

Methoden der Korrosionsdiagnose bei der Verbrennung schwieriger Brennstoffe

M. Pohl, D. Bernhardt, S. Ncube & M. Beckmann

TU Dresden, Institut für Energietechnik, Professur Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung, Dresden, Germany

W. Spiegel & W. Müller

Fa. CheMin, Augsburg, Germany

KURZFASSUNG: Die alleinige Betrachtung des Brennstoffes anhand von Laboranalysen ist im Hinblick auf das Belagsbildungs- und Korrosionspotentials nicht aussagekräftig.

Der Brennstoff wird in einer technischen Feuerung eingesetzt und ist dort den entsprechenden Prozessbedingungen ausgesetzt, über die der Umwandlungsprozess vom Brennstoff zum Rauchgas in Verbindung mit den jeweiligen Anlagenparametern gesteuert wird. Beispielsweise können Alkali- und Schwermetalle und Halogene je nach Prozessbedingungen in verschiedenen Verbindungen auftreten. Relevant für die Belagsbildung und die Korrosion sind nun bestimmte Verbindungen, die entsprechend ihrer Konzentration und dem Dampfdruck, bei den jeweils herrschenden Temperaturen, Beläge ausbilden.

Die Prozessbedingungen von technischen Feuerungen lassen sich verhältnismäßig gut in Technikums- und Pilotanlagen abbilden. Über die Beprobung des Abgases entlang des Abgasweges (Abkühlung) lassen sich Informationen über die Elemente und Verbindungen gewinnen und dadurch eine Abschätzung hinsichtlich des Belagsbildungs- und Korrosionspotentials ermitteln.

In diesem Beitrag wird eine Methode vorgestellt, bei welcher eine Brennstoffcharge im kg-Bereich in einem Batch-Reaktor unter realitätsnahen Prozessbedingungen verbrannt wird und über eine sog. Belagssonde entlang des Abgasweges die Partikel (grobe bis feine, feste bis zum Teil flüssige) aufgefangen werden. Die mineralogische und chemische Analyse dieser Partikel liefert Aussagen zu dem Belagsbildungs- und Korrosionspotential.

1 EINLEITUNG

Entscheidend für die Nutzung von alternativen Brennstoffen im Hinblick auf eine Reduzierung der $\text{CO}_{2,(\text{fossil})}$ -Emissionen und zur Ressourcenschonung ist die Wahl und Optimierung der zugehörigen Verfahren, was eine detaillierte Kenntnis der eingesetzten alternativen Brennstoffe (Biomasse-Brennstoffe und Ersatzbrennstoffe) und deren Verhalten im jeweiligen Prozess voraussetzt.

Die Energieeffizienz und die Verfügbarkeit von Biomasse- und EBS-Kraftwerken werden insbesondere durch verstärkte Belagsbildung auf den Wärmeübertragerflächen und durch die daraus resultierende Korrosion an den Dampferzeugerrohren eingeschränkt.

Aus diesem Grund ist es notwendig, Korrosionsrisiken einzugrenzen und abzuschätzen, da durch die Vermeidung/Verminderung von Korrosionen eine Erhöhung der Energieeffizienz und der Anlagenverfügbarkeit erreicht werden kann.

Die Bewertung der eingesetzten/einzusetzenden Brennstoffe im Hinblick auf das Belagsbildungs- und Korrosionspotential – vor und während dem Einsatz - in der jeweiligen Anlage stellt eine wichtige Voraussetzung für Betreiber und Planer von solchen Anlagen dar. Bei der Planung von Neuanlagen und bei dem Betrieb bestehender Anlagen oder in Anlagen, welche z.B. fossile Brennstoffe durch Biomasse-Brennstoffe und/oder EBS substituieren wollen, stehen diese Informationen derzeit nicht oder nur unzureichend zur Verfügung.

Das Korrosionspotential wird bestimmt durch die aus dem Brennstoff freigesetzten festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten, welche sich auf den kälteren Wärmeübertragerflächen (hierbei sind die Rohrwände der Strahlungszüge und die konvektiven Rohrbündeln, aufgrund der unterschiedlichen Abgastemperaturen, der Temperaturdifferenzen zwischen Abgas und Medium und der Berührungintensität (überströmt/angeströmt), zu unterscheiden) absetzen

(mechanisch und durch Kondensation) und dabei ihre korrosive Wirkung entfalten. Für eine Bewertung der korrosiven Wirkung dieser Komponenten sind dabei Kenntnisse der entsprechenden Vorläufersubstanzen (z.B. Alkalichloride, Schwermetalle, etc.) von entscheidender Bedeutung. Im realen Anlagenbetrieb werden die ablaufenden Teilschritte von der Freisetzung korrosiver Substanzen über die Ablagerung auf den Rohrwänden/Rohren bis hin zur Abzehrung der Rohre der Wärmeübertrager durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst.

Diese Parameter sind durch konventionelle Laboruntersuchungen (Elementar-, Immediatanalysen, etc.) nicht ermittelbar – sondern müssen unter realen Prozessparametern ermittelt werden. Dazu stehen z.B. Belagssonden (Spiegel 2007) zur Verfügung, mit Hilfe dieser besteht die Möglichkeit die freigesetzten belagsbildenden Bestandteile im Abgas zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Messungen erlauben es Aussagen zum Belagsbildung- und Korrosionspotential zu treffen. Dazu sind umfangreiche Untersuchungen mit unterschiedlichen Parametervariationen in Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffes und der Feuerungsführung notwendig. Diese Parametervariationen (z.B. Brennstoffwechsel, Lastwechsel, Prozessführung, etc.) sind in dem benötigten Maß jedoch im realen Anlagenbetrieb nicht durchführbar bzw. ist die Durchführung dieser Untersuchungen sehr kosten- und zeitintensiv.

Im Hinblick auf die Steigerung der Energieeffizienz muss die Senkung des Schadenvermeidungspotentials, durch ein besseres Verständnis des Belagsbildung- und Korrosionspotentials im Vordergrund stehen, z.B. bei dem Einsatz neuer, im Betrieb noch nicht erprobter Brennstoffe oder durch die Optimierung der Verbrennung für derzeit eingesetzte Biomasse- und Ersatzbrennstoffe.

Aus diesem Grund ist es notwendig eine Methode zu entwickeln, welche eine Abschätzung des Belagsbildung- und Korrosionspotentials vor dem großtechnischen Einsatz ermöglicht.

Im Folgenden soll die so genannte „Diagnose am Brennstoff“ vorgestellt werden. Diese basiert auf Belagssonden-Messungen, jedoch nicht im großtechnischen Maßstab, sondern in einer Technikumsversuchsanlage, in welcher gezielt realitätsnahe Prozessparameter eingestellt werden können, was es ermöglicht die oben genannten Parametervariationen durchzuführen.

2 EINFLUSSGRÖSSEN DER KORROSION UND MÖGLICHKEITEN DER DIAGNOSE

Wichtige Einflussgrößen für das Korrosionspotential sind die korrosionsrelevanten Komponenten

- im Brennstoff und
- die abhängig von den Haupteinflussgrößen des Verbrennungsprozesses:
 - freigesetzten festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten im Abgas und
 - die sich daraus bildenden Beläge auf den Wärmeübertragerheizflächen.

Aus stofflicher Sicht ergibt sich insgesamt ein breites Feld von korrosionsrelevanten Elementen, beispielhaft abzulesen an der unterschiedlichen Korrosionswirkung der Chlor- und Schwefelverbindungen, welche in Abhängigkeit von der Temperatur auch einem Wechsel des Aggregatzustandes fest-flüssig-gasförmig unterliegen. So ist z.B. der Gesamtchlorgehalt als ein Gütekriterium für Ersatzbrennstoffe und Biomassen nicht ausreichend.

Die Chlorbindungsform spielt für die Freisetzung und Belagsbildung eine wichtige Rolle. Bei den komplexen Reaktionen und Phasenübergängen sind neben dem Chlor auch die Stoffgruppe der Alkalien, welche auf natürlichem Weg in Biomassen gebunden sind (Kalium z.B. ist als Nährstoff für das Holzwachstum zuständig) und der Schwermetalle, welche in hohen Konzentrationen und in großer Vielfalt der Verbindungen in Ersatzbrennstoffen aus Abfällen vorhanden sind, zu berücksichtigen.

Abgasseitig werden erhöhte Frachten an HCl als negativ gewertet. Jedoch ist die Aufteilung des Chlors im Brennstoff in die beiden Teilströme HCl und chloridisches Salz sehr von der betrieblichen Situation abhängig und kann in weiten Grenzen schwanken. Entscheidend für das Korrosionspotential ist, ob HCl mit dem Abgasstrom ausgetragen wird oder ob es zu Reaktionen mit den schon genannten Alkalien und/oder den Schwermetallen und damit zu Salzablagerungen in den Belägen kommt.

Erhöhte Frachten an SO₂ und/oder SO₃ werden als positiv gewertet (z.B. Kautz 2003). SO₂ und vor allem SO₃ wird als wirksamer Reaktionspartner gegenüber den gelösten oder auskristal-

lisierten Chloriden angesehen, es führt zur Sulfatisierung der Spezies im Abgas und soll damit die Korrosionsrelevanz mildernd beeinflussen (z.B. Hjörnhede 2009). Dieser Zusammenhang ist für die Praxis bei der Verbrennung schwieriger Brennstoffe nicht gesichert – unter Umständen bedingt durch kinetische Hemmung.

Korrosionserscheinungen werden nicht nur von der Zusammensetzung des Brennstoffs beeinflusst, sondern auch von den in den Anlagen vorzufindenden Gegebenheiten, welche die Freisetzung und die damit mögliche Ablagerung der korrosionsrelevanten Komponenten aus dem Brennstoff erst ermöglichen. Dabei spielt die eingesetzte Feuerungstechnik und die dazugehörige Prozessführung eine entscheidende Rolle.

Aus Sicht der Korrosion sind somit neben der stofflichen Zusammensetzung des Brennstoffes und des Abgases (z.B. online gemessen oder bilanziert z.B. mit Hilfe eines Online-Bilanzierungsprogrammes (Horeni 2007) auch die jeweils zu durchlaufenden Temperaturen bei der Abkühlung des Abgases, als auch die ortsspezifischen Temperaturen und deren zeitliche Änderung von Bedeutung.

Die stofflichen Eigenschaften der chloridischen und sulfatischen Salze, also deren Aggregatzustand (gasförmig, flüssig, fest) und deren Partialdruck im umgebenden Gasraum bei flüssigem oder festem Zustand, sind an die Temperaturen des jeweiligen Betrachtungsortes geknüpft.

Bei unmittelbarem Kontakt der chloridischen Salze zum Rohrwerkstoff besteht die Möglichkeit zur Salzschnmelzenkorrosion. Ohne direkten Kontakt zum Rohrwerkstoff wirkt zwischen Salz und Rohrwerkstoff nur der verdampfte Anteil des Salzes im gemeinsamen Gasraum (Partialdruck), welcher zu einer Umwandlung des Stahls zu Eisenchlorid und somit zu einer dynamischen Korrosion führen kann (z.B. Grabke 1995, Spiegel 1999, Spiegel 2003).

Diese Korrosionsmechanismen sind an feste (oder flüssige) chloridische Salze gebunden. Aufgrund der stofflichen Zusammensetzung der alternativen Brennstoffe sind hier vor allem Natrium-, Kalium-, Zink- und Bleichlorid relevant.

Das bei der thermischen Umsetzung der alternativen Brennstoffe entstehende heiße Abgas kann diese chloridischen Salze in hohen Mengen aufnehmen und somit gasförmig transportieren. Auf dem Weg durch den Dampferzeuger wird das heiße Abgas abgekühlt, wobei sich die gasförmigen chloridischen Salze, je nach Sättigungskonzentration und Temperatur in flüssige bzw. feste Partikel umwandeln – ablagerungsfähig werden und am Belagsaufbau teilnehmen können. Je nach Fracht der chloridischen Salze können diese Temperaturen zwischen 800 °C für Natriumchlorid über Kaliumchlorid, Bleichlorid bis hin zu etwa 300 °C bei Zinkchlorid betragen. Die Temperaturen der reinen Salze liegen dabei immer höher als die Temperaturen von Mischsalzen (Mehrkomponentengemische), welche auch sulfatische Salze mit einbeziehen können.

Wie beschrieben, sind neben den Temperaturen, die das Abgas durchläuft auch die sich örtlich einstellenden Temperaturen (z.B. an den Verdampferwänden – Feststoffsystem Rohr und Belag, senkrecht zur Strömungsrichtung) bei und nach der Ablagerung von Partikel für das Korrosionspotential von Bedeutung.

Diese sich in dem Feststoffsystem einstellenden Temperaturgradienten ändern sich auf Grund der sich ständig ändernden Temperaturdifferenzen der beiden Dampferzeuger-Medien – Abgas und Wasser bzw. Dampf, durch die unterschiedlich freigesetzte Wärmemenge der meist sehr heterogen zusammengesetzten alternativen Brennstoffe z.B. in Bezug auf:

- Heizwertschwankungen aufgrund schwankender elementarer Zusammensetzungen und
- unterschiedlicher Feuchtegehalte.

Wird bei der Umsetzung des Brennstoffs viel Wärme freigesetzt, so steigt im Allgemeinen die abgasseitige Temperatur der Oberfläche auf der Rohrwand bzw. auf dem Belag an, wird weniger Wärme freigesetzt sinkt die Oberflächentemperatur wieder. Gleichzeitig bedeutet das, dass der Temperaturgradient des Feststoffsystems, bedingt durch die im Vergleich zum Rohrwerkstoff schlechtere Wärmeleitfähigkeit (Kupka 2008) dieser sich ausbildenden Schichten, ständig einer Änderung unterliegt. Durch einen sich sehr steil einstellenden Temperaturgradient im Feststoffsystem (viel Wärme wird freigesetzt), kann es zu einer erneuten Mobilität in Richtung Rohrwand, der sich abgelagerten festen Salze durch ein wiederholtes Aufschmelzen dieser kommen. Durch den sich steiler einstellenden Temperaturgradienten erhöhen sich die Temperaturen im Belag in Richtung Rohrwand ($s_1 > s_2$, siehe auch Abb. 1). Dies kann zu einer Aufkonzentration monomineralischer Salzschnmelzen nahe der Rohrwand führen und so das Korrosi-

onspotential erhöhen. Des Weiteren kann es zur Verdichtung des Belages führen (Spiegel 2010).

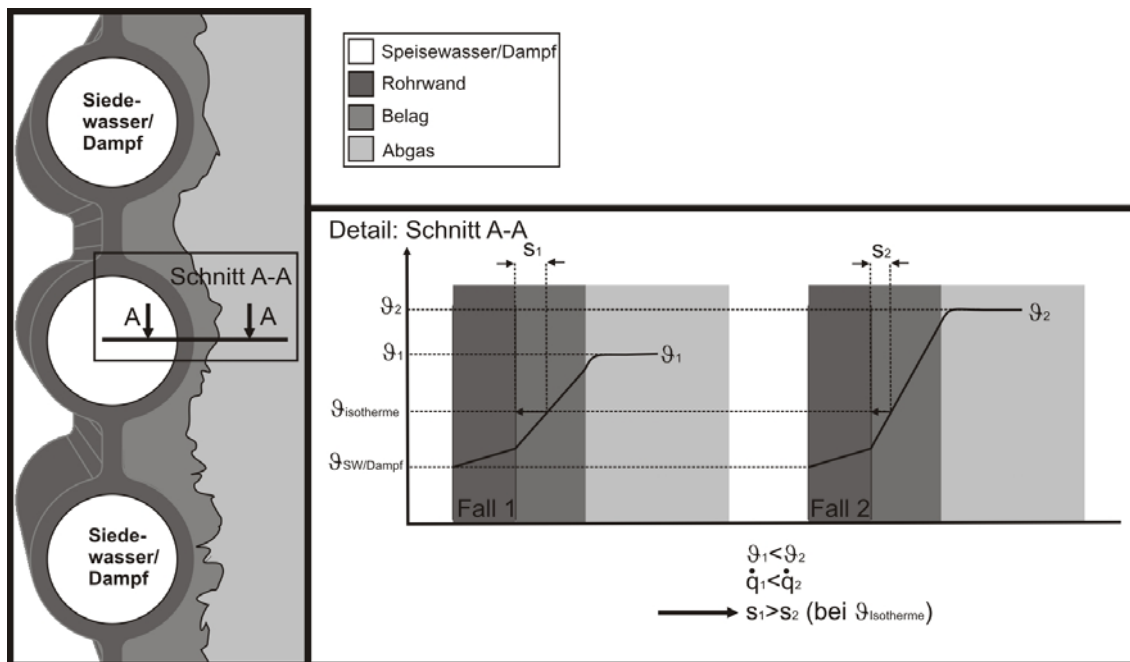


Abb. 1: Temperaturverlauf in der Wand, bei veränderten Abgastemperaturen $\vartheta_1 < \vartheta_2$

Die sich einstellenden Temperaturgradienten im Feststoffsystem sind von der Wärmestromdichte abhängig. Mit Hilfe der Wärmestromdichtemessung (z.B. Frach 2002, Müller 2010 und Krüger 2009), angebracht auf Membranwänden, lässt sich die Wärmestromdichte ermitteln. Die bislang in der Praxis gesammelten Erfahrungen zeigen, dass das Korrosionspotential mit zunehmender Wärmestromdichte zunimmt (Spiegel 2010). Weitere Aussagen zum Belagsaufbau und zu den Eigenschaften der Beläge (Wärmeleitfähigkeit z.B. Kupka 2008) sind jedoch notwendig, um diese These zu stützen bzw. können diese zu einem tieferen Verständnis der Korrosionsmechanismen beitragen.

Zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Brennstoffen in den jeweiligen Anlagen ist es somit erforderlich, detaillierter

- den Verbrennungsvorgang,
- das Abgas,
- die ausgetragenen oder sich bildenden Partikel im Abgasstrom sowie
- die sich daraus bildenden Beläge

zu untersuchen.

Aus betrieblicher Sicht bedarf es zur Untersuchung dieser Gesichtspunkte Methoden, welche eine Bewertung des Belagsbildungs- und Korrosionspotentials ermöglichen. Die derzeitigen Möglichkeiten bei der Korrosions-Diagnose großtechnischer Anlagen (siehe auch Abb. 2):

- bei Stillstand, z.B. mit Hilfe der Rohr- und Belagsbeprobung und
- während des Betriebes, z.B. mit Hilfe sensorischer Hilfsmittel (Belagssonden, Wärmestromsensoren) um die potentiell am Belagsaufbau teilnehmenden Partikel oder die übertragene Wärmestromdichte zu bestimmen

zeigen, dass durch die Kopplung dieser Diagnosemöglichkeiten eine Bewertung hinsichtlich der Belagszusammensetzung und dem Korrosionspotentials möglich ist.

Eine Ergänzung dieser Möglichkeiten (Abb. 2) stellt die – Diagnose am Brennstoff – dar, mit Hilfe dieser sind erste Aussagen zum Belagsbildungs- und Korrosionspotentials vor dem großtechnischen Einsatz möglich, so dass das Risiko eines Korrosionsschadens im Vorhinein eingegrenzt werden kann. Im Folgenden wird die Diagnose am Brennstoff, mit welcher die belagsbildenden Bestandteile im Abgas orts aufgelöst ermittelt werden können, vorgestellt.

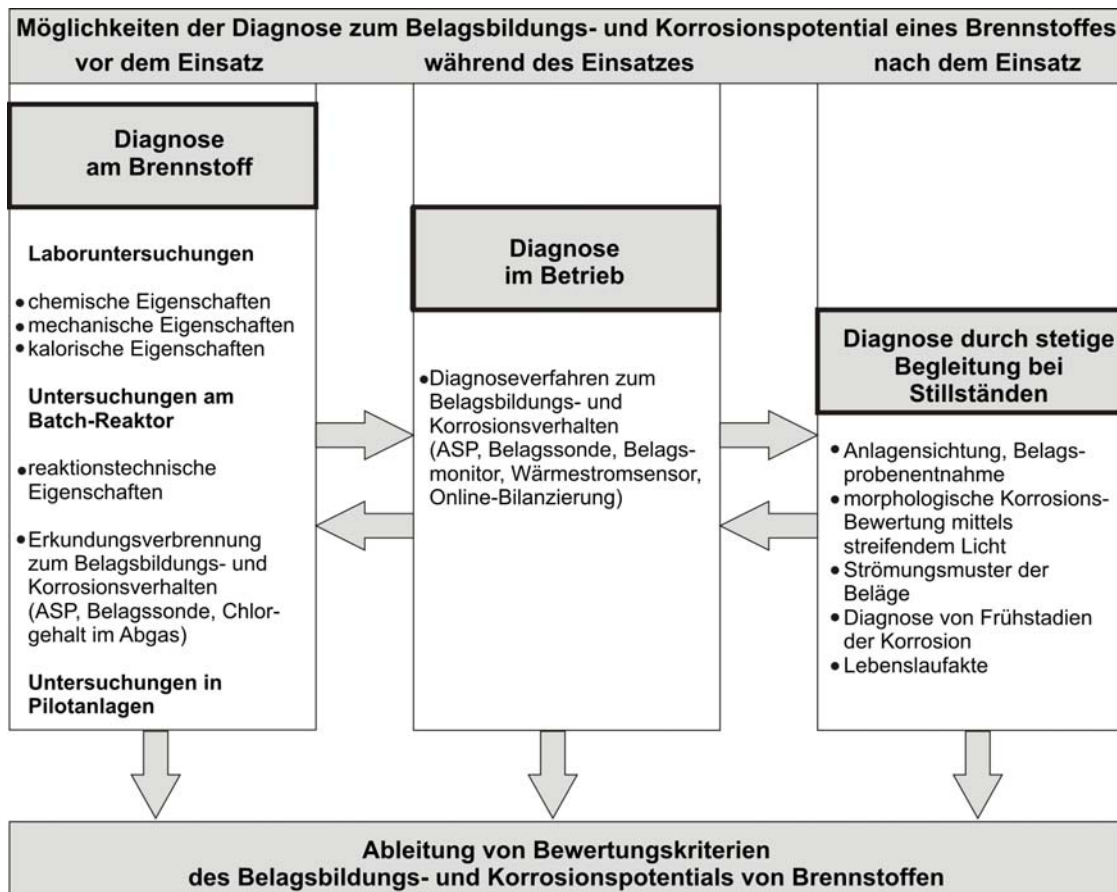


Abb. 2: Möglichkeiten der Diagnose zum Belagsbildungs- und Korrosionspotentials

3 METHODE DER „DIAGNOSE AM BRENNSTOFF“

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, eine Diagnose zum Belagsbildungs- und Korrosionspotential vor, während und nach dem Einsatz (siehe Abb. 2) des Brennstoffes in der jeweiligen Anlage durchzuführen. Man unterscheidet dabei grob in Diagnose am Brennstoff, Diagnose im Betrieb und Diagnose durch stetige Begleitung bei Stillständen.

Die in ihrer Aussage genaueste Möglichkeit, das Belagsbildungs- und Korrosionspotential zu bewerten, besteht – nach dem Einsatz – des Brennstoffes in der Anlage, während eines Stillstandes. Eine frühzeitige Erkennung von negativen Einflüssen auf die Anlage oder die Eignung des Brennstoffes für die jeweilige Anlage ist aber mit Hilfe dieser Methode nicht bzw. nur nach bereits gesammelten positiven oder negativen Erfahrungen mit dem Brennstoff möglich.

Dahingegen sind labortechnische Untersuchungen – vor dem Einsatz – des Brennstoffes in einer Anlage allgemein akzeptiert und in jedem Fall durchzuführen. So können auf relativ schnelle Art und Weise und vor allem ohne Schaden in der Anlage zu verursachen, erste Aussagen zu den Brennstoffeigenschaften (siehe Abb. 3) ermittelt werden. Auf die labortechnischen Untersuchungen wurde schon in einer Vielzahl von Veröffentlichungen eingegangen (z.B. Seggiani 1999 & Eckardt 2005), so dass diese hier nicht weiter erläutert werden. Nur im Hinblick auf die Fragestellung der Genauigkeit der erstellten Prognose, ausgehend von der Zusammensetzung des Brennstoffs (z.B. Schwefel zu Chlor-Verhältnis), sollte beachtet werden, dass das Korrosionsverhalten über die chemischen, kalorischen und mechanischen Eigenschaften hinaus durch die prozesstechnischen Gegebenheiten (Prozessführung, betriebliche und konstruktive Parameter), also den reaktionstechnischen Eigenschaften beeinflusst wird, welche nur unter realen (Technikums-, Pilot- und Reale Anlage) Prozessbedingungen ermittelbar sind.



Abb. 3: Eigenschaften von Brennstoffen

Für die Ermittlung der belagsbildenden Bestandteile besteht zur Diagnose während des Betriebes die Möglichkeit, die von der Fa. CheMin GmbH, Augsburg entwickelten und für großtechnische Anlagen erprobten sensorischen Verfahren ASP (Asche zu Salz Proportionen), Belagsmonitor und Belagssonde einzusetzen. Derzeit werden diese Verfahren zur Diagnose im Betrieb, d.h. in großtechnischen Anlagen, eingesetzt.

Die Verfahren sind in der Lage die Belagsbildungsprozesse abzubilden. Die Informationen zu den chemisch-mineralischen Milieuparametern des auf der Sonde/des Monitors gebildeten Belags werden mit ortsaufgelösten Analyseverfahren (Rasterelektronenmikroskop (REM) in Verbindung mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX)) ermittelt. Die isokinetische Beprobung der Rauchgaspartikel (Verfahrenskürzel: ASP, Asche-Salz-Proportionen) erzeugt ein Abbild der im Rauchgaspfad transportierten Frachten von festen und desublimierbaren Stoffen, sowie deren Proportionen untereinander in Abhängigkeit der Wechselwirkung Brennstoff-Feuerung. Diese Informationen lassen sich z.B. im ASP-Diagramm (Spiegel 2007) klassieren und sind relevant für Bewertungen des Korrosionspotentials.

Die Belagssonde und auch der Belagsmonitor sind in unterschiedlichen Temperaturfenstern einsetzbar, so dass eine ortsaufgelöste Beprobung entlang des gesamten Kessels möglich ist.

Grundsätzlich können diese mit sensorische Hilfsmitteln durchzuführenden Messungen auch in Technikums- und Pilotanlagen, z.B. in einem sog. Batch-Reaktor (Beckmann 2009) durchgeführt werden. Der Batch-Reaktor (siehe Abb. 4) eignet sich zur Charakterisierung von Brennstoffen. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse in Bezug auf die Abbrandgeschwindigkeit der Brennstoffe des hier genannten Batch-Reaktors fand in einem früheren Projekt (AiF-Forschungsvorhaben 2009) statt. In diesem Projekt wurden Ringversuche mit Holzhackschnitzeln in drei vom Aufbau her verschiedenen Batch-Reaktoren jedoch unter gleichen Bedingungen (Brennstoff, Luftzufuhr, Temperatur des Feuerraumes) durchgeführt, wobei eine sehr gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse festgestellt wurde.

In Abhängigkeit der eingesetzten Brennstoffe sind mit Hilfe eines Batch-Reaktors Parametervariationen (z.B. Luftstufung, Luftvorwärmung, etc.) zur gezielten Prozesseinstellung durchführbar. Die Durchführung dieser Untersuchungen im Vergleich zu kosten- und zeitintensiven großtechnischen Untersuchungen ist weniger aufwendig und erzeugt keinen Schaden in den großtechnischen Anlagen. Hinsichtlich der schnellen zeitlichen Verfügbarkeit der ermittelten Daten, in Abhängigkeit der in großer Anzahl durchführbaren Parametervariationen im Batch-

Reaktor soll die Möglichkeit die belagsbildenden Bestandteile zu ermitteln erprobt werden, um somit Aussagen zur Bewertung von Brennstoffen hinsichtlich des Belagsbildungs- und Korrosionspotentials zu treffen. Diese Methode, wird von den Autoren als Diagnose am Brennstoff (siehe auch Abb. 2) bezeichnet.

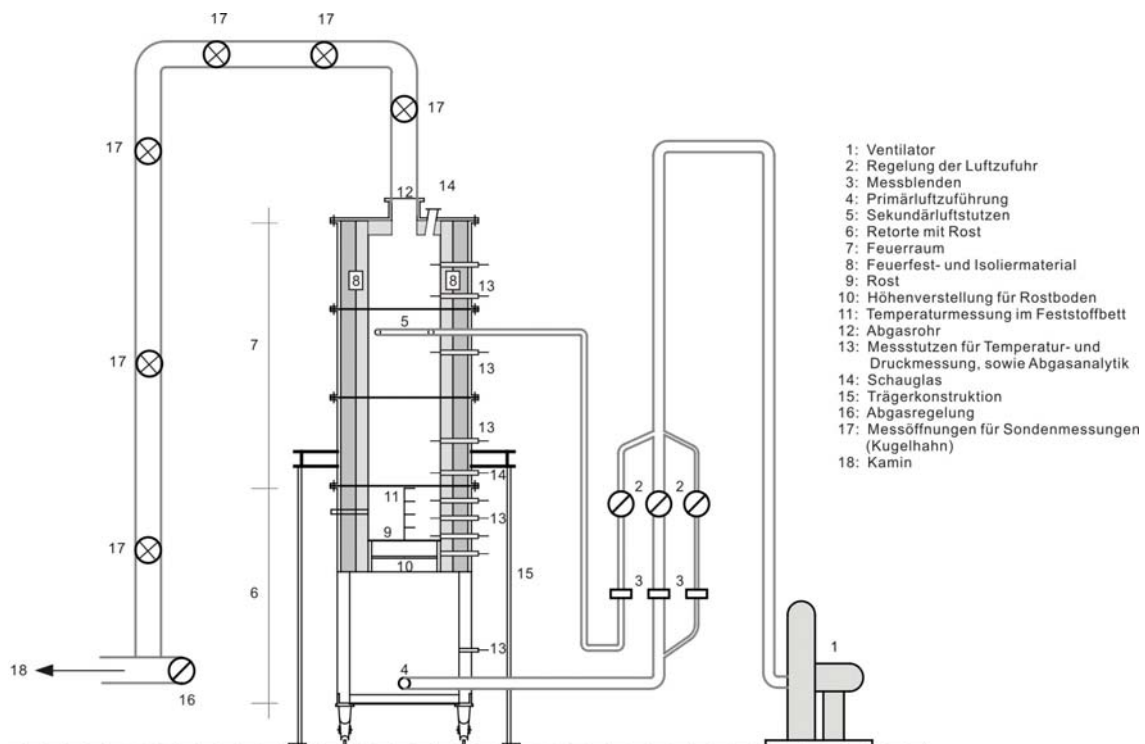


Abb. 4: Schema des Batch-Reaktors

Zur Erprobung dieser Methode sind vergleichende Untersuchungen durchzuführen, wobei die ermittelten Daten – vor dem Einsatz – im Batch-Reaktor und – während des Einsatzes – in einer großtechnischen Anlage gegenüberzustellen sind. Zum Einen um die Möglichkeit der realen Prozessabbildung im Batch-Reaktor zu prüfen und zum Anderen um die mit Hilfe der sensorischen Hilfsmittel gemessenen Daten zu vergleichen und Abhängigkeiten dieser z.B. zu anderen Methoden (Wärmestromdichtemessung) zu ermitteln.

Wie weiter oben schon erwähnt wird auf dem Weg durch den Dampferzeuger in einer großtechnischen Anlage das heiße Abgas abgekühlt, wobei sich die gasförmigen chloridischen Salze, je nach Sättigungskonzentration und Temperatur in flüssige bzw. feste Partikel umwandeln – ablagerungsfähig werden und am Belagsaufbau teilnehmen können. Im Batch-Reaktor sind entlang des Abgas-Weges Messöffnungen vorhanden, welche es ermöglichen die Messung im gleichen Temperaturfenster (ca. 800 °C bis ca. 200 °C) ähnlich der Messungen in großtechnischen Anlage durchzuführen, was eine Vergleichbarkeit der Messungen, d.h. der gemessenen belagsbildenden Substanzen ermöglicht.

Mit Hilfe der Belagssonde werden die am Belagsaufbau teilnehmenden Substanzen ermittelt. Eine temperierte Sonde wird dabei in den Abgasstrom geführt, wobei über ein Drahtgitter isokinetisch ein Teil des Abgasstromes abgesaugt wird. Die sich im Abgasstrom befindlichen Partikel (fest bis flüssig) setzen sich dabei auf dem Drahtgitter ab (siehe Abb. 5). Durch eine Analyse der Partikel auf dem Drahtgitter mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) sind diese in grobe und feine, wie auch in feste bzw. sublimierte Partikel zu untergliedern. Durch Punkt- bzw. Flächenmessung mit Hilfe der Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) kann quantitativ und qualitativ die Zusammensetzung der Partikel bestimmt werden. Ein Vergleich dieser Messungen in unterschiedlichen Temperaturfenster ermöglicht es An- oder Abreicherungen bestimmter Substanzen (hier vor allem die korrosionsrelevanten) ortsspezifisch zu ermitteln (Spiegel 2008).

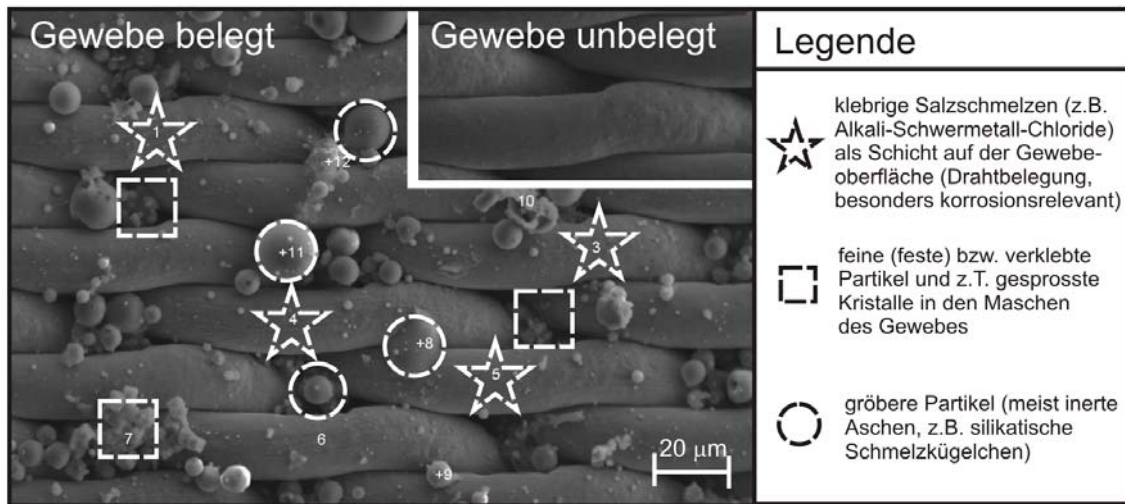


Abb. 5: REM-Aufnahme eines belegten und unbelegten Drahtgitters und Einteilung der Partikel bei der Belagssondenmessung

Einen weiteren Erkenntnisgewinn zum Belagsbildung- und Korrosionspotential mit Hilfe der hier vorgestellten Methode verspricht die Möglichkeit mit Hilfe dieser Methode verschiedenste Brennstoffe (mit unterschiedlichsten Korrosionspotential) zu untersuchen, um so vergleichende brennstoffspezifische Aussagen, in Abhängigkeit des jeweiligen Einsatzbereiches ableiten zu können. In Tab. 1 ist eine Auswahl verschiedener Brennstoffe (Steinkohle, Holzpellets, Ersatzbrennstoff aus Gewerbeabfällen und Zellstoffpellets) und deren im Labor ermittelten spezifischen Eigenschaften aufgeführt, um die Bandbreiten der Eigenschaften der alternativen Brennstoffe vorzustellen. Im Folgenden soll kurz auf die charakteristischen Unterschiede der Brennstoffe eingegangen werden:

- Ausgehend von unterschiedlichen Elementaranalysen ergibt sich auch ein weites Band an Heizwerten von Steinkohle mit ca. 27 MJ/kg bis hin zu Holz- und Zellstoffpellets mit ca. 15 MJ/kg.
- Im Hinblick auf die Ascheanalysen sind die Hauptbestandteil bei der Steinkohle der Silizium-Gehalt und bei den Holzpellets der Calciumgehalt. Bei den Holzpellets ist des Weiteren der hohe Anteil an Kalium zu nennen. Die Asche der Zellstoffpellets hat einen sehr hohen Anteil an Natrium, was das Asche-Schmelzverhalten negativ beeinflusst (sehr geringe Schmelztemperaturen).
- Der Ersatzbrennstoff aus Abfall ist geprägt durch hohe Chlor-Gehalte, was sich auf die Verflüchtigung von Schwermetallen, welche in der Asche in großer Anzahl und Menge zu finden sind, positiv auswirkt und auf ein erhöhtes Korrosionspotential hinweist.

Mit Hilfe der Diagnose am Brennstoff können Erkundungsverbrennungen zum Einen z.B. zur Ermittlung der Zünd- und Abbrandgeschwindigkeit, je nach eingestellter Prozessführung bestimmt werden und zum Anderen mit Hilfe der Belagssondenmessung, die am Belagsbildung teilnehmenden aus dem Brennstoffbett flüchtigen Substanzen erfasst werden. Ausgehend von deren chemischen Zusammensetzung und dem jeweiligen Aggregatzustand („eutektische Schmelzen“ – sichtbar auf dem Drahtgitter) ist es möglich orientierende Aussagen zum Korrosionspotential der am Belagsaufbau teilnehmenden Partikel zu treffen. Erste Ergebnisse der Belagssondenmessung im Batch-Reaktor im Vergleich zu Messungen im realen Betrieb werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

Tab 1.: Laboruntersuchungen unterschiedlicher Brennstoffe

Bezeichnung				Steinkohle	Holzpellets	Ersatzbrennstoff	Zellstoffpellets
Zusätzliche Beschreibung						Aus Gewerbeabfall (mechanische Aufbereitung)	Reststoff
Einsatzbereiche				Wirbelschicht-Kraftwerk	Wirbelschicht-Kraftwerk	Zement-Ofen Kraftwerk	Rostfeuerung
Einheit							
1. Chemische Eigenschaften							
Wassergehalt	w	roh	Ma.-%	9,81	4,28	12,50	5,27
Aschegehalt	a	wf	Ma.-%	12,07	0,31	12,95	9,53
Kohlenstoff	c	wf	Ma.-%	76,90	47,80	54,56	44,20
Wasserstoff	h	wf	Ma.-%	4,04	5,77	7,44	5,80
Sauerstoff	o	wf	Ma.-%	4,29	45,50	35,61	49,96
Stickstoff	n	wf	Ma.-%	1,80	0,49	1,96	0,01
Schwefel	s	wf	Ma.-%	0,76		0,43	0,03
(Gesamt)							
Chlor (Gesamt)	cl	wf	Ma.-%	0,14	0,13	1,07	0,008
Flüchtige Bestandteile	fl	roh	Ma.-%	n.b.	n.b.	75,45	n.b.
Spurenanalyse Asche							
Aluminium	Al ₂ O ₃	wf	Ma.-%	n.b.	n.b.	7,54	0,20
Natrium	Na ₂ O	wf	Ma.-%	1,33	0,59	0,55	53,20
Kalium	K ₂ O	wf	Ma.-%	2,07	25,75	0,97	0,13
Calcium	CaO	wf	Ma.-%	4,94	44,10	30,71	0,60
Eisen	Fe ₂ O ₃	wf	Ma.-%	4,68	2,02	4,71	0,07
Magnesium	MgO	wf	Ma.-%	1,01	8,84	2,37	0,06
Phosphor	P ₂ O ₅	wf	Ma.-%	n.b.	n.b.	n.b.	0,64
Silicium	SiO ₂	wf	Ma.-%	47,10	4,73	17,42	0,00
Schwermetalle Asche							
Cadmium	Cd	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	2,00	0,186
Thallium	Tl	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	< 0,20	n.b.
Quecksilber	Hg	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	0,20	< 0,03
Arsen	As	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	< 2,00	3,63
Kobalt	Co	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	7,00	< 1,00
Nickel	Ni	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	50,00	37,50
Selen	Se	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	< 10,00	n.b.
Tellur	Te	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	< 10,00	n.b.
Antimon	Sb	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	39,00	16,15
Blei	Pb	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	140,00	6,38
Chrom	Cr	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	260,00	23,50
Kupfer	Cu	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	730,00	13,90
Mangan	Mn	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	130,00	39,50
Vanadium	V	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	8,00	9,70
Zinn	Sn	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	< 10,00	n.b.
Zink	Zn	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	299,90
Beryllium	Be	wf	mg/kg	n.b.	n.b.	< 0,20	n.b.
Ascheschmelzverhalten							
Erweichungstemperatur	°C			> 1.300	> 1.300	937	700
Halbkugeltemperatur	°C			> 1.300	> 1.300	1.197	800
Fließtemperatur	°C			> 1.300	> 1.300	1.255	825
2. Mechanische Eigenschaften							
Maximale Korngröße (Maximalwerte)	mm			20	25	30	25
Anlieferungsform/Schüttdichte							
staubförmiges Material							
körniges Material				X		X	
pelletiertes Material					X		X

Schüttdichte		kg/m ³	850	650	150	670
3. Kalorische Eigenschaften						
Heizwert	roh	MJ/kg	26,62	17,77	21,98	14,77
	wf	MJ/kg	29,78	18,80	25,47	15,77

4 ERGEBNISSE

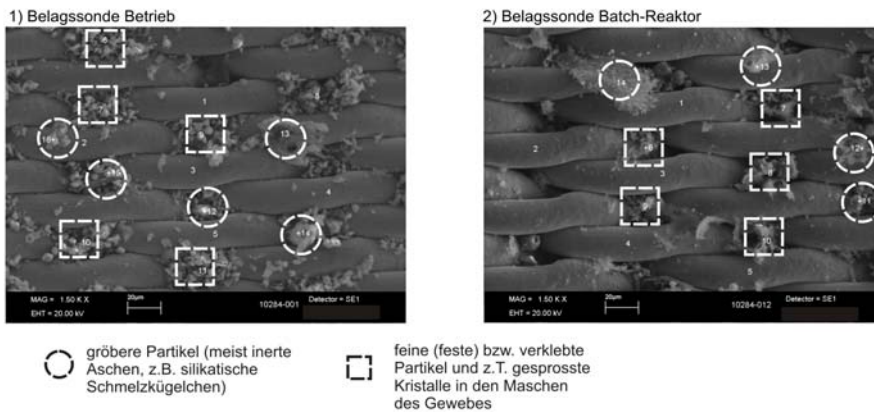
Die hier vorgestellten Ergebnisse stammen aus Untersuchungen an einer zirkulierenden Wirbelschichtanlage, bei der die Auswirkungen der Substitution von Regelbrennstoffen (Steinkohle) durch Biomasse-Brennstoffe (Holzpellets) untersucht wurden.

Zur Ermittlung der chemischen, kalorischen und mechanischen Eigenschaften wurden im ersten Schritt Laboruntersuchungen durchgeführt, wodurch erste orientierende Werte und ein Vergleich der Brennstoffeigenschaften möglich ist (siehe auch Tab. 1).

Laboranalysen sind als erster Schritt zur Brennstoffcharakterisierung notwendig, z.B. um den Biomasse-Brennstoffbedarf bei der Substitution zu bestimmen. Da die Feuerungswärmeleistung trotz der Substitution des fossilen Brennstoffes Steinkohle (Verringerung des Massenstromes) durch den Biomasse-Brennstoff Holzpellets konstant bleiben soll, kann ausgehend von den im Labor bestimmten Heizwerten der einzusetzende Massenstrom beider Brennstoffe theoretisch berechnet werden.

Vergleichende Untersuchungen im Technikum (Batch-Reaktor) und in der Praxis (im Betrieb)

Drahtgitter der Belagssondenmessung im Betrieb und im Batch-Reaktor (REM-Analyse) bei einem Brennstoffgemisch aus Steinkohle und Holzpellets



Analyse der Partikel auf der Belagssonde durch Punktmessungen mittels EDX im Vergleich zu Laborwerten der reinen Steinkohle und der reinen Holzpellets

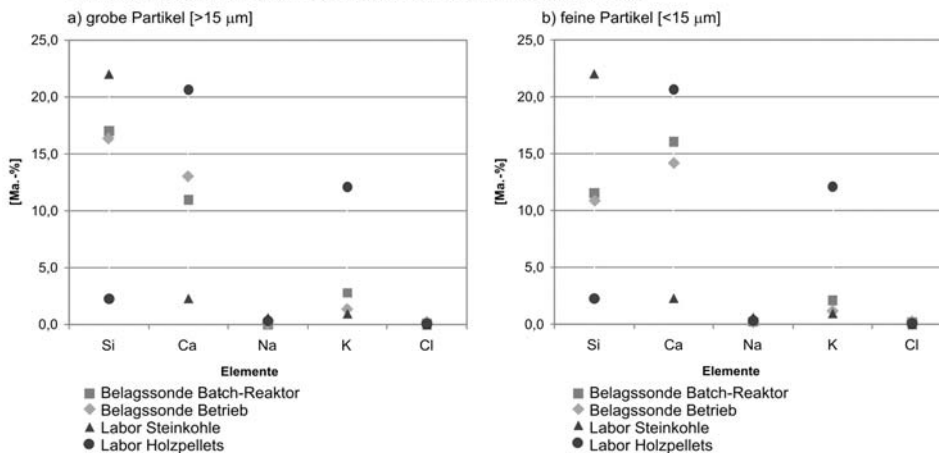


Abb. 6: Zusammenfassende Ergebnisse der Belagssondenmessungen im Vergleich zu den Laborwerten

Ausgehend von den labortechnischen Ergebnissen soll nun auf die isokinetische Beprobung im Batch-Reaktor und in einer Wirbelschichtanlage („im Betrieb“) eingegangen werden. Dazu wurden Belagssondenmessungen in beiden Anlagen durchgeführt. Die Beprobung erfolgte dabei identisch bei ähnlichen Temperaturverhältnissen (ca. 300 °C) und ähnlichen Prozessbedingungen, um die ersten Ergebnisse am Batch-Reaktor mit denen der Wirbelschichtanlage vergleichen zu können.

Optisch sind Unterschiede, der auf der Belagssonde abgelagerten Partikel (siehe Abb.), erkennbar, sowohl von der Fracht, als auch von der Größe der Partikel. Die Struktur der Partikel hingegen ist sehr ähnlich. In den meisten Fällen handelt es sich hier um grobe bis feine feste Partikel.

Die Unterschiede sind zum Teil darin begründet, dass die Belagssondenmessung in dem Batch-Reaktor mit einer Brennstoffmischung von 50% Steinkohle und 50% Holzpellets und in der Wirbelschichtanlage mit einer Brennstoffmischung von 65% Steinkohle und 35% Holzpellets bezogen auf die Feuerungswärmeleistung, durchgeführt wurden.

Ausgehend von dem Sedimentationsgefüge auf dem Drahtgitter wurden die chemischen Daten aus Punkt- und Kleinflächenmessungen mittels EDX der abgelagerten Partikel untersucht. In Abb. ist der Vergleich der Messungen – Batch-Reaktor und Betrieb (Wirbelschichtanlage) – für Silizium, Calcium, Natrium, Kalium und Chlor dargestellt. Vergleichend sind auch die im Labor ermittelten Werte der jeweiligen Elemente in der Asche der Steinkohle und der Holzpellets aufgeführt.

Die chemischen Daten aus Punkt- und Kleinflächenmessungen der abgelagerten Partikel von den Belagssondenmessungen im Batch-Reaktor und im Betrieb (Wirbelschichtanlage) stimmen in der Größenordnung gut überein. Des Weiteren liegen sie erwartungsgemäß zwischen den Laboranalysen (Asche) der einzelnen Brennstoffe. Die gute Übereinstimmung der Messungen im Batch-Reaktor, im Vergleich zu den Werten der realen Anlage, zeigt, dass es realistisch ist, mit Hilfe des Batch-Reaktors, eine Diagnose ausgehend vom Brennstoff zum Belagsbildungs- und Korrosionspotential – vor dem Einsatz – in der Anlage zu erstellen.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die alleinige Betrachtung des Brennstoffes anhand von Laboranalysen ist im Hinblick auf das Belagsbildungs- und Korrosionspotentials nicht aussagekräftig.

Der Brennstoff wird in einer technischen Feuerung eingesetzt und ist dort den entsprechenden Prozessbedingungen ausgesetzt, über die der Umwandlungsprozess vom Brennstoff zum Rauchgas in Verbindung mit den jeweiligen Anlagenparametern gesteuert wird. Beispielsweise können Alkali- und Schwermetalle und Halogene je nach Prozessbedingungen in verschiedenen Verbindungen auftreten. Relevant für die Belagsbildung und die Korrosion sind nur bestimmte Bedingungen, die entsprechend ihrer Konzentration und dem Dampfdruck, bei den jeweils herrschenden Temperaturen der Heizflächen, Beläge ausbilden.

Die Prozessbedingungen von technischen Feuerungen lassen sich verhältnismäßig gut in Technikums- und Pilotanlagen abbilden. Über die Beprobung des Abgases entlang des Abgasweges (Abkühlung) lassen sich Informationen über die Elemente und Verbindungen gewinnen und dadurch eine Abschätzung hinsichtlich des Belagsbildungs- und Korrosionspotentials ermitteln.

In diesem Beitrag wurde eine Methode vorgestellt, bei welcher eine Brennstoffcharge im Kilogramm-Bereich in einem Batch-Reaktor unter realitätsnahen Prozessbedingungen verbrannt wird und über eine sog. Belagssonde entlang des Abgasweges die Partikel (grobe bis feine, feste bis zum Teil flüssige) aufgefangen werden. Die mineralogische und chemische Analyse dieser Partikel liefert Aussagen zu dem Belagsbildungs- und Korrosionspotential.

Es handelt sich hier um eine Übertragung der bei großtechnischen Anlagen bereits bewährten ASP-Untersuchungen auf Pilot- und Technikumsanlagen mit dem Ziel Brennstoffe vor Ihrem Einsatz in einer großtechnischen Anlage „vor dem Einsatz“ orientierend abschätzen zu können.

LITERATUR

- AiF-Vorschungsvorhaben (2009) Substitution von Regelbrennstoffen durch Ersatzbrennstoffe. AiF-Nr. 14894 BG. Beckmann, M., Bauhaus-Universität Weimar; Scholz, R., Technische Universität Clausthal, Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik; Flamme, S., Institut für Abfall, Abwasser, Site und Facility Management e.V., Ahlen; Seifert, H., Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Eggenstein-Leopoldshafen.
- Beckmann, M., Krüger, S., Gebauer, K., Pohl, M., Spiegel, W. & Müller, W. (2009) Methoden der Korrosionsdiagnose bei der Verbrennung schwieriger Brennstoffe. Thomé-Kozmiensky, K.J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 6. Neuruppin: TK Verlag, 443 – 460, ISBN: 978-3-935317-39-9, Berlin.
- Eckardt, S. (2005) Anforderungen an die Aufbereitung von Siedlungs- und Produktionsabfällen zu Ersatzbrennstoffen für die thermische Nutzung in Kraftwerken und industriellen Feuerungsanlagen. Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten der Technischen Universität Dresden. Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, Bd. 41, ISBN 3-934253-34-2.
- Frach, M. & Simon, S. (2002) Erfindung (Patent Nummer DE 102 48 312 A1), 2002.
- Grabke, H.J., Reese, E. & Spiegel, M. (1995) The effects of chlorides, hydrogen chloride and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. In: Corrosion Science 37, 1.023 – 1.043.
- Hjörnhede, A. (2009) ChlorOut: Reduction of corrosion in waste wood fired boilers. In: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion. Freiberg: Verlag SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, ISBN: 978-3-934409-45-3.
- Horeni, M. (2007) Möglichkeiten für die energetische Optimierung von Müllverbrennungsanlagen – Entwicklung, Erprobung und Validierung eines Online-Bilanzierungsprogramms. Papierfliegerverlag Clausthal-Zellerfeld, Dissertation, ISBN: 3-89720-889-X.
- Kautz, K. & Warnecke, R. (2003) Der Einsatz rauchgasseitiger Additive vor dem Hintergrund der verschieden starken Korrosions- und Verschmutzungsgefährdungen unterschiedlich ausgelegter Müllheizkraftwerke. In: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion. Freiberg: Verlag SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, 279 – 289.
- Krüger, S. (2009) Wärmestrommessung an Membranwänden von Dampferzeugern. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Dissertation, ISBN: 978-3-935317-41-2.
- Kupka, T., Mancini, M., Irmer, M. & Weber, R. (2008) Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel. In: Fuel 87, 2.824 – 2.837.
- Müller, C., Frach, M., Mußmann, B. & Schumacher, M. (2010) Direkte Messung und dynamische Softwarealgorithmen ideale Kombination für erhöhte Dampferzeugereffizienz. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN: 978-3-935317-46-7, 327 – 335.
- Seggiani, M. (1999) Empirical correlations of the ash fusion temperatures and temperature of critical viscosity for coal and biomass ashes. In: Fuel 78, 1.121 – 1.125.
- Spiegel, M. (1999) Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants. Materials and Corrosion 50: 373 – 393.
- Spiegel, M. (2003) Reaktionen und Korrosion im System Rauchgase, Flugasche und metallische Rohrwerkstoffe. Habilitationsschrift, Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, Aachen.
- Spiegel, W., Herzog, T., Jordan, R., Magel, G., Müller, W. & Schmidl, W. (2007) Korrosionsfrüherkennung bei Abfall-, Biomasse und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN: 978-3-935317-30-6.
- Spiegel, W., Herzog, T., Jordan, R., Magel, G., Müller, W. & Schmidl, W. (2008) Korrosion in Biomasseverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN: 978-3-935317-34-4.
- Spiegel, W., Herzog, T., Jordan, R., Magel, G., Müller, W. & Schmidl, W. (2010) Empirische Befunde am Kessel – Wärmestromdichte korreliert mit korrosionsdynamik. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN: 978-3-935317-46-7.