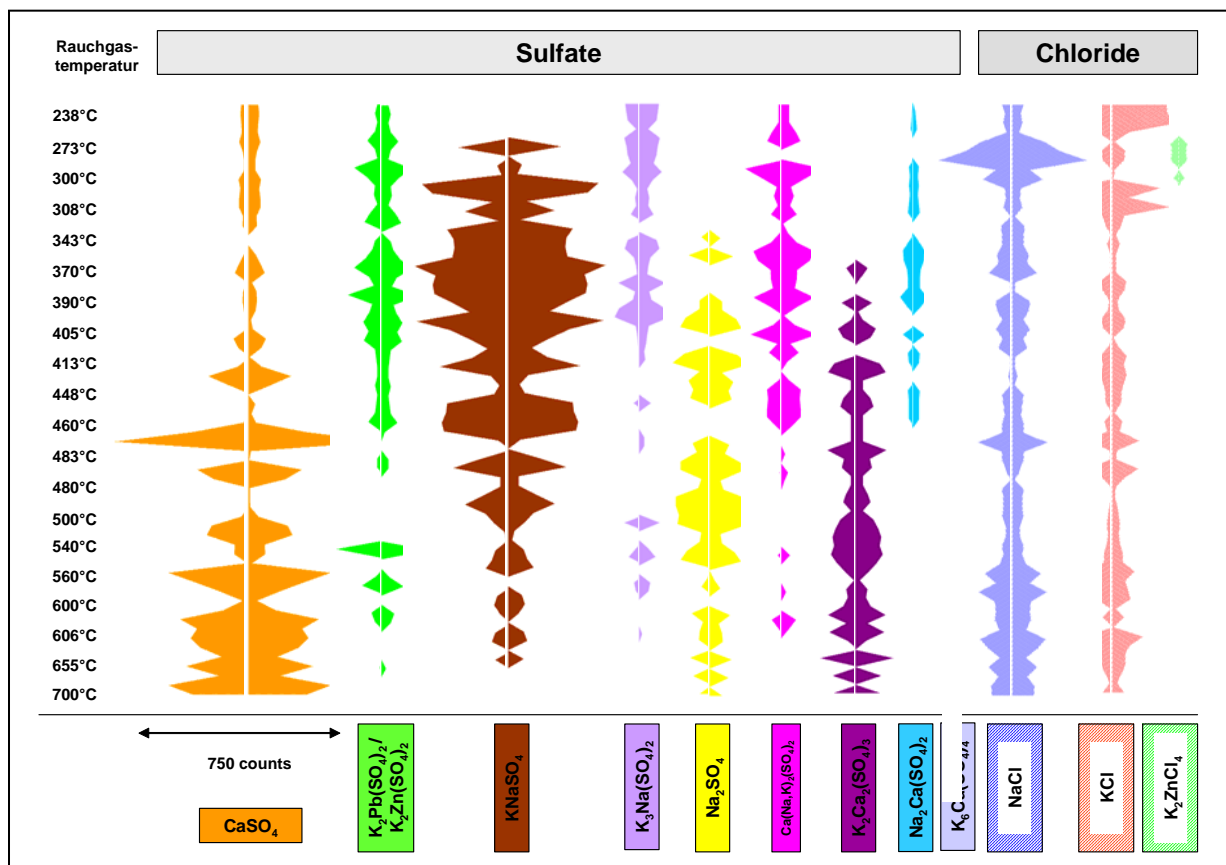


Abb. 264 Mineralogisches Temperaturprofil von Mineralphasen in MHKW

Ein Vergleich der mineralogischen Durchschnittszusammensetzung von voluminösen Belägen aus dem Eintrittsbereich der Rauchgase in den Abhitzekegel eines Müllheizkraftwerkes, eines EBS-Heizkraftwerkes und eines Bio- und Holzkraftwerkes geht aus Abb. 265 hervor.

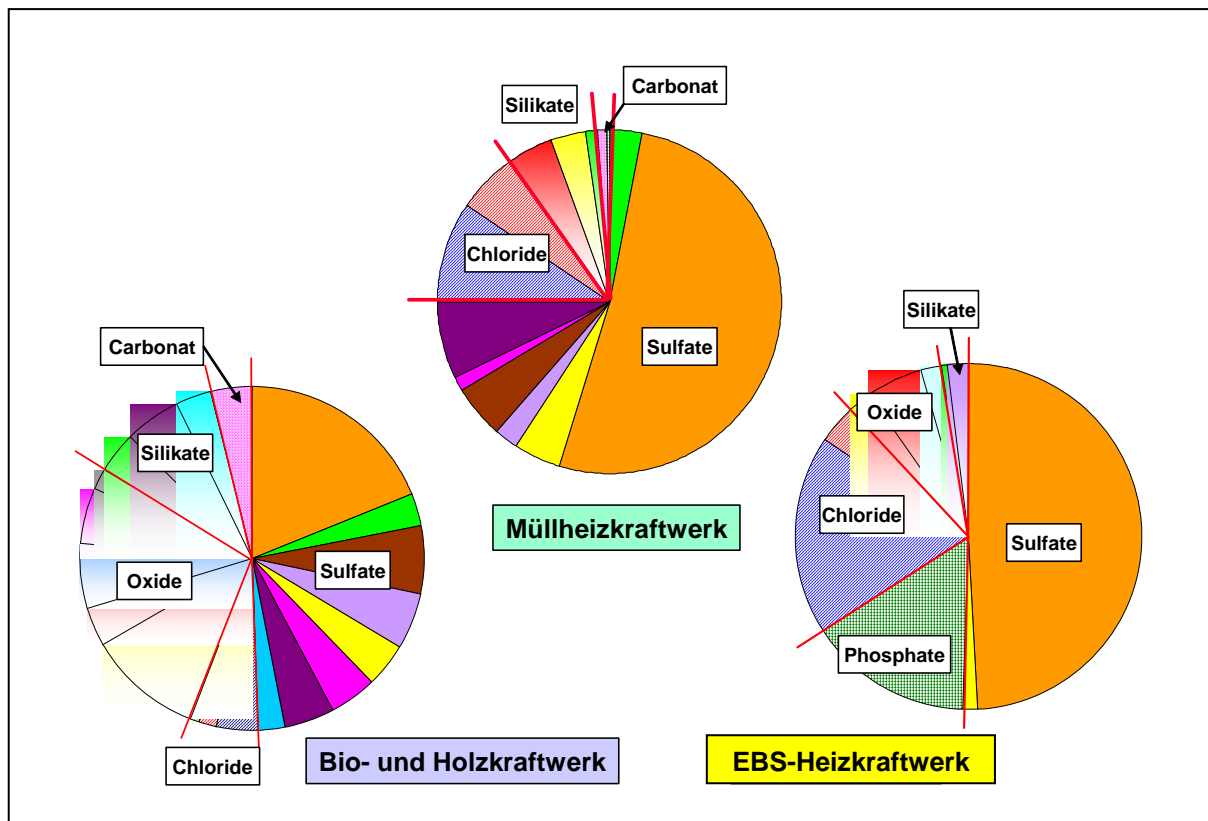


Abb. 265 Vergleichende mineralogische Phasenzusammensetzung der Beläge aus einem Müllheizkraftwerk, dem EBS-Heizkraftwerk und dem Bio- und Holzkraftwerk

Die Beläge aus dem Müllheizkraftwerk weisen die höchsten Sulfatanteile (ca. 70% bis 80%) auf, die in den Belägen aus dem EBS-Heizkraftwerk und dem Bio- und Holzkraftwerk im Vergleich dazu deutlich geringer sind (ca. 50%). Das Mineralspektrum der Sulfate ist in den Belägen des MHKW und des Bio- und Holzkraftwerkes vergleichbar und setzt sich aus einer Vielzahl unterschiedlichster Calcium- Natrium- und Kaliumsulfaten zusammen, während in den Belägen des EBS-Heizkraftwerkes im Wesentlichen als Sulfatphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) analysiert werden konnte.

Der Anteil an Chloridphasen liegt bei den Belägen des Bio- und Holzkraftwerkes im Bereich von einigen Prozent, steigt in den Belägen der MHKW vergleichsweise an und erreicht in den Belägen des EBS-Heizkraftwerkes mit Werten von ca. 20% den höchsten Gehalt.

Der Silikat- und Oxidanteil ist in den Belägen des MHKW und des EBS-Heizkraftwerkes vergleichbar (10 bis 20%), während die Beläge des Bio- und Holzkraftwerkes bis zu ca. 40% aus Silikaten und Oxiden aus den Relikten des Gutbettes aufgebaut sein können.

Phosphate treten in den Belägen aus den untersuchten MHKW nur in sehr geringem Umfang auf, während sie in den Belägen aus dem untersuchten EBS-Heizkraftwerk einen Anteil von ca. 20% erreichen können. In den Belägen des Bio- und Holzkraftwerkes konnten keine Phosphate festgestellt werden.

Carbonat tritt in einigen Prozent in den Belägen des Bio- und Holzkraftwerkes auf, während in den Belägen des MHKW nur Carbonate im Spurenbereich angetroffen werden. In den Belägen des EBS-Heizkraftwerkes wurde kein Carbonat festgestellt.

Eine **zusammenfassende Betrachtung der mineralogischen Phasenzusammensetzung** verdeutlicht, dass die Beläge grundsätzlich aus folgenden Phasen bestehen:

- Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), der im Wesentlichen bereits im Gutbett oder in den heißen Rauchgasen im Verbrennungsraum durch die Reaktion mit CaO und den Schwefeloxiden des Rauchgases entsteht und temperaturabhängig als heißes oder teigiges Partikel auf die Wärmetauscherflächen auftritt und dort zu Beginn des Rauchgasweges große Wechten und/oder voluminöse Beläge aufbauen kann,
- Natrium- und kaliumreiche Sulfate, die direkt am Rohr entsprechend dem jeweiligen Temperaturprofil entstehen und/oder im Laufe des Belagwachstums aus dem vorhandenen Mineralbestand umgebildet und/oder neu gebildet wurden, wie Palmierit  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ /  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , Aphthitalit  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})_2(\text{SO}_4)_2$  und Glauberit  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ .
- Relikte aus der Ofenschlacke, die als Partikel mit dem Rauchgas an die Wärmetauscherflächen gelangen und dort in den entstehenden Belag mit eingebaut werden, wie Silikate (z.B. Gehlenit,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), Oxide (z.B. Quarz,  $\text{SiO}_2$ ), Phosphat (Apatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) und Carbonat (Calcit,  $\text{CaCO}_3$ ).
- Chloride, wie Halit ( $\text{NaCl}$ ), Sylvin ( $\text{KCl}$ ), die direkt an der Rohroberfläche durch Kondensationsreaktionen gebildet werden oder auch als feste Teilchen aus dem Rauchgas, insbesondere zu Beginn des Rauchgasweges, in voluminöse Beläge und Wechten mit eingebaut und dort an Sulfatisierungsreaktionen während des weiteren Belagwachstums beteiligt sein können sowie
- anlagen- und brennstoffspezifische Phasen, die in die Beläge mit eingebaut werden.

Die Sulfate bilden im Wesentlichen die Matrix der Beläge aus, in die die Relikte aus dem Rauchgas (z.B. Silikate, Oxide) mit eingebaut werden und auf die Belagsbildung verfestigend wirken. Bei höheren Rauchgastemperaturen zu Beginn des Rauchgasweges (ca.  $700^\circ\text{C}$ ) treten i.d.R. harte Beläge auf, wobei sich ein hoher  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ -Anteil zusätzlich erhärtend auf die Belagsbildung auswirkt. Außerdem tragen höhere Phosphatgehalte in den Belägen ebenfalls zu einer verstärkten Belagshärte der Beläge bei. Bei sehr hohen Temperaturen (z.B.  $>900^\circ\text{C}$ ; Eintrittsbereich des Bio- und Holzkraftwerkes) wurden silikatisch-oxidisch gebundene Beläge festgestellt, die äußerst hart ausgebildet waren und daher extrem schwer abzureinigen sind.

## 14.5 Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM) zum Aufbau der Beläge

Zur weiteren Klärung des Aufbaues und der Entstehung der Beläge wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von ausgewählten Belagsproben aus den MHKW mit unterschiedlicher makroskopischer Ausbildung angefertigt und mit den röntgenographisch ermittelten Analysen vergleichend bewertet (Abb. 266).

Die SEM-Analysen von voluminösen Belägen aus dem Eintrittsbereich der Rauchgase in den Abhitzekeessel bestätigen die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalysen. Die Beläge bestehen in diesem Bereich in erster Linie aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), daneben treten untergeordnet Chloride ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) sowie Feinanteile der Ofenschlacke (Silikate, Oxide, Carbonat) auf.

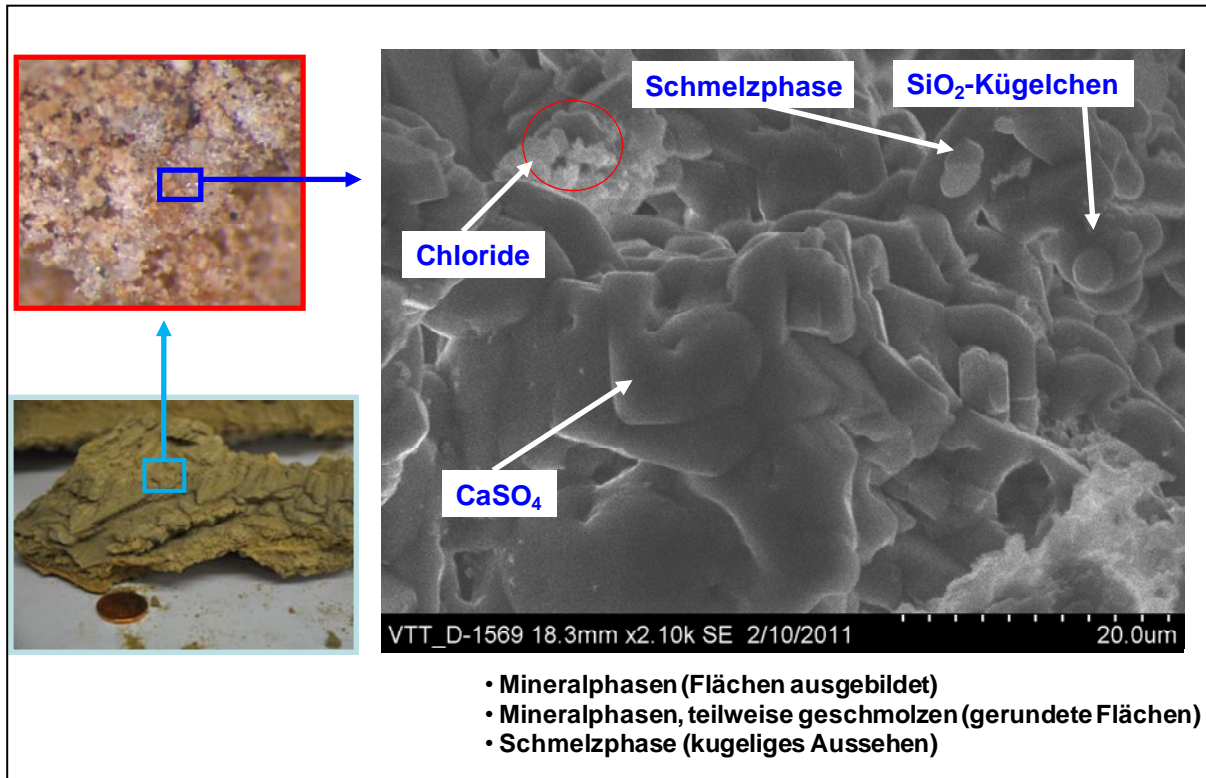


Abb. 266 SEM-Aufnahme eines voluminösen Belages aus dem Eintrittsbereich des Abhitzekeessels

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen des zentralen Teiles der voluminösen Beläge zeigen, dass sich der Belag aus Mineralphasen, Schmelzanteilen und Poren zusammensetzt. Bei den Schmelzanteilen handelt es sich um isolierte Kügelchen oder Schmelzphasen, die die einzelnen Mineralphasen miteinander verbinden und somit als Bindemittel wirken.

In der elektronenmikroskopischen Aufnahme (SEM-Aufnahme) des zentralen Teiles ist die Hauptphase Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) an den tafelig ausgebildeten Kristallen zu erkennen, wobei die Anhydritkristalle teilweise leicht angeschmolzen sind. Dies wird an den angerundeten Kristallflächen sichtbar und deutet auf sehr hohe Temperaturen hin, die unter den gegebenen Temperaturbedingungen nur im Verbrennungsraum bzw. im Gutbett ( $> 1.200^\circ\text{C}$ ) auftreten. Außerdem wird deutlich, dass Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) sowohl die Matrix der voluminösen Beläge bildet, als auch als Bindemittel zwischen den einzelnen Partikeln und Kristallen fungiert und somit neben dem Aufbau auch den Härtegrad des Belages entscheidend bestimmt.

In der Matrix aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) sind Kügelchen aus Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und/oder Gehlenit-Kügelchen ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) eingebettet, wobei die Kugelform ebenfalls auf Schmelzprozesse und somit auf sehr hohe Temperaturen hinweist. Die Kügelchen stammen aus dem Feinanteil der Ofenschlacken und werden als Teilchen mit den Rauchgasen mitgeführt und in die Beläge eingebaut. Weiterhin können in der Matrix aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) Nester aus Halit ( $\text{NaCl}$ ) sowie im Spurenbereich Sylvin ( $\text{KCl}$ ) und das Sulfat  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  nachgewiesen werden. Dies ermöglicht die Bildung von lokalen Eutektika, insbesondere unter dem Einfluss von Kalium, wodurch die Schmelztemperatur herabgesetzt wird, was innerhalb der neu gebildeten Beläge zu zusätzlichen Schmelzprozessen führt und sich erhärtend auf die Belagsstruktur auswirken kann. Die Chloride werden entweder als feste Teilchen mit den Rauchgasen an die Oberflächen der Beläge herangeführt oder kondensieren an den Oberflächen der vorliegenden Mineralphasen aus. Durch die ständige Zufuhr von sulfatischen, silikatischen und oxidischen Mineralphasen werden die Chloride schließlich in den sich aufbauenden Belag

mit eingebaut und können dort weiter reagieren (Sulfatisierungsreaktionen, Korrosionsreaktionen an der Rohroberfläche).

Außerdem wurden dünne ein- bis zweischichtig aufgebaute Beläge im Millimeter- bis Zentimeterbereich aus dem mittleren bis hinteren Teil der Abhitzekeessel untersucht. Die SEM-Aufnahmen zeigen, dass der Belag aus einer sulfatischen Matrix besteht, die vorwiegend aus Natrium- Kalium- sowie untergeordnet aus Calciumsulfaten aufgebaut ist. Darin sind silikatische und oxidische Partikel aus der Ofenschlacke eingebettet, die häufig eine Kugelform aufweisen und mit dem Rauchgas an die Rohroberfläche bzw. an den Belag gelangt sind. Die Rauchgastemperaturen in den betreffenden Bereichen betragen unter 450°C, wobei eine Bildung von Schmelzen in den Belägen nicht festgestellt werden kann.

## 14.6 Element-Mapping mit Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)

Die  $\mu$ -RFA-Untersuchungen sollten Verteilungsmuster für bestimmte Elemente (Calcium, Eisen, Blei, Zink, Chlor, Schwefel) in den Belägen aufzeigen, um Informationen zur Homogenität und zu quantitativen Anreicherungen von Mineralphasen zu erhalten (Abb. 267).

Die Verteilungsmuster der untersuchten Elemente in den voluminösen Belägen aus dem Eintrittsbereich in den Abhitzekeessel zeigen, dass die Beläge zwar im Wesentlichen aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bestehen, im submikroskopischen Bereich jedoch größere Inhomogenitäten in der Elementverteilung aufweisen. Auch diese Untersuchungen zeigen, dass in den Belägen Chloride in Form von Nestern eingelagert sein können, was darauf schließen lässt, dass bereits feste Chloridpartikel mit den Rauchgasen an die Oberflächen der Rohre bzw. Beläge gelangen. Das Element-Mapping bestätigt, dass Blei und Zink hier in Form von Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ) auftreten.

In den kalium- und natriumreicheren dünnen Belägen aus dem mittleren und hinteren Bereich des Abhitzekeessels werden ebenfalls häufig inhomogene Elementverteilungen festgestellt. Insbesondere trifft dies auch auf das Element Chlor zu, das größtenteils in allen Bereichen der Beläge auftritt. Blei und Zink werden ebenfalls häufig über den gesamten Belag verteilt festgestellt, wobei die Verteilungsmuster allerdings meistens recht ähnlich sind und ebenfalls auf den Einbau dieser Elemente in Palmierit ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2/\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ) hinweisen.

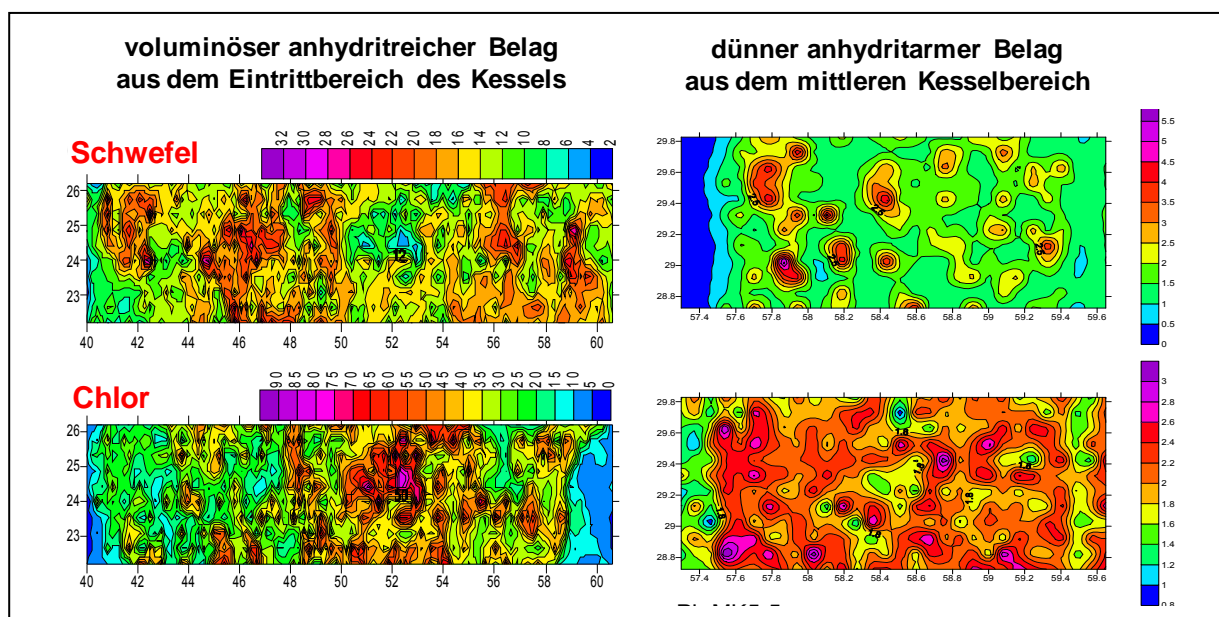


Abb. 267 Element-Mapping für die Elemente Schwefel und Chlor in unterschiedlichen Belägen

## 14.7 Sinterversuche im Labormaßstab

In Laboröfen wurden Sinterversuche an realen Belägen, an definiert zusammengesetzten Gemischen aus Sulfaten und Chloriden sowie an Stäuben aus verschiedenen Kesselbereichen durchgeführt, wobei die Temperaturen zwischen ca. 300°C und 700°C den Rauchgas-temperaturen in den Abhitzekesseln des MHKW Mannheim entsprachen (Abb. 268).

Die Sinterversuche an kalium- und natriumreichen Belägen aus dem mittleren Kesselbereich, die bei einer bestimmten Rauchgastemperatur an den Wärmetauscherflächen entstanden sind und die Beläge, die bei der entsprechenden Temperatur während der Sinterversuche auftreten, zeigen einen vergleichbaren Mineralbestand. Während der Aufheizphase wurden bei Sintertemperaturen zwischen 300°C und 700°C keine Phasentransformationen oder Mineralneubildungen in besonderem Maße festgestellt.

Die Sinterversuche an definierten Gemischen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aus dem Sulfat Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), das die voluminösen Beläge im Eintrittsbereich in den Abhitzekesseln aufbaut, und den Chloriden NaCl und KCl bei einer Temperatur von 700°C mit unterschiedlichen Verweilzeiten zeigen, dass unter diesen Versuchsbedingungen keine erkennbaren Reaktionen zwischen Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und den Chloriden ablaufen, da keine Mineralneubildungen oder Mineralumbildungen beobachtet werden konnten.

Auch die Sinterversuche an Stäuben, die bei einer Temperatur von 700°C mit unterschiedlichen Verweilzeiten durchgeführt wurden, zeigen, dass sich das auftretende Mineralspektrum nicht ändert.

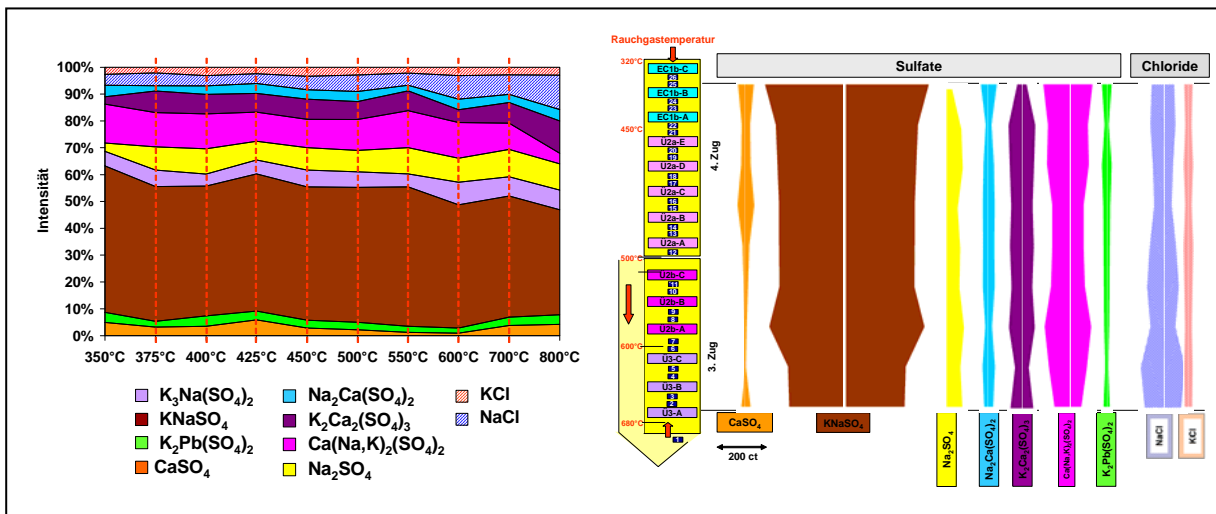


Abb. 268 Beispielhafte Darstellung der Sinterversuche an den Belägen: MHKW Mannheim, MK 2

## 14.8 Untersuchung des Schmelzverhaltens nach DIN 51730

Bei der Bildung von Belägen spielt das Klebverhalten der einzelnen Partikel eine bedeutende Rolle, da weiche Beläge klebriger wirken und somit besser die festen Partikel aus dem Rauchgas festhalten können, was zu einem beschleunigten Belagwachstum führt.

Auf Grund des Temperaturniveaus im Eingangsbereich der untersuchten Abhitzekessel (500°C-700°C) ist neben der Schmelztemperatur der Sinterbereich eine wichtige Größe. In den meisten Fällen sintert die Probe unmittelbar vor dem Erweichen. Mit Sintern wird der Vorgang bezeichnet, bei dem einzelne Ascheteilchen an ihren Grenzflächen zusammenkle-

ben. Eine Sintertemperatur kann nicht eindeutig definiert werden, jedoch ist die Angabe eines Sinterbereiches möglich.

Reines  $\text{CaSO}_4$  beginnt erst bei ca.  $940^\circ\text{C}$  zu sintern, erweicht bei  $1.380^\circ\text{C}$  und der Schmelzpunkt wird bei  $1.410^\circ\text{C}$  erreicht. Durch die Zumischung von  $\text{NaCl}$  und/oder  $\text{KCl}$  kann der Sinterbeginn auf Temperaturen von  $593^\circ\text{C}$  bis  $670^\circ\text{C}$  abgesenkt werden. Wie die Untersuchungen zeigen, entsteht Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bereits zu einem großen Teil im Gutbett oder in der Brennkammer, wo Temperaturen in der o.g. Größenordnung erreicht werden. Je kürzer der zurückgelegte Weg von der Brennkammer bis zu den ersten Wärmetauschern im Abhitze-kessel ist, desto heißer und klebfähiger sind die ankommenden Anhydritpartikel. In der initialen Schicht, die sich relativ schnell auf der Oberfläche der Rohre bildet, sind Chloride sowie natrium- und kaliumreiche Sulfate angereichert, was durch entsprechende chemisch-mineralogische Reaktionen zu einer Herabsetzung der Sintertemperaturen führen kann. Entsprechende Temperaturen werden zu Beginn des Rauchgasweges in den Belägen auf den Wärmetauscherflächen im Abhitze-kessel erreicht, die zu den hohen Belagshärten wie auch zu dem beschleunigten Belagswachstum von Belägen im Eintrittsbereich des Abhitze-kessels beitragen kann (z.B. MHKW Mannheim, MK 2, MK 4).

Die Bestimmung des Schmelzverhaltens an Belägen aus dem MHKW Mannheim (MK 2, MK 4, MK 5) aus dem Eintrittsbereich des Abhitze-kessels zeigt, dass die Beläge bereits bei Temperaturen von unter  $500^\circ\text{C}$  zu sintern beginnen, obwohl die Erweichungstemperaturen sehr hoch zwischen ca.  $1.150^\circ\text{C}$  und  $1.350^\circ\text{C}$  liegen (Abb. 269). Dies bedeutet, dass die teilweise hohen Belagshärten in diesem Bereich auf heiße, „teigige“ Anhydritpartikel ( $\text{CaSO}_4$ ), die aus dem Brennraum an die Wärmetauscherflächen gelangen sowie in geringem Umfang auf lokale Sinterprozesse in der Belagsmatrix zurückgeführt werden können.

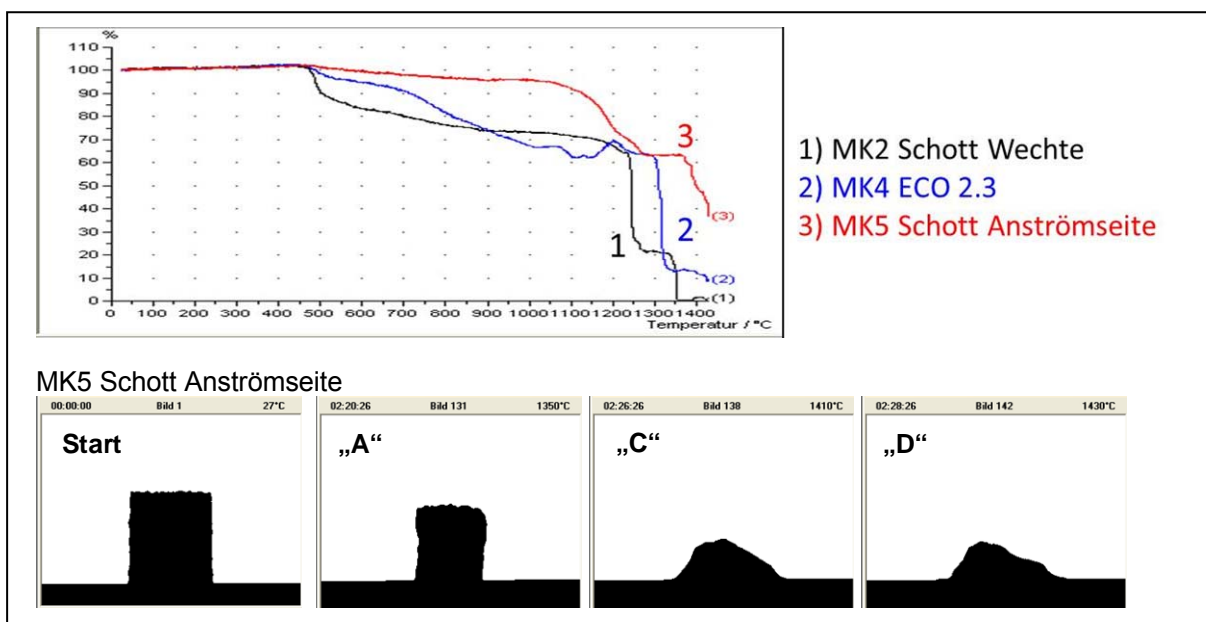


Abb. 269 Bestimmung des Schmelzverhaltens von Belägen

## 14.9 Klasseneinteilung der Beläge und Bewertungsmodell

Auf der Basis der mineralogischen Phasenzusammensetzung und der makroskopischen Ausbildung der Beläge wurde eine Klasseneinteilung der Beläge erstellt, die eine Einteilung in kritische Beläge (schnell wachsend, voluminös, hart, schwer abzureinigen) und unbedenkliche Beläge (langsam wachsend, weich, gut abzureinigen) erlaubt. Auf der Basis der Klasseneinteilung der Beläge können dann die Beläge in einem Kessel bewertet und konkrete



verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen zur Reduktion der Belagsbildung entwickelt werden.

Als Bewertungsbasis für eine Klasseneinteilung der Beläge werden die Parameter mineralogische Phasenzusammensetzung, makroskopische Ausbildung, Mächtigkeit und Härtegrad der Beläge herangezogen. Die Beläge werden auf der Basis ihrer Eigenschaften in Bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeit und der Möglichkeit der Abreinigung in die Klasse 1: „sehr kritisch“, Klasse 2: „kritisch“, Klasse 3: „akzeptabel“ sowie in die Klasse 4: „unbedenklich“ eingeteilt. Entlang des Rauchgasweges werden die einzelnen Beläge den jeweiligen Klassen zugeordnet, sodass für jeden untersuchten Abhitzekessel ein Belagsprofil hinsichtlich der Belagcharakteristik erstellt werden kann (Abb. 270).

Mögliche Anwendungsgebiete für das Bewertungsmodell können Optimierungsmaßnahmen an bestehenden Kesseln, die Überprüfung der Wirksamkeit umgesetzter Maßnahmen, eine Hilfe bei der Planung neuer Kessel sowie die Bestimmung des Auswirkungsgrades von bestimmten Inputfraktionen (z.B. Klärschlamm, EBS-Fractionen) auf die Belagsbildung sein.

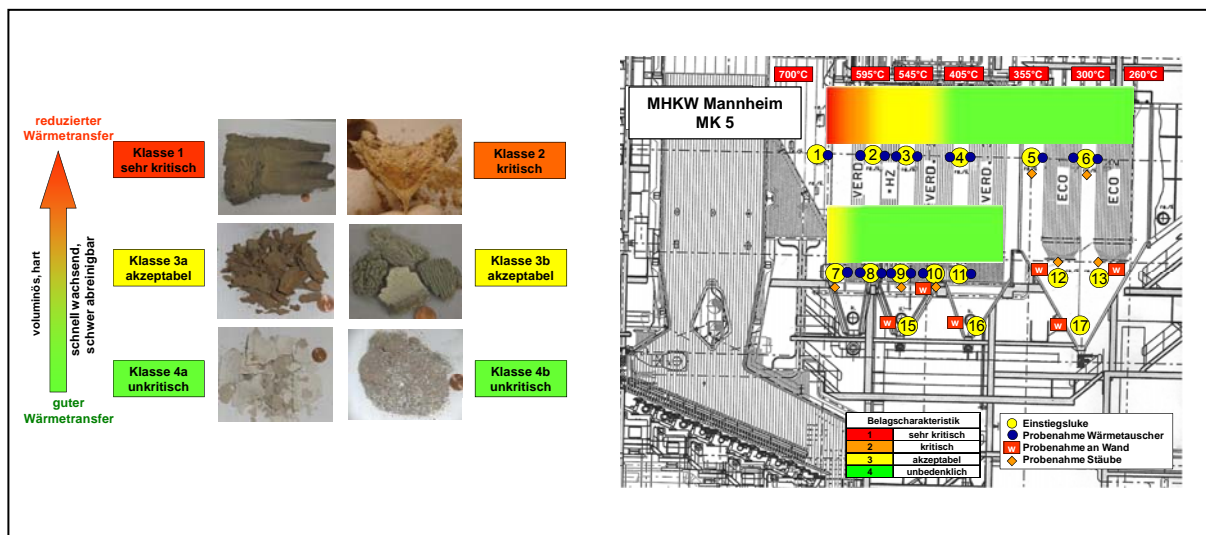


Abb. 270 Klasseneinteilung der Beläge und Kesselprofil: MHKW Mannheim, MK 5

## 14.10 Steigerung der Energieeffizienz von Müllkesseln der MVV Umwelt GmbH

Im MK 4 wurde eine Maßnahme zur Reduktion der Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen technisch ausgeführt mit dem Ziel die Laufzeit des Kessels zu verlängern. Vor der Umbaumaßnahme wurden im MK 4 zu Beginn des Abhitzekessels im kritischen Wärmetauscherpaket ECO 2.3 Beläge der Klasse 1 in einer vertikalen Ausdehnung von bis zu 20cm und einer horizontalen Ausdehnung von einigen Zentimetern festgestellt, so dass bis zu 4 wartungsbedingte Stillstände pro Jahr für die Reinigung der Wärmetauscherpakete durchgeführt werden mussten. Zur Reduzierung der Belagsbildung wurden folgende Maßnahmen erfolgreich durchgeführt, die in geänderten Belagsprofilen vor und nach der Maßnahme zum Ausdruck kommen (Abb. 271):

- Einbau von Wasserschlauchbläsern im ersten und zweiten Kesselzug, um die Temperaturen der Rauchgase und die darin enthaltene Partikel vor Eintritt in den Abhitzekessel unter 550°C zu halten.

- Einbau von Wasserbläsern anstelle der Dampfstrahlbläser an den ersten drei Konvektionsheizflächenpaketen im dritten Zug. Hierbei werden durch das Eindringen von Wasser in die amorphe Belagsstruktur durch die anschließende schnelle Verdampfung die Beläge abgesprengt.
- Verdopplung der Teilung (Abstand der einzelnen Rohrreihen zueinander) von 120mm auf 240mm im kritischen ECO-Paket. Damit konnte ein Aufprallen der Rauchgase mit den darin enthaltenen Partikeln nach Austritt aus dem darunter liegenden Paket auf die darüber liegenden nicht fluchtenden Rohre des oberen ECO 2.3 minimiert werden, die zu einer hohen Impaktierung der Partikel auf der Rohroberfläche führen.
- Einbau eines ECO-Rüttlers

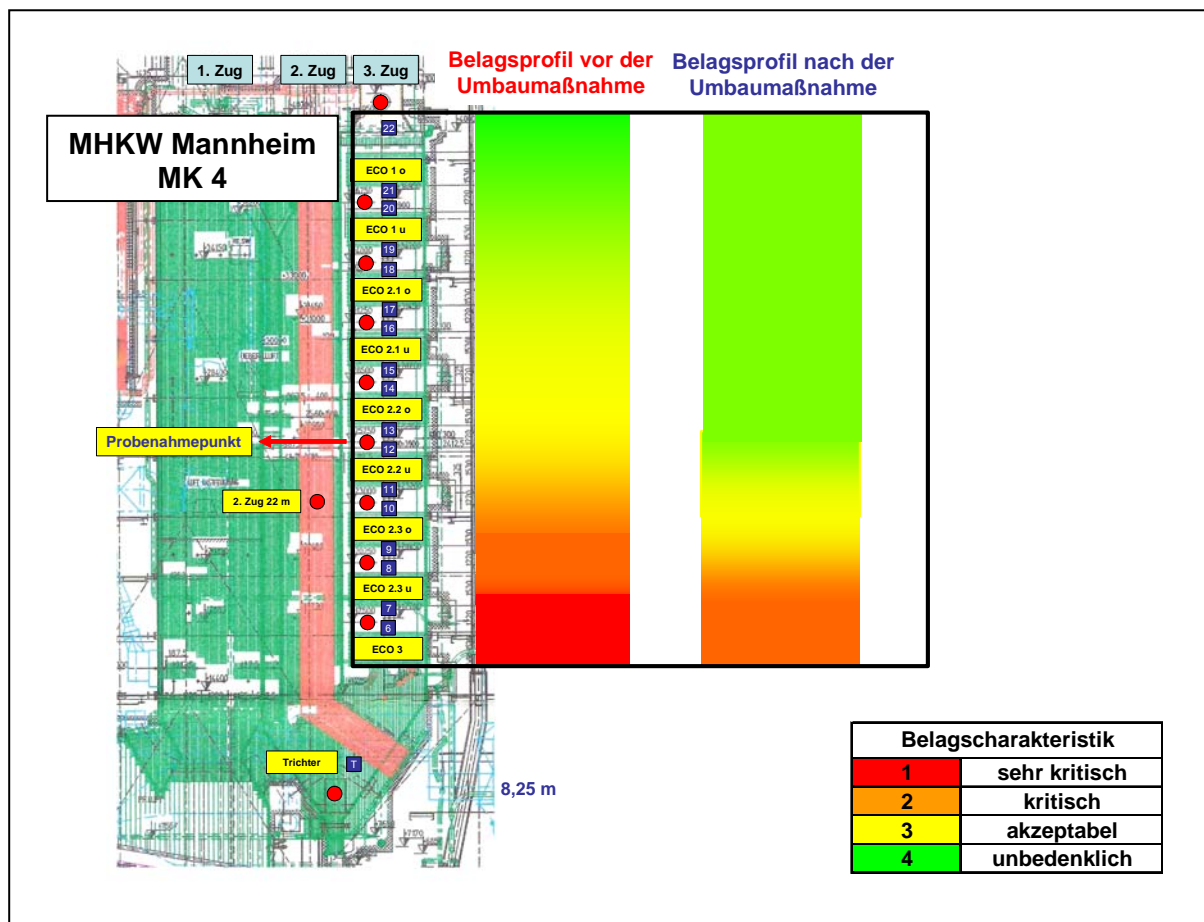


Abb. 271 Belagsprofil vor und nach den Umbaumaßnahmen: MHKW Mannheim, MK 4

Im Vergleich zu dem Ist-Zustand vor den Umbaumaßnahmen wurde eine Reduktion der Stillstandszeiten von ca. 27% und eine Reduktion des Reinigungsaufwandes ebenfalls von ca. 27% erreicht. Energetisch gesehen wird die Verbrennung von 48.000 Nm<sup>3</sup>/a Erdgas ohne thermische Nutzung während des An- und Abfahrtbetriebes eingespart. Durch die vermiedenen Reinigungsstillstände werden im MK 4 an CO<sub>2</sub> ca. 42.000 m<sup>3</sup>/a weniger freigesetzt. Weiterhin wird in den drei Tagen des zusätzlichen Betriebes (vermiedene Stillstandszeit je Reinigung) Abfall anstelle von fossilen Energien zur Energieerzeugung genutzt. Da Abfall ca. 50% biogenen Anteil enthält wird dadurch nochmals die CO<sub>2</sub>-Emission erniedrigt. In den Tagen des zusätzlichen Betriebes werden bei Vollverstromung des Dampfes ca. 1.332 MWh Strom erzeugt.

Im November 2009 wurde der MK 6 in Betrieb genommen mit einer Kesselaufzeit von ca. 12 Monaten. Zur Reduktion der Belagsbildung wurden folgende Maßnahmen durchgeführt, wobei die Erkenntnisse des Forschungsvorhabens berücksichtigt wurden, die prinzipiell auch auf andere Kessel übertragen werden können:

- Geringe Strömungsgeschwindigkeiten ( $\leq 5\text{m/s}$ ) von der Brennkammer bis vor ECO zur Reduktion der Impaktierungsenergie von klebrigen Partikeln auf die Heizflächen
- Verringerung des Staubaustrages aus der Brennkammer durch geringen Sauerstoffüberschuss und damit verbundenen minimierten Primärluftmengen
- Minderung des Staubaustrages aus der Brennkammer durch kleineren Düseneffekt aufgrund der geringeren Einschnürung der Feuerraumdüse
- Ausreichende Verweilzeit (ca. 25s) der Rauchgase bis zu den ersten Konvektionsheizflächen (3 große Leerzüge) zur ausreichenden Reaktionszeit der Sulfatierung von Chloriden und Abkühlungszeit von Feststoffpartikeln
- Optimale Ausnutzung der freien Kesselquerschnitte durch Strömungsoptimierungen mittels CFD um Geschwindigkeitsspitzen (hohe Impaktierungsenergie von Partikeln) und Rezirkulationen (Ablagerungen in Strömungstotgebieten) zu vermeiden
- Verschmutzungsoptimierte Konvektionsheizflächenschaltung und -gestaltung (Temperatur vor der ersten Konvektionsheizfläche  $< 650^\circ\text{C}$ , große Rohrteilung bis Rauchgas-temperaturen  $< 500^\circ\text{C}$ , Schutzverdampfer als Kältefallen und „Schmutzfänger“ vor den ersten zwei Konvektionsheizflächen)
- Einbau effektiver Heizflächenreinigungssysteme (Wasserschlauchbläser für den 1. und 2. Zug, Klopferabreinigung im 3. und Horizontalzug)

## 15. Fazit

Gegenstand und Ziel des Projektes war die Steigerung der Energieeffizienz von Heizkraftwerken (Müllheizkraftwerke, Biomasseheizkraftwerke, EBS-Heizkraftwerke) durch die Verbesserung der Wärmeausnutzung in Abhitzeesseln durch eine Reduktion der Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen.

Durch die systematische mineralogisch-chemische Untersuchung von Belägen aus verschiedenen Abhitzeesseln aus Müllheizkraftwerken, Biomasseheizkraftwerken und EBS-Heizkraftwerken konnten die Genese der Beläge sowie die mineralogisch-chemischen Stabilitätsbereiche und Temperaturprofile relevanter Mineralphasen und Mineralvergesellschaftungen in den Belägen ermittelt werden.

Auf der Basis der makroskopischen Ausbildung und der mineralogischen Phasenzusammensetzung der Beläge wurde eine Klasseneinteilung erstellt, die in Bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeit und der Möglichkeit der Abreinigung eine Einteilung der Beläge in die Klasse 1 „sehr kritisch“ bis in die Klasse 4 „unbedenklich“ erlaubt. Entlang des Rauchgasweges können nun die einzelnen Beläge den jeweiligen Klassen zugeordnet werden, sodass für beliebige Abhitzeessel Belagsprofile hinsichtlich der Belagscharakteristik erstellt werden können.

Anwendungsgebiete für das Bewertungsmodell können definierte verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen an bestehenden Kesseln, die Überprüfung der Wirksamkeit umgesetzter Maßnahmen, eine Hilfe bei der Planung neuer Kessel sowie die Bestimmung des Auswirkungsgrades von unterschiedlichen Inputfraktionen auf die Belagsbildung sein.

Im MK 4 des MHKW Mannheim wurde auf der Basis der Untersuchungsergebnisse eine kombinierte Optimierungsmaßnahme durchgeführt und dadurch eine Reduktion der Stillstandszeiten von ca. 27% erreicht. Energetisch gesehen wurde hierbei die Verbrennung von 48.000 Nm<sup>3</sup>/a Erdgas ohne thermische Nutzung eingespart sowie ca. 42.000 m<sup>3</sup>/a CO<sub>2</sub> weniger freigesetzt. Außerdem kann durch die vermiedenen Stillstandszeiten Abfall anstelle von fossilen Energien zur Energieerzeugung genutzt werden, was nochmals die CO<sub>2</sub>-Emission erniedrigt. In den Tagen des zusätzlichen Betriebes werden bei Vollverstromung des Dampfes weiterhin ca. 1.300 MWh Strom erzeugt.

Die erarbeiteten Versuchsergebnisse bieten somit die Möglichkeit

- die Energieeffizienz in Heizkraftwerken durch eine anlagenspezifische Optimierung der Wärmeübertragung auf die Wärmetauscherflächen in Abhitzeesseln zu steigern,
- einen wichtigen Beitrag zu einer beabsichtigten Wirkungsgradsteigerung durch eine Erhöhung der Dampfparameter in Heizkraftwerken zu leisten, indem eine optimale Energieerzeugung z. B. aus den Brennstoffen Abfall, Biomasse und abfallbasierten Ersatzbrennstoffen gewährleistet wird,
- Voraussetzungen für eine Verlängerung der Laufzeiten bis zu notwendigen Revisionen für die Kesselreinigung zu schaffen und somit nachhaltig die Betriebskosten zu senken und letztendlich
- den Klimaschutz durch die Einsparung fossiler Brennstoffe zu unterstützen und somit zu einer CO<sub>2</sub>-Minderung beizutragen.

Zielgruppen zur Übertragung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis sind neben Großanlagen vor allem auch kleine und mittlere Kraftwerke.

Zukünftiger Forschungsbedarf besteht in einer notwendigen Klassifizierung von Brennstoffen (Abfälle, Biobrennstoffe, EBS-Brennstoffe) und der Entwicklung eines entsprechenden Prüfverfahrens, wobei die Auswirkungen der unterschiedlichen Brennstoffe während der thermischen Behandlung auf die Entstehung von Verschlackungen im Verbrennungsraum und Be-

lagsbildungen im konvektiven Kesselbereich von Heizkraftwerken im Vordergrund stehen sollten. Das zu entwickelnde Modell könnte als Basis für eine optimale brennstoffspezifische Auslegung von neuen Heizkraftwerken sowie als Grundlage für verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen bestehender Anlagen dienen, da bereits vor einem Einsatz spezifischer Brennstoffe deren Auswirkung auf die Verfahrenstechnik überprüft bzw. abgeschätzt werden könnte.

## 16. Literaturverzeichnis

- [Bor04] BORN, M. (2004): Dampferzeugerkorrosion und Möglichkeiten ihrer Begrenzung. In: Optimierung der Abfallverbrennung 1, Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), 491-504, Springer Verlag.
- [BZ05] BORN, M., SPIEGEL, W., SPIEGEL, M., LÜDENBACH, G., WARNECKE, R., METSCHKE, J. & ZWAHR, H. (2005): Dampferzeugerkorrosion, Freiberg.
- [Crc08] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th edition, 2008.
- [DW07] DEUERLING, C., MAGUHN, J., ZIMMERMANN, R., NORDSIECK, H., BENKER & WARNECKE, R. (2007): Veränderung der Chlorid-Fracht durch Schwefelzugabe zur Vermeidung von Korrosion im Kessel. In: VDI Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – 2007, Seminar 430507, 12.-13. Juni 2007, Frankfurt am Main.
- [FW07] FOSTER, N.A., DRÄGER, R., DAUBLEBSKY, C., VON EICHHAIN & WARNECKE, R. (2007): Wärmetechnische Auslegung von Kesseln für Verbrennung von Reststoffen – Grundlagen und Korrosionsdiagramm. In: VDI Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – 2007, Seminar 430507, 12.-13. Juni 2007, Frankfurt am Main.
- [GS07] GRUNDMANN, J., HENDERSON, P., HJÖRNHEDE, A. & SÖRTH, H. (2007): Reduzierung von Korrosion und Belagsbildung in müllgefeuerten Kesseln durch Zugabe von Schwefel. In: VDI Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – 2007, Seminar 430507, 12.-13. Juni 2007, Frankfurt am Main.
- [HW07] HORN, S.R., HAIDER, F., WALDMANN, B. & WARNECKE, R. (2007): Transport der Schadstoffe zur Korrosionsfront – Modell für die Korrosion im Bereich 300 Grad bis 500 Grad Rohrwandtemperatur. In: VDI Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – 2007, Seminar 430507, 12.-13. Juni 2007, Frankfurt am Main.
- [HW07] HAIDER, F., HORN, S.R., WALDMANN, B. & WARNECKE, R. (2007): Korrosionssonden-Ergebnisse zur Messung in verschiedenen Anlagen. In: VDI Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – 2007, Seminar 430507, 12.-13. Juni 2007, Frankfurt am Main.
- [KP07] KUMMER, R. & PETER, M. (2007): Erfahrungen mit vier Applikationen von Thermischen Spritzschichten in der KVA Winterthur. In: VDI Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – 2007, Seminar 430507, 12.-13. Juni 2007, Frankfurt am Main.
- [MW07] MÜLLER, V. & WARNECKE, R. (2007): Wirtschaftlichkeits-Betrachtungen zu sekundären Schutzmaßnahmen gegen Korrosion und Verschmutzung. In: VDI Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – 2007, Seminar 430507, 12.-13. Juni 2007, Frankfurt am Main.

- [PS01] PFRANG-STOTZ, G., REICHELT, J., ROOS, R. & SEIFERT, H. (2001): Evaluation of Incineration Processes on the Basis of Mineralogical Phase Transformations in Particular Consideration of Fuel Bed Temperature and Slag Quality. 6th. European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, 2-5 April Estoril-Lissabon, Portugal.
- [PS04] PFRANG-STOTZ, G., REICHELT, J. & SEIFERT, H. (2004): Belagsbildung und Korrosion in Abfallverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky: Optimierung der Abfallverbrennung 1, S. 525-538.
- [PS06] PFRANG-STOTZ, G., REICHELT, J., BERGFELDT, B. & SEIFERT, H. (2006): Systematic Investigation of Deposits in the Boiler of a Semi-Technical Rotary Kiln Incinerator Mineralogical and Chemical Characterization. 2006 IT 3 Meeting, Savannah, Georgia, USA.
- [PS07] PFRANG-STOTZ, G., REICHELT, J., BERGFELDT, B. & SEIFERT, H. (2007): Belagsbildung auf den Verdampferflächen der halbtechnischen Drehrohranlage "THERESA" des Forschungszentrums Karlsruhe. Müll & Abfall, 5, 2007, S. 222-227.
- [PS08] PFRANG-STOTZ, G. REICHELT, J., BERGFELDT, B. & SEIFERT, H. (2008): Operation Problems during Waste Incineration: Formation of Deposits on Superheater / Evaporator Walls and Economizer. Venice 2008, Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste. Venice, Italy 17 - 20 November 2008. ISBN 978-88-6265-004-5.
- [Sch04] SCHILLING, H.-D. (2004): Wie haben sich die Wirkungsgrade der Kohlekraftwerke entwickelt und was ist künftig zu erwarten? [www.energie-fakten.de](http://www.energie-fakten.de), 7 Seiten, 2004.
- [SK02] SCHROER, C. & KONYS, J. (2002): Raugasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen. Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 695, Karlsruhe.
- [Spi07] SPIEGEL, M. (2007): Darstellung der bisherigen Erfahrungen mit Spritzschichten in Labor und Praxis. In: VDI Wissensforum: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – 2007, Seminar 430507, 12.-13. Juni 2007, Frankfurt am Main.
- [SS07] SPIEGEL, W., HERZOG, T., JORDAN, R., MAGEL, G., MÜLLER W. & SCHMIDL, W. (2007): Korrosion durch Einsatz von Biomasse- und Ersatzbrennstoffen: Bedarf für belagsgestützte Korrosionskenngrößen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 2. Neuruppin: TK Verlag.
- [SZ06] SANTO, U., SEIFERT, H., KOLB, T., WIEMER, H.-J., KREBS, L., PANTOULAS, E. & ZARZALIS, N. (2006): Conversion of biomass based slurry in an entrained flow gasifier-characterisation of combustion behaviour. 7<sup>th</sup> European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB), 18.-21. April 2006, Porto, Portugal.
- [Tro07] TROGE, A. (2007): Der Beitrag der Abfallwirtschaft zum Klimaschutz. Vortrag von Prof. Dr. Andreas Troge, Präsident des Umweltbundesamtes, auf der Veranstaltung „Thermische Abfallbehandlung“ am 07. März 2007 in München. Müll und Abfall 05.07, 208-213.

[Wan07] WANDSCHNEIDER J. (2007): Optimierungsmaßnahmen zur Steigerung des Wirkungsgrades. Müll und Abfall 05.07, 214-221.