

PartikelGitterNetzSonde – Untersuchungen zum Verschmutzungs- und Verschlackungsverhalten von Kohlenstaub

Dipl.-Ing. **C. Thiel**, Dipl.-Ing. **M. Pohl**, Prof. Dr.-Ing. **M. Beckmann**, Technische Universität Dresden, Professur für Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung, Dresden;
Dr.-Ing. **T. Herzog**, Dr.-Ing. **W. Spiegel**, CheMin GmbH, Augsburg

Kurzfassung

Bei der Verbrennung fester Brennstoffe resultieren Verschmutzungs- und Verschlackungsvorgänge aus dem Zusammenspiel von Brennstoffeigenschaften und Prozessbedingungen. Insbesondere die mineralischen Bestandteile sind hierfür verantwortlich. Mit der Methode der Partikelgitternetzsonde können die mineralischen Bestandteile in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur entlang des Abgaswegs sichtbar gemacht und charakterisiert werden. Der nachfolgende Beitrag stellt die Methode vor und zeigt Ergebnisse von Untersuchungen an zwei Oxyfuel-Anlagen unterschiedlicher Leistungsklasse.

1. Einleitung

Verschmutzungs- und Verschlackungsvorgänge bei der Verbrennung fester Brennstoffe werden hauptsächlich durch mit dem Brennstoff in den Prozess eingebrachte mineralische Substanzen verursacht. Diese Substanzen können im Brennstoff organisch gebunden oder als Fremdpartikel vorliegen und werden durch den Verbrennungsprozess freigesetzt. Eine Möglichkeit diese freigesetzten mineralischen Substanzen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur entlang des Abgaswegs sichtbar zu machen und zu beurteilen, ist die von den Autoren entwickelte Methode der Partikelgitternetzsonde [1].

Zur Entnahme der mineralischen Substanz im Abgas wird ein Köpertextilgewebe als Substrat genutzt. Dieses Gewebe, bezeichnet als Partikelgitternetz, ist gleichzeitig Probenträger bei der Analyse der abgelagerten Bestandteile mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), d.h. die Ablagerungen auf dem Gewebe können, so wie sie entnommen wurden, sichtbar gemacht werden. Direkt ablesen lassen sich auf der belegten Partikelgitternetzsonde grundlegende Partikeleigenschaften wie Größe und Grundform. Durch Punkt- und

Flächenmessungen mit Hilfe von REM-EDX können chemische Analysen einzelner Partikel und Partikel-Ansammlungen durchgeführt werden und damit die elementare Zusammensetzung der Partikel direkt bestimmt werden.

2. Methode der Partikelgitternetzsonde zur Charakterisierung der mineralischen Substanz im Abgas

Das Abgas wird durch die Partikelgitternetzsonde nahezu isokinetisch über eine kurze Zeitspanne abgesaugt. Dabei wirkt das aufgespannte Drahtgewebe als Filter, d.h. das Abgas durchströmt das Drahtgewebe und die im Abgas transportierten ablagerungsfähigen Bestandteile lagern sich in den Maschen oder auf dem Draht des Partikelgitternetzes ab.

Das Partikelgitternetz besteht aus gewebten Metalldrähten in Köpertressenbindung mit einem Drahtdurchmesser (Schussdraht) von ca. 20 μm . Charakteristisch bildet sich zwischen den obenliegenden zwei nahezu parallel, s-förmig verlaufenden Schussdrähten (im Weiteren als Drahtoberfläche bzw. Draht bezeichnet) eine Masche mit Poren aus (im Weiteren als Masche bezeichnet). Die Gewebeoberfläche kann somit in Masche und Draht unterteilt werden (siehe Bild 1).

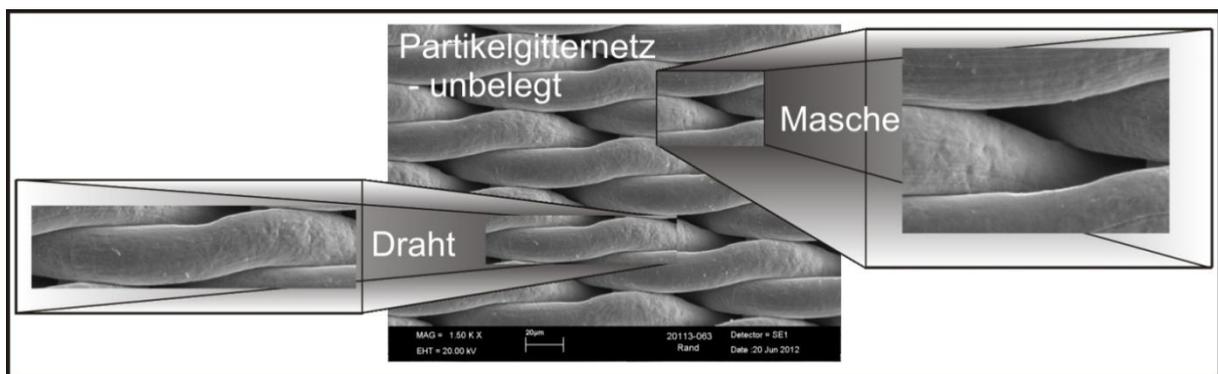


Bild 1: Unterteilung der Oberfläche in Maschen und Drahtoberflächen (REM-Aufnahme eines unbelegten Partikelgitternetzes) [2]

Den auf der Partikelgitternetzsonde abgelagerten Partikeln können folgende charakteristische Eigenschaften zugeordnet werden:

- **Größe:** Die Partikel auf dem Gitternetz sind in verschiedenen Größen zu finden. Als praktisch erwiesen hat sich eine Einteilung der Partikel in drei Größenklassen. Feine Partikel mit einem äquivalenten Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$, mittlere Partikel mit einem äquivalenten Durchmesser zwischen $1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ und grobe Partikel mit einem äquivalenten Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$.

- **Form:** Es finden sich sphärische, kristalline, sowie unregelmäßig geformte Partikel in allen Größenklassen. Die sphärische Gestalt der Partikel lässt darauf schließen, dass diese den schmelzflüssigen Zustand durchlaufen haben oder sich noch in diesem befinden. Kristalline Partikel waren zu keinem Zeitpunkt schmelzflüssig. Partikel können als Einzelpartikel auftreten oder, vor allem die Partikel der kleinen und mittleren Größenklasse, als Agglomeration von mehreren gleichartigen Partikeln.
- **Chemische Zusammensetzung:** Mit Hilfe Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) lässt sich die elementare chemische Zusammensetzung der Partikel angeben. Diese unterscheidet sich je nach eingesetztem Brennstoff deutlich. Für einen bestimmten Brennstoff lassen sich Gruppen von Partikeln mit ähnlicher elementarer Zusammensetzung bilden.
- **Lage auf dem Gitternetz:** Die auf der Gitternetzsonde erfassten Partikel können nach der Lage auf dem Partikelgitternetz wie folgt eingeteilt werden:
 - Ablagerungen in der Masche,
 - Ablagerungen auf dem Draht und
 - aufgrund der Partikelgröße ($>20\ \mu\text{m}$) nicht direkt einordenbare Partikel.

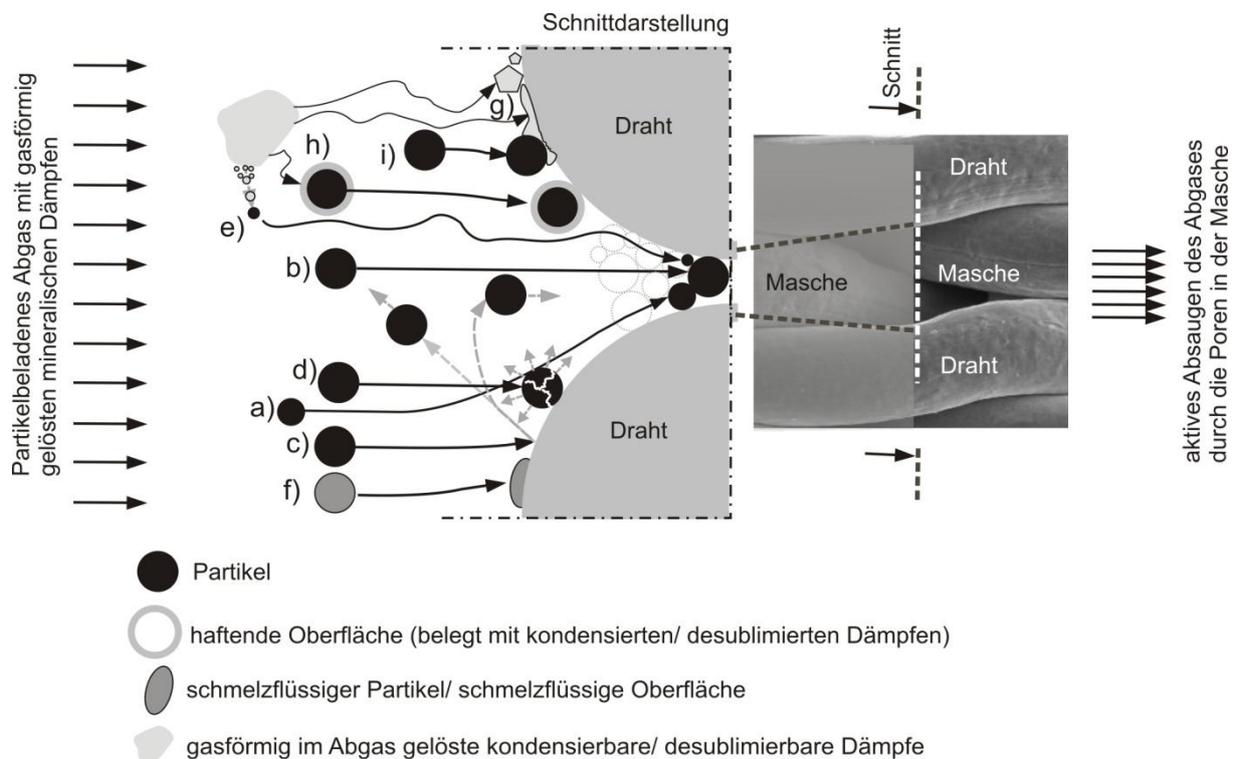


Bild 2: Vereinfachtes Schema der Ablagerungsmechanismen [2]

In Bild 2 sind die Modellvorstellungen des Transportes zur Partikelgitternetzsonde und der Abscheidung auf der Partikelgitternetzsondenoberfläche dargestellt. Die Geometrie des Köpertressengewebes wurde zur Veranschaulichung vereinfacht (zweidimensionale Darstellung). Zum Transport und zur Ablagerung in die Maschen führen die folgenden Mechanismen:

- a) Partikel, die der Strömungsänderung des Abgases auf dem Weg in die Masche folgen können (meist sehr feine und feine Partikel), werden direkt in die Maschen gesaugt. Sind die Partikel größer als die Porenöffnung (oder ist die Pore bereits belegt) lagern sie sich in der Masche ab.
- b) Die Partikel, die aufgrund ihrer Lage zur Masche der Partikelgitternetzsonde bei der Beprobung keine Strömungsänderung vollziehen müssen, gelangen direkt in die Masche. Grundsätzlich ist es bei diesem Mechanismus auch möglich, dass sich potentiell haftende Partikel (schmelzflüssig) in der Masche abscheiden.
- c) Partikel, die der Strömungsänderung nicht folgen können, treffen auf der Drahtoberfläche auf. Sind die Haftkräfte geringer als der Impuls aus dem elastisch-plastischen Stoß beim Aufprallen und geringer als die von der Strömung auf das Partikel ausgeübte Trennkraft, so prallen die Partikel ab. Dabei können diese zurück ins Abgas gelangen oder in der Hauptströmung in Richtung Masche transportiert werden.
- d) Partikel, die der Strömungsänderung nicht folgen können, treffen auf der Drahtoberfläche auf. Durch den Impuls beim Auftreffen können die Partikel, je nach Eigenschaften (z.B. Porosität), in mehrere kleine Partikel zerfallen. Die kleinen Partikel können dann wiederum der Strömungsrichtung folgen und werden in der Masche abgeschieden.
- e) Im Fall e) bilden sich die Partikel aus den gasförmig gelösten mineralischen Dämpfen über homogene/ heterogene Kondensation bzw. Desublimation im Abgas. Liegen diese nach der Bildung als feste Partikel im Abgas vor, können diese den Strömungsbedingungen folgen (geprägt durch die Brownsche Molekularbewegung) und in die Masche gelangen.

Neben der Beschreibung des Transportes in die Masche der Partikelgitternetzsonde ist es auch möglich, dass es zu einer Ablagerung auf der Drahtoberfläche kommt. Folgende Mechanismen können dazu beitragen:

- f) Schmelzflüssige Partikel, die der Strömungsänderung des Abgases nicht folgen können, treffen auf den Draht, an welchem sie aufgrund von sich ausbildenden Festkörperbrücken haften bleiben. Die Drahtoberfläche ist damit der exklusive Ort für die

Abscheidung der schmelzflüssigen Bestandteile bzw. Partikel mit schmelzflüssigen Oberflächen auf der Partikelgitternetzsonde.

- g) Berührt das Abgas die Drahtoberflächen und die darin übersättigt vorliegenden gelösten Dämpfe, können an diesem „Keim“ direkt Aerosol-Partikel oder Schmelzen gebildet werden und somit diesen nicht mehr löslichen Anteil der Dampf-Fracht dort abscheiden (Kondensation bzw. Desublimation). Die Drahtoberfläche ist damit der exklusive Ort für die Abscheidung der desublimierbaren bzw. kondensierbaren Stofffracht auf der Partikelgitternetzsonde.
- h) Heterogene Kondensationseffekte auf Partikeln können dazu führen, dass sich haftende Oberflächen auf den Partikeln ausbilden und diese auf dem Draht abgeschieden werden. Im Vergleich zu Fall e) lagern sich diese Partikel auf der Drahtoberfläche ab.
- i) Der unter g) vorgestellte Mechanismus führt dazu, dass auch wie unter c) dargestellt nicht haftende Partikel auf der Partikelgitternetzsonde abgelagert werden.

Die dargestellten Transport- und Ablagerungsmechanismen beruhen dabei auf Impaktions- und Diffusionseffekten. Andere Abscheidemechanismen werden zunächst vernachlässigt, können jedoch eine Rolle spielen. Thermophoretischer Transport zur Partikelgitternetzsonde kann aufgrund der Temperierung der Partikelgitternetzsonde auf Abgastemperatur vernachlässigt werden.

Die Lage der erfassten mineralischen Bestandteile auf der Partikelgitternetzsonde ist somit abhängig von den Eigenschaften der erfassten Partikel, so dass aufgrund der Lage, Größe, Grundform und der chemischen Zusammensetzung dieser Partikel indirekt auch Aussagen zum Aggregatzustand bei und vor der Entnahme und hinsichtlich der Partikelfreisetzung und Bildung möglich sind.

3. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

Mit der Partikelgitternetzsonde wurden Untersuchungen an Feuerungsanlagen verschiedener Bauart und Größe mit verschiedenen Brennstoffen durchgeführt. In dieser Arbeit sollen die Untersuchungen an zwei mit Braunkohlenstaub gefeuerten Anlagen dargestellt werden. Beide Anlagen wurden im Oxyfuel-Modus betrieben.

Die erste Anlage ist eine 50 kW_{th}-Versuchsanlage (VSF) des Instituts für Energietechnik an der TU Dresden. Die Anlage besitzt einen Dralldeckenbrenner und ist zur Abbildung des Oxyfuel-Prozesses mit einer Rezirkulationsstrecke ausgerüstet. Details zur Anlage finden sich z.B. in [3]. Zur Unterstützung der Versuche im 50 kW-Maßstab und zur Übertragung der Methode auf Großanlagen wurden Untersuchungen an der 30 MW_{th}-Oxyfuel-Pilotanlage

Schwarze Pumpe (OxPP) durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Oxyfuel-Pilotanlage findet sich z.B. in [4].

Beide Versuchsanlagen wurden mit schwefelarmen Lausitzer Trockenbraunkohlenstaub betrieben (Brennstoffzusammensetzung siehe [5]). Es wurden ähnliche Betriebsbedingungen hinsichtlich Oxyfuelpunkt und Restsauerstoffgehalt im Abgas eingestellt (siehe Tabelle 1) und Partikel mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde bei ähnlichen Rauchgastemperaturen aus der jeweiligen Anlage abgesaugt. Die Absaugzeit betrug zwischen 2 und 5 Sekunden.

Tabelle 1: Betriebsparameter

		VSF	OxPP
Thermische Leistung	kW	50	24000
O ₂ im Oxidanten	Vol.-%, f.	19...30	28
O ₂ im Abgas	Vol.-%, tr.	5	6

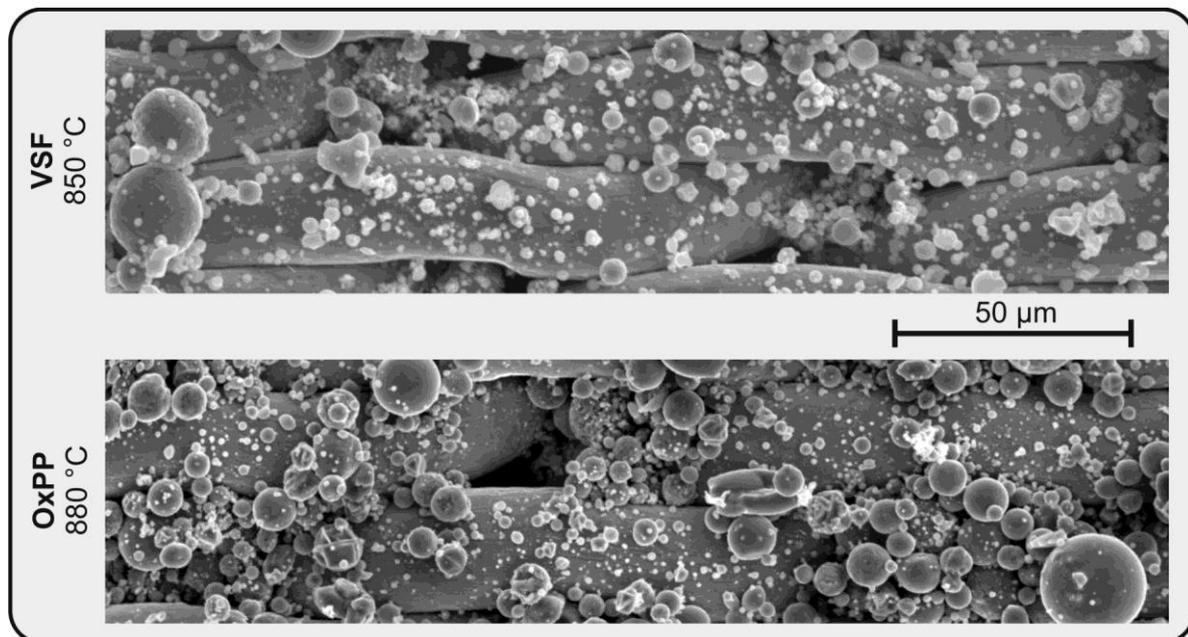


Bild 3: Vergleich der Partikelgitternetze zwischen VSF und OxPP

Bild 3 zeigt je ein mit Partikeln beladenes Gitternetz aus der Versuchsanlage (VSF) und der Pilotanlage (OxPP). Die Partikel lassen sich nach den oben genannten Eigenschaften (Größe, Form, chemische Zusammensetzung, Lage auf dem Gitternetz) in verschiedene Klassen einteilen. Eine Klasse bilden beispielsweise große sphärische Partikel mit hohen Anteilen von Kalzium und Silizium. Daneben finden sich sphärische Partikel von mittlerer Größe, in denen ebenfalls hohe Anteile von Kalzium vorhanden sind, in denen aber kein Silizium auftritt. Die sphärische Form deutet darauf hin, dass diese Partikel in der Feuerung

bereits den geschmolzenen Zustand durchlaufen haben und erstarrt sind. Des Weiteren sind kantige, teils kristallförmige Partikel in mittlerer bis großer Größe zu finden. Diese Partikel weisen hohe Silizium-Anteile bei Abwesenheit von Kalzium auf. Analog zu den sphärischen Partikeln weist hier die kantige Form darauf hin, dass diese Partikel den schmelzflüssigen Zustand auf ihrem Weg durch die Feuerung nicht erreicht haben. Neben den mittleren bis großen Partikel finden sich feine Partikel, die sich hauptsächlich auf der Drahtoberfläche sowie auf anderen größeren Partikeln angelagert haben. Der Vergleich der Partikelgitternetze zwischen Versuchsanlage und Pilotanlage zeigt keine signifikanten Unterschiede, die auf die Anlagengröße zurückzuführen wären. Weitere Ergebnisse der Partikelgitternetzuntersuchungen wurden bereits in [3] und [5] veröffentlicht.

Zur Unterstützung der Untersuchungen mit der Partikelgitternetzsonde wurde eine Depositionssonde in der Pilotanlage eingesetzt. Die Depositionssonde wurde an der gleichen Stelle wie die Partikelgitternetzsonde bei der gleichen Rauchgastemperatur eingesetzt und auf eine Oberflächentemperatur von 550 °C gekühlt. Bild 4 zeigt den Belagsaufbau nach einer Zeit von 16 h. Neben dem Grundwerkstoff und der Oxidschicht des Sondenmaterials sind einzelne Partikel im Belag zu erkennen. Diese Partikel weisen dieselben Eigenschaften auf wie die auf der Partikelgitternetzsonde an dieser Stelle gefundenen Partikel.

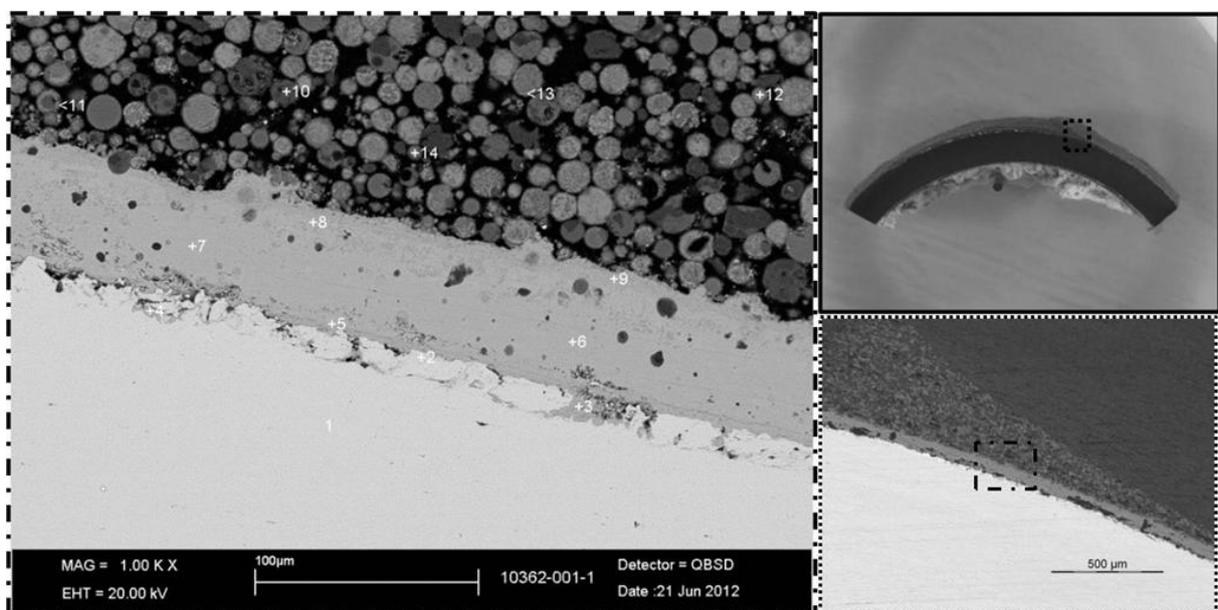


Bild 4: Belagsaufbau auf der gekühlten Depositionssonde

Die Analyse der elementaren chemischen Zusammensetzung des Belags (Bild 5) zeigt zunächst ähnliche Ergebnisse wie die Analyse der Partikel auf der Partikelgitternetzsonde.

Es finden sich Partikel mit hohen Anteilen von Kalzium oder Silizium, sowie Partikel die beide Elemente enthalten. Auffällig ist ein schwefelhaltiger Saum an der Oberfläche der Partikel mit hohem Kalzium-Anteil. Dieser Saum konnte auf der Partikelgitternetzsonde nicht beobachtet werden und scheint somit ein Resultat der längeren Verweilzeit der Depositionssonde im Rauchgasstrom zu sein.

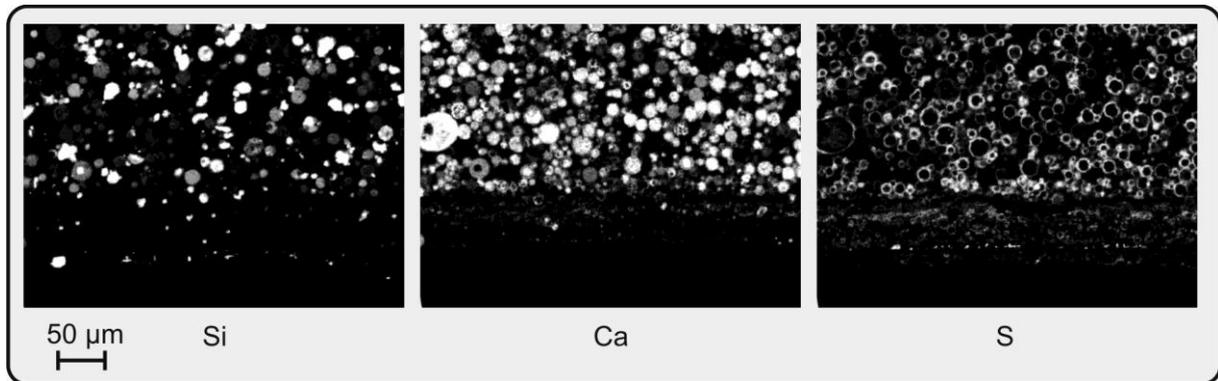


Bild 5: EDX-Analyse des Belagsaufbaus auf der Depositionssonde

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Methode der Partikelgitternetzsonde eröffnet die Möglichkeit die mineralischen Substanzen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur entlang des Abgaswegs einer Feuerungsanlage sichtbar zu machen und hinsichtlich ihrer Größe, Form und elementarer chemischer Zusammensetzung zu charakterisieren. Die Unterteilung des Gitternetzes in Maschen und Drähten gibt darüber hinaus Auskunft über das Haftpotential der im Abgas befindlichen Partikel.

Mit der Partikelgitternetzsonde wurden experimentelle Untersuchungen an zwei Feuerungsanlagen unterschiedlicher Leistungsklasse durchgeführt, die Versuchsanlage des Instituts für Energietechnik der TU Dresden (50 kW_{th}) und die Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe (30 MW_{th}). Beide Anlagen liefern bei ähnlichem Brennstoffinput vergleichbare Ergebnisse.

Derzeit laufen Untersuchungen an der 50 kW_{th}-Versuchsanlage mit Brennstoffen unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung. Ziel dieser Untersuchungen ist es, das gesamte Spektrum der möglichen Ablagerungsmechanismen abzubilden und die Methode der Partikelgitternetzsonde weiter zu validieren.

Danksagung

Dieser Beitrag entstand im Rahmen des Verbundforschungsprojektes ADECOS-Komponenten. Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

sowie den Projektpartnern ALSTOM, Babcock Borsig Steinmüller, Clyde Bergemann, E.ON, EnBW, EVN und Vattenfall für die Unterstützung.

- [1] Spiegel, W.: Analyse des Rohgases und der Kesselablagerung zur Beurteilung der Ersatzbrennstoffqualität, in. Energie aus Abfall – Bd. 1, [Hrsg.] K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2006, S. 441-458.
- [2] Pohl, M.: Methode zur Charakterisierung der freigesetzten mineralischen Bestandteile eines Brennstoffs mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde, Diss. (eingereicht), Technische Universität Dresden, 2013
- [3] Thiel, C., Bernhardt, D., Pohl, M., Beckmann, M. Kreislaufelemente bei einer 50 kWth-Braunkohlestaubfeuerung unter Oxyfuel-Bedingungen. [Hrsg.] M. Beckmann und A. Hurtado. Kraftwerkstechnik - Sichere und nachhaltige Energieversorgung - Bd. 3, Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 117-130.
- [4] Burchhardt, U., Lysk, S., Kosel, D., Biele, M., Jacoby, J. Betriebserfahrungen und Ergebnisse aus der Oxyfuel-Forschungsanlage von Vattenfall. In Kraftwerkstechnik - Sichere und nachhaltige Energieversorgung - Bd. 1, [Hrsg.] M. Beckmann und A. Hurtado, Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009, , S. 237-253.
- [5] Thiel, C., Pohl, M., Beckmann, M., Herzog, T.und Spiegel, W.:Untersuchungen zur Ableitung der Verschmutzungs- und Verschlackungsneigung unter Oxyfuel-Bedingungen am Beispiel der Lausitzer Trockenbraunkohle, in Kraftwerkstechnik - Sichere und nachhaltige Energieversorgung, Bd. 4, [Hrsg.] M. Beckmann und A. Hurtado, Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012, pp. 367-376.