

PartikelGitterNetzSonde – Korrosionsdiagnose bei der Verbrennung schwieriger Brennstoffe

Martin Pohl, Michael Beckmann, Thomas Herzog, Wolfgang Spiegel, Marie Kaiser und Joos Brell

1.	Hintergrund: Brennstoff, Partikelfreisetzung und Belagsbildung.....	340
2.	Methode der Partikelgitternetzsonden-Messung	347
2.1.	Probenahme.....	347
2.2.	Analyse der Partikel und Grundlagen für die Bewertung.....	347
3.	Anwendung der Methode	351
3.1.	Zielstellung.....	351
3.2.	Beispiele zum Einsatz der Partikelgitternetzsonde im Batch-Reaktor	353
4.	Zusammenfassung	356
5.	Literatur.....	356

Aus ökologischer, aber auch aus ökonomischer Sicht ist es erforderlich, eine hohe Energieeffizienz und eine hohe Verfügbarkeit bei der Strom- und Wärmeengewinnung in Brennstoff befeuerten Kraftwerken zu erzielen. Vor allem beim Einsatz von Biomassebrennstoffen, Ersatzbrennstoffen und Abfällen stehen diesen Zielen die Belagsbildung und das damit verbundene Korrosionspotential dieser Brennstoffe gegenüber.

Das Belagsbildungs- und Korrosionspotential wird zunächst bestimmt durch die aus dem Brennstoff freigesetzten festen, flüssigen und gasförmigen mineralischen Komponenten [Partikel], welche sich auf den kälteren Wärmeübertragerheizflächen absetzen, damit Beläge bilden und ihre korrosive Wirkung entfalten. Für eine Bewertung der korrosiven Wirkung der entstehenden Beläge sind dabei detaillierte Kenntnisse der entsprechenden Vorläufersubstanzen (z.B. Form, Größe, Aggregatzustand und Chemie der Partikel) von 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 von Brennstoffen (z.B. Elementar-, Immediatanalysen zur Ermittlung der Brennstoffzusammensetzung usw.) nicht ermittelbar. Auch eine daraus abgeleitete kennzahlenbezogene Bewertung [1] ist für alternative Brennstoffe, wie Abfallbrennstoffe und Biomasse nicht zielführend – vielmehr müssen die Untersuchungen unter realitätsnahen Prozessbedingungen

durchgeführt werden. Dazu sind spezifische Untersuchungen mit unterschiedlichen Parametervariationen in Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffes und der Feuerungsführung notwendig. Diese Untersuchungen können in realen Anlagen durchgeführt werden. Aber auch Untersuchungen in Technikums- oder Pilotanlagen sind möglich. Mit Hilfe dieser Untersuchungen können Abschätzungen des Belagsbildungs- und Korrosionspotentials eines Brennstoffes auch vor dem großtechnischen Einsatz getroffen werden und so z.B. zu dem Einsatz neuer, im Betrieb noch nicht erprobter, Brennstoffe erste Aussagen liefern. Der Grundgedanke ist dabei, die in großtechnischen Anlagen verwendete Messtechnik auch in Technikums- oder Pilotanlagen einzusetzen, d.h. methodisch die gleichen Ansätze hinsichtlich der Messtechnik und Auswertung der Messungen zu nutzen.

Die Methode der *Partikelgitternetzsonde*, welche im Rahmen der von den Autoren sogenannten Diagnose am Brennstoff ([1, 2 und 3]) schon vorgestellt wurde, steht in diesem Beitrag im Vordergrund. Mit dieser Methode ist es möglich die freigesetzten, belagsbildenden Bestandteile im Abgas abzubilden, zu analysieren und im Weiteren Aussagen zum Belagsbildungs- und Korrosionspotential des Brennstoffes, abhängig von den Prozessbedingungen, abzuleiten.

1. Hintergrund: Brennstoff, Partikelfreisetzung und Belagsbildung

Die in Kraftwerken (hier im besonderen Biomasse-, Ersatzbrennstoff- und abfallbefeuerte Anlagen) auftretenden Beläge können abhängig von der Brennstoffzusammensetzung und den umgebenden Bedingungen von sehr unterschiedlicher Struktur und Zusammensetzung sein. Das Spektrum reicht dabei von einem recht lockeren, hochporösen Aufbau über eine versinterte, weniger poröse Struktur, bis hin zu schmelzflüssigen Ablagerungen. Das damit verbundene Korrosionspotential ist dabei wesentlich von der stofflichen Zusammensetzung der Ablagerung sowie deren Temperaturniveau, dem Temperaturgradient und den Stofftransportvorgängen (z.B. Diffusion, Partialdrücke usw.) abhängig. Innerhalb der Beläge hängen die korrosiven Eigenschaften vor allem von den auftretenden Elementverbindungen, dem vorliegenden Aggregatzustand und der für Reaktionen notwendigen Aktivierungsenergie ab. Somit existiert ein qualitativer, wechselseitig wirkender Zusammenhang zwischen der Bildung und dem Aufbau von Ablagerungen, den auftretenden Korrosionserscheinungen sowie der in der Belagsschicht vorliegenden Verteilung der Temperatur und entsprechend auch der Wärmestromdichte [4].

Damit ein Belag überhaupt gebildet werden kann bzw. eine Ablagerung von Partikeln überhaupt stattfindet, müssen bei der Verbrennung zunächst Bestandteile freigesetzt werden. Ein Anteil dieser freigesetzten Bestandteile wird dann zu einer Oberfläche hin transportiert und lagert sich dort ab. Neben dem weiter oben beschriebenen Zusammenhang zwischen Belag, Korrosionserscheinung und Temperatur bzw. Wärmestromdichte gibt es also hinsichtlich der Bildung und der Struktur von Ablagerungen einen weiteren Zusammenhang zu den freigesetzten, sich im Abgas befindenden Stoffen (Partikel und gelöste Stoffe), in Abhängigkeit von deren Eigenschaften. Im Weiteren wird auf diese Eigenschaften näher eingegangen.

In Bild 1 ist eine grobe Einteilung der im Abgas transportierten mineralischen Bestandteile nach Herkunft, Bindung im Brennstoff, Freisetzung, Partikelbildungs- und wachstum, Größe, Aggregatzustand, Grundform, Chemie-Reaktivität und Ablagerung dargestellt, welche im Folgenden erläutert wird.

Herkunft	Oxidationsmittel	Brennstoff	Hilfsstoffe (Additive)	abgelagerte und wieder freigesetzte Partikel		
Bindung im Brennstoff	Bestandteile in den organischen Verbindungen der Brennstoffsubstanz		mineralische Bestandteile in der Brennstoffsubstanz		Fremdstoffe	
			Salze	Oxide, Silikate, Carbonate		
Größe	grob bis sehr grob (> 10 µm)		fein (1 µm bis 10 µm)		sehr fein (< 1 µm)	
Aggregatzustand	fest		flüssig oder schmelzflüssig		gasförmig	
Grundform	kugelförmig		kristallförmig		nicht kugel- oder kristallförmig	
	als Einzelpartikel	als Agglomeration	als Einzelpartikel	als Agglomeration	als Einzelpartikel	als Agglomeration
Chemie/Reaktivität	chemische Elemente und Verbindungen					
	nicht reaktiv		reaktiv		sehr reaktiv	
Partikelfreisetzung; Partikelbildung und Wachstum	durch die jeweiligen Bedingungen mitgerissene Partikel (Strömung)			gasförmig freigesetzte mineralische Bestandteile		
				Koagulation, Nucleation, Agglomeration		Kondensation, Desublimation
	Nachreaktionen der freigesetzten Partikel (z.B. mit dem Abgas oder der Partikel untereinander usw.)					
Ablagerung (Mechanismen)	Thermophorese		Impaktion		Andere (Gravitation, Interzeption, Wirbelträchtigkeit, Elektrophorese, Kondensation, Scherkraft und Koagulation)	

Umgebungsbedingungen/
Apparatetechnik/
Brennstoffart

Temperatur
(Verlauf, Gradienten),
Abgaszusammensetzung
(O₂-Partialdruck),
Strömungsverhältnisse
(turbulent, laminar,
Toträume)

Bild 1: Grobe Einteilung der freigesetzten mineralischen Bestandteile nach Herkunft, Bindung im Brennstoff, Partikelwachstum und Freisetzung, Größe, Aggregatzustand, Grundform, Chemie-Reaktivität, Ablagerung (zwischen den einzelnen horizontalen Gliederungen bestehen in dieser Abbildung zunächst keine vertikal ablesbaren Beziehungen)

Herkunft

Die sich im Abgasstrom befindenden Partikel können der Herkunft nach wie folgt eingeteilt werden:

- Partikel aus dem Oxidationsmittel (in der Regel die Verbrennungsluft (siehe z.B. [5]), aber auch Wasserdampf, sauerstoffhaltige Komponenten eines rezirkulierten Abgases sowie technisch reiner Sauerstoff),
- Partikel aus dem Brennstoff,
- Partikel, welche zusätzlich über Hilfsstoffe (sogenannte Additive, beispielsweise zur Entschwefelung oder Entstickung des Abgases) in den Prozess eingebracht werden oder sich dadurch bilden und
- bereits abgelagerte und wieder abgelöste (z.B. durch Schwerkraft, Erosion usw.) Partikel.

Die Partikel aus dem Brennstoff spielen dabei die übergeordnete Rolle. Im Weiteren wird näher auf die Bindungsform der mineralischen Bestandteile im Brennstoff eingegangen.

Bindung im Brennstoff

Die Systematik hinsichtlich der Bindung der mineralischen Bestandteile im Brennstoff wurde ursprünglich für fossile Brennstoffe aufgestellt, diese wird im Weiteren vorgestellt und in ähnlicher Weise auf Biomasse- und Abfallbrennstoffe übertragen. Feste Brennstoffe bestehen grundsätzlich aus den Fraktionen brennbare organische Substanz, Wasser und mineralische Bestandteile. Die mineralischen Bestandteile kann man dabei weiter untergliedern. In [6] erfolgt eine Einteilung der Minerale und Mineralgemenge für Kohlen nach syngenetischer und epigenetischer Einlagerung beziehungsweise Beimengung.

Eine syngenetische Einlagerung beschreibt dabei Vorgänge, die im Zeitraum der Kohleentstehung (Inkohlung) ablaufen und die epigenetische Einlagerung beschreibt Vorgänge, die sich nach der Inkohlung ereignen. Im Hinblick auf den weiteren Weg der Kohle bis zur Verbrennung ist es zudem möglich, dass weitere Fremdstoffe (Fremdmineralien) während des Transports zum Kraftwerk und der Lagerung auf einer Kohlehalde eingetragen werden.

Zu den syngenetischen Mineralen und Mineralgemengen in Kohlen sind Nebengestein und Bergemittel (aus dem Abbau), mineralische Bestandteile in der Kohlesubstanz (aus der Verwitterungslösung) sowie anorganische Bestandteile in der organischen Substanz (Aufnahme durch die Pflanze mit der Nährlösung aus dem Boden) zu zählen. Ergänzend können darüber hinaus für Kohlen umweltbedingte Verschmutzungen während des Entwicklungsprozesses des pflanzlichen Ausgangsmaterials, z.B. durch Staub und Sand, ebenfalls in diese Kategorie eingeordnet werden.

Übertragen auf die Brennstoffe Biomasse, Ersatzbrennstoff und Abfall ist hinsichtlich der epigenetischen Minerale ableitbar, dass aufgrund der wesentlich kürzeren Entstehungszeitspanne keine Vorgänge ablaufen, die mit der Bildung epigenetischer Minerale vergleichbar wären. Hinsichtlich der syngenetischen Minerale kann man in Anlehnung an die Kohle, für die Einlagerung im Zeitraum der Kohleentstehung, für Biomassen auch den Wachstumsprozess zugrunde legen (Wachstumsprozess – z.B. Einlagerung von Alkalien – (Kalium, Natrium) die organischer oder anorganischer Bestandteil in der Pflanzenstruktur sein können). Die organische Brennstoffsubstanz (Pflanzenstruktur) besteht dabei hauptsächlich aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Für Abfall und Ersatzbrennstoffe kann der Produktionsprozess der jeweiligen Produkte zugrunde gelegt werden. Je nach Abfallfraktion (z.B. Pappe/Papier/Kartonagen; Kunststoffe, Sperrmüll, Gartenabfälle) sind jeweils unterschiedliche mineralische Bestandteile zu finden. Die unterschiedlichen Abfallfraktionen bilden dabei die Brennstoffsubstanz. Vor allem in der Kunststoff-Fraktion (als Weichmacher, Flammhemmer usw.), aber auch in der Fraktion Textilien, z.B. in Leder (je nach Gerbprozess), sind signifikante Mengen an Schwermetallen in der Brennstoffsubstanz enthalten.

Hinsichtlich der Fremdstoffe ist bei Biomasse- und Abfall-Brennstoffen, in Anlehnung an die Kohle, während der Sammlung (bei Biomasse z.B. Ernte (Erde, Staub) oder während

des Holzeinschlages (Wurzelerde, Sand)) sowie auf dem Transportweg und bei der Zwischenlagerung mit einer Verunreinigung zu rechnen. In Bezug auf die Fremdstoffe (Fremdmineralien) unterscheidet sich der Abfall von den Ersatzbrennstoffen. Bei der Aufbereitung zum Ersatzbrennstoff wird z.B. ein Teil dieser Fremdstoffe abgeschieden, meist als Feinfraktion (z.B. die Fraktion < 20 mm). Somit ändert sich der Anteil der mineralischen Bestandteile (hinsichtlich der Fremdstoffe) im Ersatzbrennstoff im Vergleich zu Abfällen.

Nach [7] und [8] kann man die mineralischen Bestandteile zunächst für Kohle, erweitert aber auch für Biomassen ([9] und [10]), hinsichtlich ihrer Lösbarkeit (Reaktivität) in ähnlicher Weise in

- wasserlösliche Salze (z.B. K_2SO_4 , KCl)
- Bestandteile in den organischen Verbindungen der Brennstoffsubstanz (z.B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+})
- mineralische Bestandteile in der Brennstoffsubstanz (SiO_2 (Opal), CaC_2O_4 (Calcium-Oxalat)) und
- Fremdstoffe (Quarz, Feldspat, Ton)

untergliedern. Die Analyse-Methode ist dabei die chemische Fraktionierung. Dem Brennstoff werden dabei der Reihe nach verschiedene Lösungsmittel (Wasser, Ammoniumacetat, Salzsäure) zugegeben. Die drei sich ergebenden flüssigen Fraktionen werden hinsichtlich der Elemente untersucht, so dass ein Rückschluss auf die Bindungsform der Elemente möglich ist. In Wasser lösen sich hauptsächlich die Salze (wasserlöslich), in Ammoniumacetat lösen sich die Salze der organischen Säuren, in Salzsäure lösen sich säurelösliche Komponenten, wie Carbonate und Sulfate und der Rest, bestehend aus Silikaten, Oxiden und anderen Mineralen, wird den Fremdstoffen zugeordnet. Die Ergebnisse erlauben Aussagen hinsichtlich der Reaktivität der mineralischen Bestandteile im Brennstoff.

Für Abfallbrennstoffe ist diese Methode jedoch nicht/ nur bedingt anwendbar, z.B. aufgrund des sich nicht lösenden Chlors des PVC [11]. Chlor spielt hinsichtlich der Korrosion eine entscheidende Rolle. Organisch gebundenes Chlor kann, wie hier beschrieben, nicht in Lösung gebracht werden, setzt sich bei der Verbrennung jedoch frei (Zersetzung des PVC). Wohingegen das anorganisch gebundene Chlor (Salze) wasserlöslich ist und somit auch über einen wässrigen Aufschluss nachzuweisen ist.

Größe

Die Größe der freigesetzten Partikel kann sich stark unterscheiden, z.B. kann diese davon abhängig sein, in welcher Form die mineralische Substanz im Brennstoff gebunden ist.

In Bild 2 sind verschiedene Partikel¹ mit unterschiedlichen Größen dargestellt. Dabei kann man die Partikel wie folgt nach der Größe einteilen:

¹ Diese und die in diesem Beitrag im Folgenden gezeigten Partikel wurden bei verschiedenen Versuchen (unterschiedliche Brennstoffe und Anlagen) mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde erfasst.

- sehr grobe Partikel ($> 20 \mu\text{m}$)
- grobe Partikel ($> 10 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$)
- feine Partikel ($1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$) und
- sehr feine Partikel ($< 1 \mu\text{m}$).

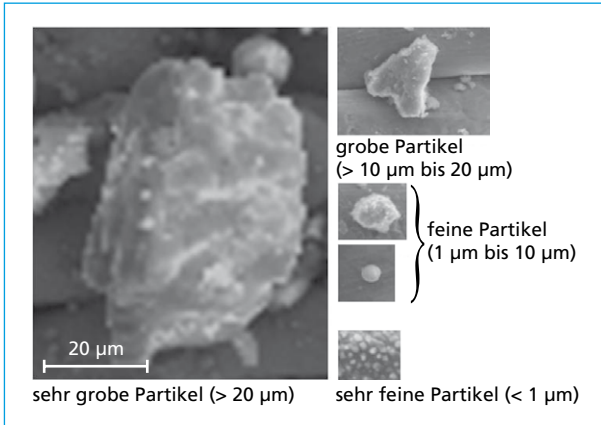


Bild 2:

Beispiele für unterschiedlich große Partikel

Aggregatzustand

Eine weitere Einteilung der Partikel ist hinsichtlich des Aggregatzustandes, z.B. bei der Freisetzung, möglich. Partikel können als feste und schmelzflüssige (bzw. teilweise schmelzflüssige) Bestandteile freigesetzt werden. Des Weiteren können mineralische Bestandteile aufgrund ihres Dampfdruckes bei entsprechender Temperatur auch gasförmig freigesetzt werden. Während der Abkühlung der gasförmig freigesetzten Bestandteile auf dem Abgasweg- bei der Partikelbildung, dem Partikelwachstum oder bei der Ablagerung auf Keimflächen kommt es zur Kondensation oder Desublimation.

Grundform

Die Grundform der Partikel kann man grundsätzlich in kugelförmig, kristallförmig und nicht kugel- oder kristallförmig unterteilen. Die Partikel können dabei als Einzelpartikel oder als Agglomeration auftreten.

In Bild 3 sind dazu einige Beispiele dargestellt. Die Partikel (c, g) – Grundform kugelförmig, zeigen dabei weitere mögliche Untergliederungen, z.B. hinsichtlich der Anhaftung von weiteren Partikeln. In Bild 3c stellt sich die Frage, welcher Partikel haftet auf welchem (welcher ist klebrig)? In Bild 3g ist der kugelförmige Partikel als Keim anzusehen – die Anlagerung ist auf Desublimations- bzw. Kondensationseffekte von gasförmigen Salzen im Abgas zurückzuführen.

Partikelfreisetzung, Partikelbildung und Partikelwachstum

Die Partikelfreisetzung erfolgt im Allgemeinen dadurch, dass Partikel (fest oder schmelzflüssig) aufgrund z.B. der Strömungsgeschwindigkeit mitgerissen werden. Das

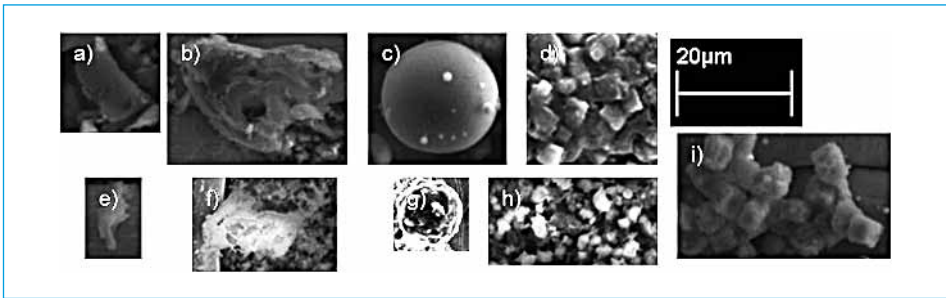


Bild 3: Beispiele für unterschiedliche Partikel hinsichtlich ihrer Grundform: nicht kugel- oder kristallförmig a), b), e), f); kugelförmig c), g); kristallförmig d), h), Agglomeration i)

können Fremdstoffe sein, aber auch mineralische Bestandteile der Brennstoffsubstanz, die auch z.B. überfreigesetzte unverbrannte bzw. teils unverbrannte Brennstoffteilchen in das Abgas gelangen. Mineralische Bestandteile können, wie weiter vorn beschrieben, auch gasförmig freigesetzt werden und dann Aerosole, hauptsächlich Salze, durch den Aggregatswechsel bilden. Die Partikelbildungsmechanismen sind dabei Desublimation und Kondensation, das Partikelwachstum ist dabei abhängig von z.B. Koagulation, Nucleation und Agglomeration.

Chemie

Hinsichtlich der Korrosion spielt die Chemie der Beläge (insbesondere die Bindung der chemischen Elemente untereinander) bzw. zunächst der ablagerungsfähigen Partikel eine entscheidende Rolle. Dabei kann man grob in nicht reaktive, reaktive und sehr reaktive Partikel unterscheiden.

Nicht reaktive Partikel sind dabei die, welche weder chemisch untereinander, noch mit der umgebenden Gasphase reagieren oder im Weiteren reagieren werden. D.h. diese Partikel sind insgesamt nicht reaktiv. Es kann aber auch bedeuten, dass die Reaktion/die Reaktionen schon abgeschlossen sind und die Partikel somit nicht mehr reaktiv sind.

Reaktive Partikel können Aggregatswechsel (zunächst gasförmig freigesetzt, dann Umwandlung von gasförmig in fest (Desublimation) oder flüssig (Kondensation), bzw. fest oder flüssig freigesetzt, dann fest zu flüssig (Schmelzen) bzw. flüssig zu fest (Erstarren)) durchlaufen. Diese sind abhängig von der Temperatur, der Partikelchemie (Verbindungen der chemischen Elemente) und den jeweiligen Partialdrücken. Oder sie sind in der Lage z.B. Spezies abzuspalten (z.B. setzen Chloride gasförmiges Chlor frei; Partialdrücke – Reaktion des einzelnen Partikels), Komponenten einzubinden (z.B. Sulfatierung – Reaktion Partikel-Abgas) oder Eutektika zu bilden (z.B. bilden Mischsalze aus Chloriden und Sulfaten Salzschnmelzen – Reaktion Partikel-Partikel). Die jeweiligen Partikel können dabei vor der Freisetzung, während der *Flugphase* oder später in dem gebildeten Belag reagieren.

Sehr reaktiv sind diese Partikel dann, wenn die jeweiligen Randbedingungen die oben beschriebenen Reaktionen begünstigen (Temperaturen, Partialdrücke der Gase usw...).

Ablagerung (Mechanismen)

Hinsichtlich der Ablagerungsmechanismen ist die aus der Kohleverbrennung bekannte Systematik zunächst gut auf Biomasse und Abfallbrennstoffe übertragbar. In [6] und [12] werden für mineralische Bestandteile aus Kohle zwei grundlegende Mechanismen der Abscheidung an Oberflächen unterschieden:

- Für Partikel kleiner 10 μm findet die Abscheidung vorwiegend über Diffusionsvorgänge, wie die Thermophorese in Abhängigkeit des Temperaturgradienten und der Diffusion abhängig von den lokalen Strömungsbedingungen (turbulente Diffusion), statt.
- Für Partikel größer 10 μm überwiegt, durch deren in der Regel zunehmende Trägheit, die Impaktionsabscheidung, wobei der Übergang zwischen beiden Mechanismen als fließend zu betrachten ist.

Darüber hinaus muss davon ausgegangen werden, dass weitere Abscheidemechanismen [13] (wie Gravitation, Interzeption, Wirbelträgheit, Elektrophorese, Kondensation, Scherkraft und Koagulation) ebenfalls eine Bedeutung zukommen kann.

Die Ablagerung erfolgt grob also entweder durch Desublimation und Kondensation aus der Gasphase, abhängig von Partialdruck und Oberflächentemperatur, durch Thermophorese infolge hoher Temperaturgradienten im Abgas oder durch Auftreffen der flüssigen und festen Partikel auf den Heizflächen. Das Haftenbleiben ist dabei abhängig von Masse und Geschwindigkeit (Impuls) der auftreffenden Partikel, sowie einer gewissen Klebrigkeit von Partikel- oder Aufschlagsoberfläche. Dem gegenüber steht eine gewisse Erosionsfähigkeit bei größerer Masse und Geschwindigkeit der Partikel und gleichzeitiger nicht klebriger Oberfläche. Auf die Oberfläche auftreffende Partikel treten also in Wechselwirkung mit bereits auf der Oberfläche haftenden Partikeln. Die Klebrigkeit wird vom Schmelzverhalten, also über die Temperatur und die Zusammensetzung der Partikel, bestimmt.

Zusammenfassung

Die zuvor beschriebene Einteilung von Partikeln hinsichtlich Herkunft, Bindung im Brennstoff, Größe, Aggregatzustand, Grundform, Chemie/Reaktivität, Freisetzung, Bildung und Wachstum und Ablagerung erlaubt es, belagsbildende Bestandteile, im weiteren auch Partikel, näher zu beschreiben (auch zu katalogisieren).

Die Einflussfaktoren sind dabei zunächst die Umgebungsbedingungen (z.B. Standort), die Apparatechnik (z.B. Wirbelschicht/Rost; Abgasrückführung usw.) und die Art des Brennstoffes. Weitere Einflussgrößen sind die prozessbestimmenden Größen, wie Temperatur, Abgaszusammensetzung und die Strömungsverhältnisse.

Die bislang gesammelten Erfahrungen hinsichtlich der freigesetzten Partikel beim Einsatz unterschiedlicher Brennstoffe, in unterschiedlichen Anlagen und bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen, dass sich die Vielfalt der unterschiedlichen Partikel jedoch wiederum hinsichtlich z.B. des Brennstoffes, der jeweils gegebenen Temperatur

und auch abhängig von der Prozessführung eingrenzen lässt. D.h. man findet gewisse Partikel-Muster² wieder.

Umgekehrt kann auch abgeleitet werden, dass z.B. nur die chemische Analyse der jeweiligen Asche des Brennstoffes oder Leitparameter der Brennstoffzusammensetzung nur ungenügende Aussagen hinsichtlich der Verschmutzung, Verschlackung und Korrosion ermöglichen.

Interessant ist es aus diesem Grund, die Partikel hinsichtlich Ihrer Grundform, Größe und Chemie näher klassifizieren zu können, bzw. im ersten Schritt Partikel sichtbar zu machen. Dazu eignet sich die Partikelgitternetzsonde, welche im Weiteren vorgestellt wird.

2. Methode der Partikelgitternetzsonden-Messung

2.1. Probenahme

Die Partikelgitternetzsonde besteht aus einer Absaugsonde, deren sich im Abgasstrom befindende Öffnung mit einem engmaschigen Drahtgitternetz bedeckt ist. Durch diese Öffnung wird der mit Partikeln beladene Abgasstrom an der zu untersuchenden Stelle aus der Anlage isokinetisch abgesaugt. Die Absaugzeit beträgt dabei etwa 2 bis 60 Sekunden, abhängig von der Partikelfracht des Abgases. Durch die kurze Zeitspanne bildet sich keine geschlossene Partikelschicht auf dem Gitternetz. Stattdessen sind die einzelnen Partikel deutlich voneinander zu unterscheiden. Zudem ermöglicht es die Sonde, die im Abgas gesättigt (bzw. übersättigt) vorliegende Fracht an gelösten Salzen als Kondensat bzw. Desublimat räumlich getrennt von den Partikeln zu erfassen und damit einer chemischen Analyse zugänglich zu machen. Um verfälschende Kondensations- und Desublimationseffekte zu vermeiden, wird die Partikelgitternetzsonde vor Absaugung der Partikel auf Abgastemperatur vorgewärmt.

2.2. Analyse der Partikel und Grundlagen für die Bewertung

Abhängig von dem Entnahme-Ort (z.B. Messöffnung im Kessel) und den damit gegebenen Prozessbedingungen (z.B. Abgastemperatur) lagert sich – isokinetisch – die Fracht der unterschiedlichen Partikel des Abgases ab. Die verschiedenen Partikeltypen formen signifikante Gefügestrukturen auf der Sonde. Die mineralogische Bewertung dieser Sedimentationsgefüge und die chemischen Daten aus Punkt- und Kleinflächenmessungen der abgelagerten Partikel führen zu einer differenzierten Zustandsbewertung der am Belagsaufbau teilnehmenden Partikel des Abgases an der Beprobungsposition.

Um die Partikel auf der Partikelgitternetzsonde sichtbar zu machen und bewerten zu können, wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) gekoppelt mit einer Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt. In Bild 4 ist eine REM-Aufnahme eines unbelegten Partikelgitternetzes dargestellt.

² Wird im Weiteren erläutert.

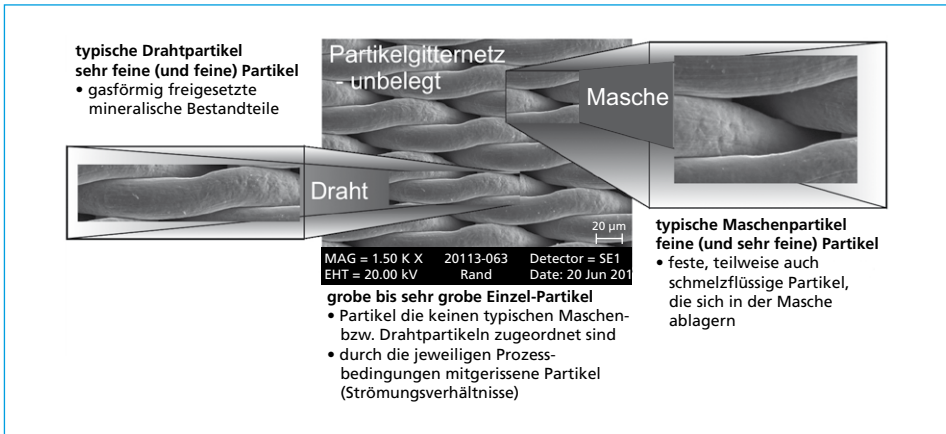


Bild 4: REM-Aufnahme einer unbelegten Partikelgitternetzsonde und grobe Einteilung der darauf nach der Probennahme zu findenden Partikel

Das Partikelgitternetz besteht aus einem gewebten Draht mit einer Stärke von etwa 20 µm. Dieses bildet Maschen durch welche das Abgas abgesaugt wird. Durch das Absaugen des Abgases lagern sich die im Abgas enthaltenen Partikel weitgehend ohne Anströmwiderrstand auf dem Gitternetz ab. Bedingt durch den lokal wirkenden Trichter-effekt in den Maschen werden die anfliegenden Partikel in die Maschen gelenkt (nur die größeren Partikel treffen ohne Ablenkung auf die Netzoberfläche). Demgegenüber berührt das Abgas die Drahtoberflächen und die darin gesättigt (bzw. übersättigt) vorliegenden gelösten Salze können an diesem *Keim* Aerosole bilden und somit diesen nicht mehr löslichen Anteil der Salzfracht dort abscheiden (Kondensation bzw. Desublimation). Die Drahtoberfläche ist damit der exklusive Ort für die Abscheidung der aerosolartigen Stofffracht auf der Sonde. Die vereinzelt dort auch abgelagerten größeren Partikel mindern nicht die Bewertbarkeit, ob sich Aerosole an der Beprobungsposition abscheiden und welche chemische Zusammensetzung diese aufweisen. Somit lagern sich die Stoffe des Abgases selektiv ab – die Aerosole auf der Drahtoberfläche und die mittleren und feinen Partikel in den Maschen – d.h. die Partikel werden klassiert (und bilden sogenannte Partikel-Muster). Ein Partikel-Muster (Bild 5) zeichnet sich durch den Entnahme-Ort (mit den jeweiligen Prozessbedingungen – Temperatur, Abgaszusammensetzung) und den dort zu findenden Partikel-Klassen aus. Das Partikel-Muster steht als Abbild dessen, was sich an dem jeweiligen Entnahme-Ort an Partikeln im Abgas befindet (in Form eines *eingefrorenen Zustandes* der sich im Abgas – im Flug – befindenden Partikel bzw. Aerosole) – nicht quantitativ (in Form einer Staubmessung), sondern qualitativ. Dieses Partikel-Muster kann nun mit anderen Partikel-Mustern an einem anderen Entnahme-Ort verglichen werden.

Dabei können die Partikel-Klassen wie folgt (vgl. auch Bild 5) eingeteilt werden:

- typische Maschenpartikel
- typische Drahtpartikel und nicht direkt zuordenbare Einzelpartikel.

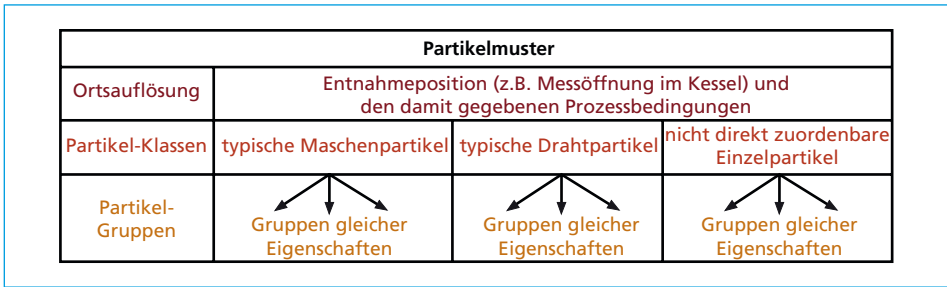


Bild 5: Einteilung der Partikel in Partikel-Muster über Partikel-Klassen und Partikel-Gruppen

Die Partikel-Klassen bestehen wiederum aus Partikelgruppen. Diese Partikelgruppen zeichnen sich dadurch aus, dass diese gleiche bzw. ähnliche Eigenschaften haben.

Im Folgenden werden die mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde klassierten Partikel der drei Partikelklassen zunächst grob näher beschrieben.

Typische Drahtpartikel

Die typischerweise auf dem Draht zu findenden Partikel sind sehr feine Partikel (Bild 6a, b, d), welche gasförmig freigesetzt wurden und als aerosolartige Partikel auf der Drahtoberfläche wiederzufinden sind - (meist Chloride aber auch Sulfate, die z.B. als mineralische Bestandteile in der organischen Brennstoffsubstanz gebunden waren). Diese feinen Partikel können dabei auch den Draht flächig benetzen und dabei auch größere Kristalle durch Sprossung bilden (Bild 6 c).

Haben gasförmig freigesetzte Partikel den Aggregatswechsel (Desublimation, Kondensation) schon im Abgas durchlaufen (abhängig vom Partialdruck und der Temperatur) findet man diese Partikel nicht mehr auf dem Draht (d.h. es sind dann nur wenige Partikel auf dem Draht zu finden (z.B. Bild 6b, d)). D.h. die im Abgas schon desublimierten, kondensierten Partikel werden nicht mehr auf dem Draht abgelagert, sondern eher als feste feine bis sehr feine Partikel in der Masche, wobei es in der Regel zu Anhäufungen dieser Partikel in den Maschen kommen kann.

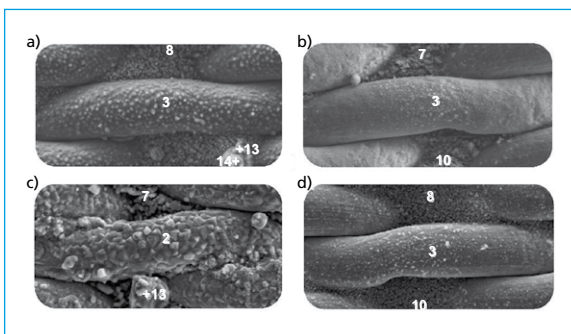


Bild 6:

Beispiele für Partikel auf dem Draht a) etwa 550 °C Holzpellets mit PVC-Zumischung b) etwa 300 °C Holzpellets mit PVC-Zumischung c) etwa 550 °C Holzpellets mit NaCl-Zumischung d) etwa 300 °C Holzpellets mit NaCl-Zumischung³

³ Die Zahlen in dieser und den weiteren Bildern (REM-Aufnahmen) haben im Rahmen dieses Beitrages keine Bedeutung. Diese kennzeichnen die chemisch analysierten Punkte bzw. Flächen auf den Partikelgitternetzen.

Typische Maschenpartikel

Das Abgas wird, wie beschrieben, durch die Maschen absaugt. Die sich im Abgasstrom befindenden Partikel werden dabei in die Maschen der Partikelgitternetzsonde gelenkt und dort abgelagert. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie kann man diese nun sichtbar machen. Diese meist festen Partikel, können sich, wie in Bild 7 dargestellt, z.B. je nach Brennstoff, aber auch hinsichtlich der Prozessbedingungen (Freisetzungsmechanismen) und dem Entnahme-Ort (Temperatur/Partialdruck der Gase) unterscheiden. Im Unterschied zu den typischen Drahtpartikeln findet man in der Masche auch die gasförmig freigesetzten mineralischen Bestandteile, welche schon auf dem Abgasweg kondensiert oder desublimiert sind und die Partikel, die mit dem Abgas mitgerissen wurden.

Hinsichtlich der Größe findet man bevorzugt Partikel in den Maschen, welche als feine ($< 10 \mu\text{m}$) und sehr feine Partikel ($< 1 \mu\text{m}$) klassifiziert werden können (Bild 7) – diese bilden z.B. auch Anhäufungen in der Masche (Bild 7c).

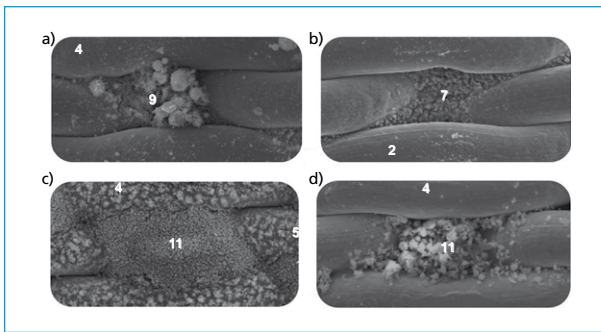


Bild 7:

Beispiele für Partikel in den Maschen a) Brennstoff Altholz b) Brennstoff Holzpellets c) Brennstoff Holzpellets mit Zugabe von NaCl d) Steinkohle mit Holzpellets

Grobe bis sehr grobe Einzelpartikel

Grobe bis sehr grobe Einzelpartikel, Partikelgröße $> 10 \mu\text{m}$, können wie in Bild 8 dargestellt, in der Masche oder auch auf dem Draht zu finden sein. Befinden sich diese auf dem Draht (Bild 8 a) oder in der Masche (Bild 8 b), werden diese hinsichtlich der chemischen Analyse nicht als typische Maschenpartikel oder typische Drahtpartikel behandelt, sondern der Gruppe der Einzelpartikel zugeordnet. Aufgrund ihrer Größe kann man diese Partikel hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung mit dem REM-EDX als Punkt- oder Flächenmessung pro Partikel chemisch charakterisieren.

Bei den groben bis sehr groben Einzelpartikeln handelt es sich meist um, aufgrund der Strömung, mit dem Abgas mitgerissene Partikel. Diese können selbst klebrig sein, oder mit klebrigen Oberflächen versehen sein (z.B. desublimierte, kondensierte Salze).

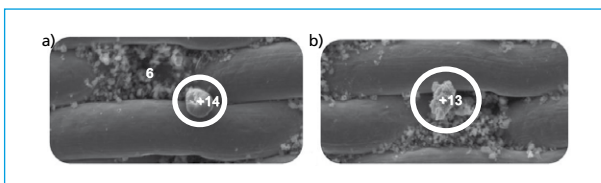


Bild 8:

Beispiele für Einzel-Partikel a) kugelförmiger Partikel der auf dem Draht klebt b) nicht kugelförmiger oder kristallförmiger Partikel

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde ist es möglich, die sich im Abgas befindenden mineralischen Bestandteile sichtbar zu machen und diese näher hinsichtlich Größe, Grundform, Chemie und der Lage zu beschreiben. Die Lage der Partikel kann man dabei grob in Maschenpartikel und Drahtpartikel unterteilen, da aufgrund der Netzstruktur des Gitternetzes eine Klassierung der aus dem Abgas stammenden und sich auf der Partikelgitternetzsonde abgelagerten Partikel stattfindet. Aufgrund dieser Klassierung der Partikel sind weitere ortsaufgelöste (Temperatur, Partialdruck) Aussagen hinsichtlich der Charakterisierung der Partikel möglich und es lassen sich daraus Partikel-Muster, abhängig von Brennstoff und Entnahme-Ort, entwickeln.

Zu berücksichtigen ist dabei, dass man auf der Partikelgitternetzsonde die an dem Entnahme-Ort ankommenden Partikel wiederfindet – hinsichtlich der Fracht der Partikel unterscheidet sich (auch abhängig vom Brennstoff) diese ortsaufgelöst von der Gesamtheit der bei der Verbrennung freigesetzten (gasförmig, flüssig oder fest) Partikel. D.h. übertragen auf den Dampferzeuger, dass bei der Abkühlung des Abgases je nach Temperaturniveau unterschiedliche Partikel zu finden sind. Ortsaufgelöst kann es zu Anreicherungen kommen – ausgelöst durch die Partikelbildung (Desublimation und Kondensation) von zunächst gasförmig aus dem Brennstoff freigesetzten oder auf dem Abgasweg gebildeten chloridischen aber auch sulfatischen Salze. Diese Salze sind auf der Partikelgitternetzsonde als typische Drahtpartikel dort anzutreffen, wo das Temperaturniveau in Abhängigkeit des Partialdruckes der jeweiligen Komponenten den Aggregatwechsel begünstigt und die Partikel somit ablagerungsfähig macht.

3. Anwendung der Methode

3.1. Zielstellung

Die Zielstellung der Partikelgitternetzsonden-Messung ist es, die bei der Verbrennung aus einem Brennstoff freigesetzten festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten [Partikel], welche sich im weiteren auf den kälteren Wärmeübertragerheizflächen⁴ absetzen können, damit Beläge bilden und ihre korrosive Wirkung entfalten, zu charakterisieren. Das Korrosionspotential der entstehenden Beläge ist dabei wesentlich von der stofflichen Zusammensetzung der Ablagerung sowie deren Temperaturniveau, Temperaturgradient und den Stofftransportvorgängen abhängig.

Mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde ist es möglich, ortsaufgelöst die sich im Abgas befindenden Partikel sichtbar zu machen und diese näher hinsichtlich Ihrer Eigenschaften zu beschreiben (Partikelmuster). Die dadurch möglichen Aussagen zu den Belagsbildungseigenschaften (z.B. Ablagerungsfähigkeit) und der Korrosivität der sich aus diesen Partikeln bildenden Beläge kann wiederum als schnelle Entscheidungshilfe,

⁴ Hierbei sind die Rohrwände der Strahlungszüge und die konvektiven Rohrbündel, aufgrund der unterschiedlichen Abgastemperaturen, der Temperaturdifferenzen zwischen Abgas und Medium und der Berührungsinintensität (überströmt/angeströmt), zu unterscheiden.

für den Anlagenbetreiber und den Anlagenplaner vor dem großtechnischen Einsatz dienen. Der Nutzen besteht insbesondere darin, dass Korrosionsrisiken bestimmter Brennstoffe in Kombination mit der Anwendung im Vorfeld eingegrenzt und abgeschätzt werden können, z.B.

- hinsichtlich der Qualität der einzusetzenden Biomasse-Brennstoffe,
- hinsichtlich der Annahme bestimmter Abfallfraktionen in einer Abfallverbrennungsanlage/Ersatzbrennstoffanlage oder
- auch hinsichtlich der Qualität der einzusetzenden Kohle

im Zusammenhang z.B. zu

- dem Wartungs- und Instandhaltungsaufwand,
- der Versorgungs- oder Entsorgungssicherheit oder
- emissionstechnischen Änderungen.

Diese Risikofrühaberschätzung des Korrosionspotentials beim Einsatz verschiedener Brennstoffe ermöglicht es Entscheidungen zur Brennstoffauswahl, -aufbereitung und -mischung zu treffen, ebenso wie die Auswahl und Kombination von passiven Schutzmaßnahmen und nicht zuletzt die Feuerungsführung und die Wahl der Leitgrößen der Feuerungsleistungsregelung für einen optimal energieeffizienten Betrieb z.B. unter betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten.

Die derzeit einfachste aber auch 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 dieses Diagnoseschrittes 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 Schäden in der Anlage zu verursachen, erste Diagnosen zum Brennstoffverhalten ermittelt werden. Im Hinblick auf die Fragestellung der Genauigkeit der Prognose sollte beachtet werden, dass das Korrosionsverhalten über die chemischen, kalorischen und mechanischen Eigenschaften hinaus durch die prozesstechnischen Gegebenheiten (Prozessführung, betriebliche und konstruktive Parameter) beeinflusst wird.

Um auch diesen Einfluss in die Prognose einbeziehen zu können besteht für die Ermittlung des Belagsbildungs- und Korrosionspotentials zur Diagnose des Brennstoffes die Möglichkeit, die von Fa. CheMin GmbH, Augsburg entwickelte und für großtechnische Anlagen erprobte Messtechnik (Partikelgitternetzsonde, Belagsmonitor) einzusetzen. Derzeit wird die Messtechnik zur Diagnose während des Betriebes eingesetzt.

Die Anwendung der beiden Diagnoseschritte, Diagnose bei Anlagenstillstand und Diagnose im Betrieb, zum Aufzeigen von Belagsbildungs- und Korrosionspotentialen, ist

seitens der Autoren u.a. unter dem Thema der Korrosionsfrüherkennung beschrieben worden. Diesbezüglich steht bereits ein breites Erfahrungsspektrum aus gutachterlicher und beratender Tätigkeit zur Verfügung.

Um die prozesstechnischen Gegebenheiten und deren Einfluss auf das Verhalten des jeweiligen Brennstoffes zu ermitteln, besteht die Möglichkeit, Versuche in Anlagen im Pilotanlagen- bzw. Technikums-Maßstab durchzuführen und Voruntersuchungen mit verschiedenen Brennstoffen unter unterschiedlichen Bedingungen durchzuführen (Diagnose am Brennstoff). Zur Übertragbarkeit dieser Ergebnisse, großtechnisch und im Pilotanlagen- bzw. Technikums-Maßstab, wurden Messungen in mehreren großtechnischen Anlagen, im Batch-Reaktor und in der Versuchsstaubfeuerungsanlage der TU Dresden durchgeführt.

Die Ergänzung des Erfahrungsspektrums der Korrosionsfrüherkennung um die Diagnose am Brennstoff, hier vor allem hinsichtlich der Methode der Partikelgitternetzsonde, ist der konsequente Schritt zur Einstufung von Verschmutzungs- und Korrosionsrisiken.

3.2. Beispiele zum Einsatz der Partikelgitternetzsonde im Batch-Reaktor

Im Batch-Reaktor [2] wurden Erkundungsverbrennungen mit Industrie-Holzpellets durchgeführt. Dabei wurden die reinen Holzpellets ohne (V22) und mit Zumischung von NaCl (V4) und PVC-Bodenbelag (V24) untersucht. Auf die Versuchsbedingungen wird im Folgenden nicht eingegangen, die Ergebnisse werden gesondert in einer nächsten Veröffentlichung erscheinen.

Bei den Versuchen wurden Partikelgitternetzsonden-Messungen an unterschiedlichen Entnahme-Orten (und damit Temperaturen) entlang des Abgasweges durchgeführt. Beispielhaft sind die Partikelgitternetze in Bild 9 dargestellt.

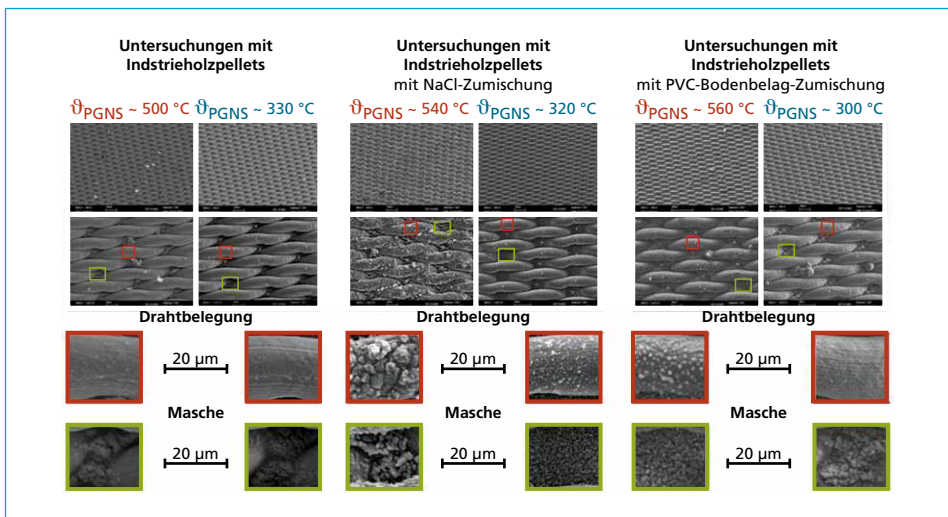


Bild 9: Darstellung der Partikelgitternetzsonden bei der Verbrennung von Industrie-Holzpellets und bei der Zumischung von NaCl und PVC-Bodenbelag

Anhand der dargestellten Partikelgitternetzsonden ist zu sehen, dass bei der Verbrennung von Industrie-Holzpellets sehr wenig, sehr feine Partikel auf dem Draht (typische Drahtpartikel) zu finden sind, was auf geringe Frachten an gesättigten bzw. übersättigten Salzen an den Entnahme-Orten hinweist. In den Maschen befinden sich sehr feine Partikel, teilweise agglomerierte Partikel (typische Maschenpartikel).

Anders verhält sich das bei den Versuchen mit Zumischung von NaCl und PVC-Bodenbelag. Hier sind im Vergleich zu den Industrie-Holzpellets deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Drahtbelegung zeigt bei der Untersuchung von Industrie-Holzpellets mit Zumischung von NaCl, dass im Bereich der höheren Temperatur der Draht flächig benetzt ist und dabei auch größere Kristalle gesprosst sind, was auf eine relativ hohe Fracht an gesättigten bzw. übersättigten NaCl im Abgas an dieser Position schließen lässt. Bei der Zumischung von PVC-Bodenbelag haben sich auch feine kristallförmige Partikel auf dem Draht gebildet, jedoch nicht ganz so ausgeprägt wie bei den Untersuchungen mit Zumischung von NaCl. Deutlich zu erkennen ist bei beiden Untersuchungen, dass die Drahtbelegung am zweiten Entnahme-Ort (Temperaturniveau niedriger) geringer ist – d.h. die Fracht an gesättigten bzw. übersättigten Salzen ist an diesem Entnahme-Ort geringer.

Bei der Zumischung wurden bewusst chlorhaltige Stoffe verwendet, da diese auf der Partikelgitternetzsonde abgebildet werden sollten. Zum einen wurde reines NaCl gewählt, als Vertreter des anorganisch gebunden Chlors (Bindungsform im Brennstoff: Salz als Fremdstoff) und zum anderen PVC als Vertreter des organisch gebunden Chlors (Bindungsform im Brennstoff: Fremdstoff, organisch gebunden). Grobe Partikel sind, vermutlich aufgrund des sehr geringen Anteils an mineralischen Bestandteilen in der Brennstoffsubstanz (Oxide, Silikate, Carbonate), nur wenige auf den Partikelgitternetzen zu finden.

Ein Ziel der Untersuchungen war es, die sich bei der Verbrennung freisetzenden Partikel vergleichend zu bewerten. Bekannt ist, dass NaCl als Vertreter der anorganischen Salze bei der Verbrennung einen Wechsel in den gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustand durchläuft und die gasförmigen Bestandteile bei der Abkühlung kondensieren bzw. desublimieren, so dass sehr feine Partikel auf der Partikelgitternetzsonde wiederzufinden sind. Beim PVC wird bei der Verbrennung das organisch gebundene Chlor aus der Brennstoffsubstanz (die Brennstoffsubstanz ist hier die Fraktion PVC-Bodenbelag) gelöst und freigesetzt. Dieses kann nun z.B. auf dem Abgasweg mit anderen Stoffen reagieren oder im Brennstoffbett mit z.B. den Alkalien reagieren, was bedeutet, dass ein größerer Anteil an Alkalien aus der organischen Brennstoffsubstanz (Industrie-Holzpellets) herausgelöst wird. Im Vergleich zur Verbrennung der Industrie-Holzpellets ohne Zumischung konnte dies über eine Bilanz der Rückstände nachgewiesen werden.

Beispielhaft werden im Folgenden die Partikel in den Maschen (typische Maschenpartikel) der Partikelgitternetzsonden an der heißeren Probenahmestelle (gleicher Entnahme-Ort, unterschiedliche Brennstoffe) hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung untersucht. Ergänzend fließen, zu den schon gezeigten (Bild 9), folgende Parametervariationen ein: ein Versuch bei unterschiedlicher Prozessführung bei der Verbrennung der Industrie-Holzpellets (hauptsächlich bei reduzierenden Bedingungen umgesetzt) (V21) und ein weiterer Versuch bei dem die PVC Bodenbelag-Zumischung

variiert wurde (V23). Dargestellt werden hier die Ergebnisse der chemischen Bewertung der Maschen der Partikelgitternetzsonden (mehrere Maschen auf einer Partikelgitternetzsonde – gemessen als Klein-Flächenmessung).

Der Vergleich (Bild 10) der elementaren Zusammensetzung der Partikel in der Masche zeigt, dass

- die Zusammensetzungen der verschiedenen gemessenen Maschenpartikel nur geringe Abweichungen vom Mittelwert aufweist. Das war auch hier bei den Erkundungsverbrennungen im Batch-Reaktor gewünscht – beim Einsatz anderer Brennstoffe können die Abweichungen größer sein.
- durch Berechnung des molaren Verhältnisses von Natrium und Kalium zu Schwefel und Chlor (nahezu 1) davon ausgegangen werden kann, dass die gefundenen Partikel als NaCl, KCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 gebunden sind – also teilweise chloridisch und teilweise sulfatisch gebunden. Dies unterscheidet sich je nach Zumischung wie folgt:
 - * der Schwefelgehalt ist bei den Versuchen mit den Industrie-Holzpellets ohne Zumischung am größten (hier sind die Alkalien zum Großteil sulfatisch gebunden)
 - * der Chlorgehalt nimmt bei der Zumischung von NaCl und PVC-Bodenbelag zu (chloridische Bindung überwiegt, da die Fracht an chloridischen Salzen zunimmt)
 - * der Kaliumgehalt nimmt bei der Zumischung von NaCl und PVC-Bodenbelag zu, d.h. mehr Kalium wird aus dem Brennstoff gelöst und freigesetzt (auch bestätigt durch Bilanz der Rückstände)
 - * die Prozessführung (vergleiche V21 und V22) einen Einfluss auf die Freisetzung hat und dies mit der Partikelgitternetzsonde messbar ist.

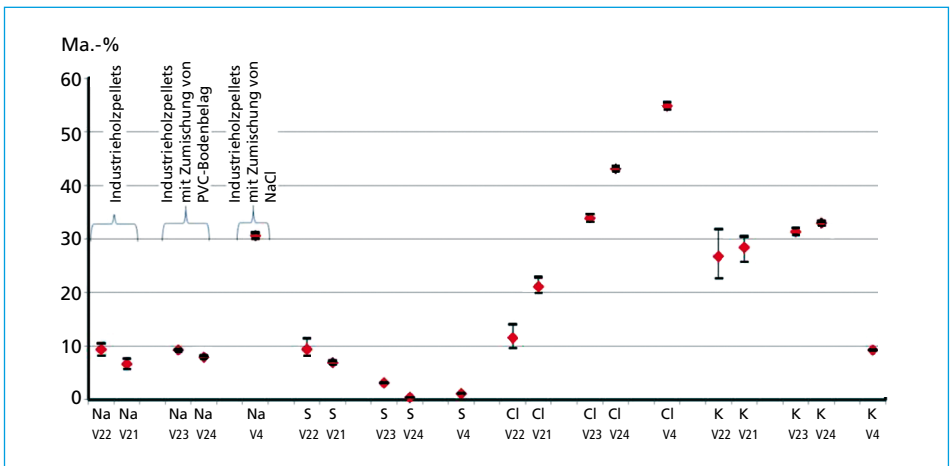


Bild 10: Vergleich der auf der Partikelgitternetzsonde in der Masche gefundenen Partikel hinsichtlich der Elemente Natrium, Schwefel, Chlor und Kalium unter Variation der Primärluftmenge (V22 und V21), bei Zugabe von PVC-Bodenbelag zum Brennstoff (V23- etwa 1 Ma.-% PVC-Bodenbelag und V24 etwa 3 Ma.-% PVC-Bodenbelag) und bei der Zumischung von NaCl (V4 etwa 1 Ma.-% Cl im Brennstoff)

4. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde ist es möglich, orts aufgelöst die sich im Abgas befindenden Partikel sichtbar zu machen und diese näher hinsichtlich Ihrer Eigenschaften zu beschreiben. Die dadurch möglichen Aussagen zu den Belagsbildungseigenschaften (z.B. Ablagerungsfähigkeit) und der Korrosivität der sich aus diesen Partikeln bildenden Beläge kann z.B. als schnelle Entscheidungshilfe, für den Anlagenbetreiber und den Anlagenplaner vor dem oder während des großtechnischen Einsatzes dienen. Der Nutzen besteht insbesondere darin, dass Korrosionsrisiken bestimmter Brennstoffe in Kombination mit der prozesstechnischen Anwendung im Vorfeld eingegrenzt und abgeschätzt werden können.

In diesem Beitrag wird eine grobe Einteilung der freigesetzten mineralischen Bestandteile nach Herkunft, Bindung im Brennstoff, Freisetzung und Partikelwachstum, Größe, Aggregatzustand, Grundform, Chemie/Reaktivität und Ablagerung vorgestellt. Im Weiteren wird näher auf die Methode der Partikelgitternetzsonden-Messung eingegangen (Probenahme und Analyse/Bewertung) und die Zielstellung bei der Anwendung dargestellt.

Die Beispiele beim Einsatz der Partikelgitternetzsonde im Batch-Reaktor zeigen, dass die Methode insbesondere hinsichtlich der gasförmig freigesetzten Salzspezies (besonders korrosionsrelevant) orts aufgelöste Aussagen, hinsichtlich der am Entnahme-Ort ankommenden Partikel ermöglicht. Ob sich die Salze noch gelöst im Abgas befinden oder aufgrund der Sättigung der jeweiligen Salzspezies im Abgas (abhängig vom Partikeldruck und der Temperatur) ablagerungsfähig sind, ist auf der Partikelgitternetzsonde anhand der typischen Drahtpartikel und der typischen Maschenpartikel ablesbar.

Diese, mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde, möglichen Aussagen zu den freigesetzten mineralischen Bestandteilen eines Brennstoffes stehen im Zusammenhang mit der Bildung und der Struktur von Ablagerungen und damit auch im Zusammenhang zur weiteren Belags-Charakterisierung und den gegebenenfalls stattfindenden Korrosionserscheinungen.

Danksagung

Die vorgestellten Ergebnisse entstammen dem Vorhaben *Entwicklung einer praxisorientierten Methode zur Charakterisierung von Biomassebrennstoffen im Hinblick auf das Korrosionspotential in Feuerungsanlagen*, gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.

5. Literatur

- [1] Pohl, M.; Bernhardt, D.; Beckmann, M.; Spiegel, W.: Brennstoffcharakterisierung zur vorraus-schauenden Bewertung des Korrosionsrisikos. In Dampferzeugerkorrosion 2011, S. 67-83, Nossen: SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbh (Hrsg.)
- [2] Beckmann, M.; Krüger, S.; Gebauer, K.; Pohl, M.; Spiegel, W.; Müller, W.: Methoden der Korrosionsdiagnose bei der Verbrennung schwieriger Brennstoffe. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall – Band 6. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009, S. 443-460

- [3] Pohl, M.; Bernhardt, D.; Ncube, S.; Beckmann, M.; Spiegel, W.; Müller, W.: Diagnostic Methods into the Corrosion Potential of Alternative Fuels i.e. Biomass and Refuse Derived Fuels. In: Proceedings of the Conference on Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment, 29.08.-03.09.2010, Saariselkä (FIN)
- [4] Grahl, S.: Charakterisierung von Ablagerungen an Membranwänden von Dampferzeugern. TU Dresden, Dissertation 2013, Veröffentlichung demnächst
- [5] Ebert, M.: Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie. TU Darmstadt, Dissertation 1999
- [6] Gumz, W.; Kirsch, H.; Mackowsky, M.-T.: Schlackenkunde: Untersuchungen über die Minerale im Brennstoff und ihre Auswirkungen im Kesselbetrieb. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer-Verlag, 1958
- [7] Benson, S.A.: Comparison of inorganic constituents in three low-rank coals. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1985, 24 (1), S. 145-149
- [8] Bryers, R.W.: Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. Progress in Energy and Combustion Science (Issue 1), 1996, S. 29-120
- [9] Baxter, L.L.: Task 2. Pollutant Emission and Deposit Formation During Combustion of Biomass Fuels. Quarterly Report to National Renewable Energy Laboratory, Sandia National Laboratories, Livermore, California, 1994
- [10] Zevenhoven-Onderwater, M.F.J.: Ash forming Matter in Biomass Fuels. Dissertation. Abo Akademi, Finland, 2001
- [11] Zevenhoven, M.; Yrjas, P.; Skrifvars, B.-J.; Hupa, M.: Characterization of ash-forming matter in various solid fuels by selective leaching and its implications for fluidized bed combustion. Energy Fuels, 2012, 26 (10), S. 6366-6386
- [12] Bryers, R.W.: Factors critically affecting fireside deposits in steam generators. In R. P. Gupta, T. F. Wall, & L. Baxter (Hrsg.), Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion, S. 106-131, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999
- [13] Sager, C.: Der Partikeltransport in turbulent durchströmten Rohrleitungen. Universität Essen Duisburg, Dissertation, 2007