

Kaiser, M. (2018)

**Effizienzsteigerung durch Einbindung thermochemischer
Prozessparameter - Teil II**

In: Beckmann, M.; Hurtado, A. (Hrsg.): Kraftwerkstechnik 2018, Power
Plant Technology, Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und
verwaltungsgesellschaft mbH, 2018,
S. 569-576.

Effizienzsteigerung durch Einbindung thermochemischer Prozessparameter - Teil II

Marie Kaiser

CheMin GmbH, Augsburg

1 Einleitung

Zur Optimierung von Systemen sind Information über den Istzustand von fundamentaler Bedeutung. In Bezug auf Kraftwerksanlagen wird bereits eine Vielzahl von Betriebswerten erfasst und für die Prozessregelung verwendet. Zur Optimierung der Prozesse, z.B. in Bezug auf Effizienzsteigerung, werden zusätzliche Informationen benötigt, die bisher entweder noch nicht erfasst oder nicht entsprechend aufbereitet werden.

Im vorliegenden Beitrag bezieht sich der angesetzte Hebel zur Effizienzsteigerung auf bessere Verfügbarkeit, längere Reisezeit und geringere Instandhaltungsaufwendungen.

Im Teil I der Beitragsreihe - veröffentlicht im Tagungsband "Energie aus Abfall", Berlin 2018 – wurde der Schwerpunkt auf zusätzliche Informationen durch ein Online-Signal zur Steuerung von Prozessen im Hinblick auf eine verbesserte Feuerung, eine verbesserte Online-Reinigung und eine Optimierung der SNCR gelegt. [1]

Der vorliegende Beitrag, Teil II, legt den Schwerpunkt auf die thermochemisch relevanten Prozessparameter im Hinblick auf Korrosion und Verschmutzung. Die hierfür notwendigen zusätzlichen Informationen werden durch den Einsatz temporärer Sonden bereitgestellt. Als Anwendungsbeispiel wird der Einsatz einer Temperature-Range-Probe (TRP) im Bereich der Braunkohle in letzten Abschnitt des Beitrags aufgezeigt.

2 Thermochemische Prozessparameter

Thermochemische Prozessparameter werden insbesondere durch die Nebenkomponenten in Festbrennstoffen geprägt. Diese Nebenkomponenten erzeugen unerwünschte Wirkungen auf dem Weg der energetischen Nutzung der Festbrennstoffe in Dampferzeugern. Diese Nebenwirkungen beziehen sich vor allem auf Phänomene der Verschmutzung und Korrosion.

Nebenkomponenten im Brennstoff sind in erster Näherung alle Bestandteile, die nicht in Form von oxidierbarem Kohlenstoff bzw. Wasserstoff enthalten sind.

Je nach Art des Festbrennstoffs sind dessen Nebenkomponenten unterschiedlich bedeutsam für den Dampferzeugerprozess.

Je größer der Anteil der Nebenkomponenten im Brennstoff ist und umso heterogener und unvorhersehbarer dessen stoffliche Zusammensetzung ist, desto ausgeprägter können sich Nebenwirkungen ergeben, die die Effizienz des Dampferzeugerprozesses eingrenzen und/oder zusätzliche Betriebskosten verursachen.

Der ungünstigste Festbrennstoff aus dieser Sicht ist Abfall aus Haushalt und/oder Industrie, aufbereiteter Abfall und auch viele Biomasse-Brennstoffe, wie Altholz. Viele Erkenntnisse zu

den ungewünschten und nachteiligen Korrosions- und Verschmutzungswirkungen von Nebenkomponenten wurden in Dampferzeugern erarbeitet, die mit diesen Brennstoffen befeuert werden. [2, 3]

Aus diesen Erfahrungen lassen sich thermochemisch relevante Betriebseigenschaften ableiten und definieren und auf andere Brennstoffe, wie z.B. Braunkohle, übertragen. Es gibt somit im Kraftwerksprozess neben den energetisch relevanten Prozessparametern (hoher Wirkungsgrad, hohe Verfügbarkeit) auch thermochemisch relevante Prozessparameter (geringe Verschmutzung, geringe Korrosion). Sie dämpfen die unerwünschten Nebenwirkungen, die sich aus den Nebenkomponenten des Brennstoffs ergeben und wirken damit effizienzsteigernd.

Um diese Dämpfung zu erreichen, müssen die thermochemischen Prozessparameter - innerhalb der Gestaltungsmöglichkeiten - möglichst gut eingestellt werden.

Voraussetzung hierfür ist, die thermochemischen Prozesse zu erfassen und zu interpretieren. Dafür sind betriebsbegleitende Maßnahmen notwendig, denn allein aus stillstandsbezogenen Informationen (Verschmutzungsbild, Restwanddicken) lassen sich die thermochemischen Prozesse nicht ausreichend erkennen und einordnen.

Für diese betriebsbegleitenden Maßnahmen haben sich im Markt Online-Methoden entwickelt. Nachfolgend werden die von CheMin entwickelten Methoden vorgestellt.

3 Thermochemische Informationen

CheMin hat in Tagungsbeiträgen der letzten Jahre [4, 5, 6, 7] über die Entwicklung und den Einsatz bestimmter Sonden berichtet (sog. Temperature-Range-Probes; TRP), die als temporäres Bauteil im Kessel thermochemische Informationen sammeln, die während des Betriebs der Sonde und nach deren Ausbau „ausgelesen“ werden können, u.a. durch physikalische und chemische Laboruntersuchungen. Die Regelung dieser Sonden, mit dem Ziel konstanter Temperaturgradienten auf der Sonde, erfolgt durch Signale von in der Sonde aufgepunkteten Thermoelementen (Abbildung 1).

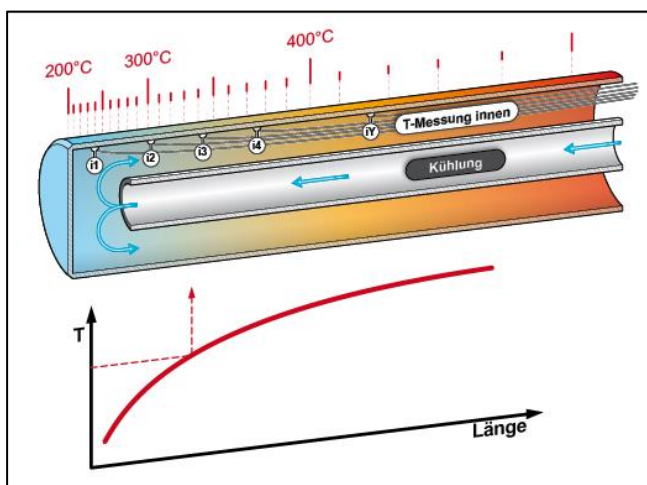


Abb. 1: Aufbau und Funktionsprinzip der Temperature-Range-Probe (TRP)

Die Sonde wird durch das Rauchgas aufgeheizt und mittels Druckluft über das Innenrohr von vorne nach hinten gekühlt. Es bildet sich somit ein Temperaturgradient auf der Sonde. Die

Temperaturen werden über den gesamten Einbauzeitraum durch die eingebauten Thermoelemente erfasst.

Diese temporären Bauteile können z.B. einen gezielt eingestellten Betriebszustand erfassen (der für die Einsatzzeit der Sonde gegeben ist) und können auch in Bezug auf andere, sukzessive eingestellte Betriebszustände (mit jeweils einer Sonde) vergleichend bewertet werden. Die thermochemischen Informationen der Sonde sind u.a. der Korrosionsangriff, die Korrosionsfront, der Belagsaufbau und die Belageigenschaften. Es steht somit ein komplettes Zustandsbild zur Korrosion und Verschmutzung für den gezielt eingestellten Betriebszustand zur Verfügung. Die Einsatzzeit der Sonde kann zwischen Stunden und Monaten variieren, je nach Fragestellung. Die Sonde kann analog zu einer Berührungsheizfläche oder zu einer Strahlungsheizfläche geformt und eingesetzt werden. Die Abmessungen der Sonde sind in weiten Grenzen variabel. Jede Sonde wird individuell hergestellt, mit den für die gegebene Fragestellung optimalen Eigenschaften.

Der zeitgleiche Einsatz mehrerer Sonden, z.B. im Strahlungsteil und im Berührungsteil ermöglicht ein komplettes Abbild thermochemischer Informationen. Damit können die thermochemisch relevanten Prozessparameter gezielt und sukzessive optimiert werden.

Ergänzend dazu stehen weitere Sonden zur Verfügung. Die Prozesse und thermochemischen Informationen an der Oberfläche von Wärmetauscherrohren bzw. von Belägen, also das unmittelbare Belagswachstum, lassen sich mit der sog. Grid-Sonde (GP) erfassen. Insbesondere das für die Korrosion und auch für die Verschmutzung relevante Verhalten der gasförmig gelösten Salze lässt sich mit dieser Sonde bewerten und einordnen. [8, 9]

Die Proportionen und Frachten an salzartigen und nicht-salzartigen Komponenten (Partikeln) im Rauchgas lassen sich mit der ASP-Sonde ermitteln. Dies ermöglicht eine Einschätzung der generellen Neigung der Rauchgasinhaltsstoffe zur Korrosion bzw. Verschmutzung [9].

4 Anwendungen in der Praxis

Mithilfe dieser thermochemischen Informationen aus dem Online-Betrieb des Dampferzeugers, TRP, GP, ASP, können im Zuge einer sukzessive durchgeführten, gezielten Variation von Prozessparametern die optimalen Prozesseigenschaften in Bezug auf Korrosion und Verschmutzung ermittelt werden.

Die gleichen Maßnahmen können auch zur Anpassung an neue Brennstoffe (z.B. Umstellung von Braunkohle auf Biomasse) oder zur Anpassung an veränderte Betriebsweisen (häufige Lastwechsel, höhere Dampfparameter, höhere Last) herangezogen werden.

In Form von Technikums-dimensionierten Verbrennungsöfen (z.B. Batch-Reaktor), die ebenfalls mit diesen Sonden ausgerüstet sind (angepasst auf die Ofengröße), können auch unbekannte Brennstoffe (z.B. Biomassen aus Plantagenbetrieb) bewertet werden und die notwendigen Anpassungen an die thermochemischen Prozessparameter im Vorfeld der großtechnischen Anwendung erkundet werden.

Beispiel: Verschlackung in einem Braunkohlekraftwerk

In einem Braunkohlekraftwerk kommt es wiederkehrend zu Schlackefluss und schwer abreinigbaren Belägen. In Abgrenzung dazu baut sich im regulären Betrieb ein mit Wasserlanzenbläser abreinigbarer Belag auf. Dieser Belag ist porös und braun-rötlich gefärbt.

Die Ursache der Verschlackung ließ sich mithilfe von vorhandenen betrieblichen Messdaten nicht ermitteln. Zur Ermittlung der Verschlackungsursache wurden u.a. Temperature-Range-Probes eingesetzt. Hierfür wurde die erste Sonde in einem Zeitraum mit regulärem Betrieb und die zweite Sonde in einem Zeitraum mit Verschlackung installiert.



*Abb. 2: Belagsbeprobung mit der TRP, Expositionszeit im Rauchgas 890 Stunden bei ca. 1.100 °C.
Typischer Belagsaufbau in einem Braunkohlekraftwerk*

Auf der Sonde im Verschlackungszeitraum baut sich ein Belag aus zwei Teilschichten auf.

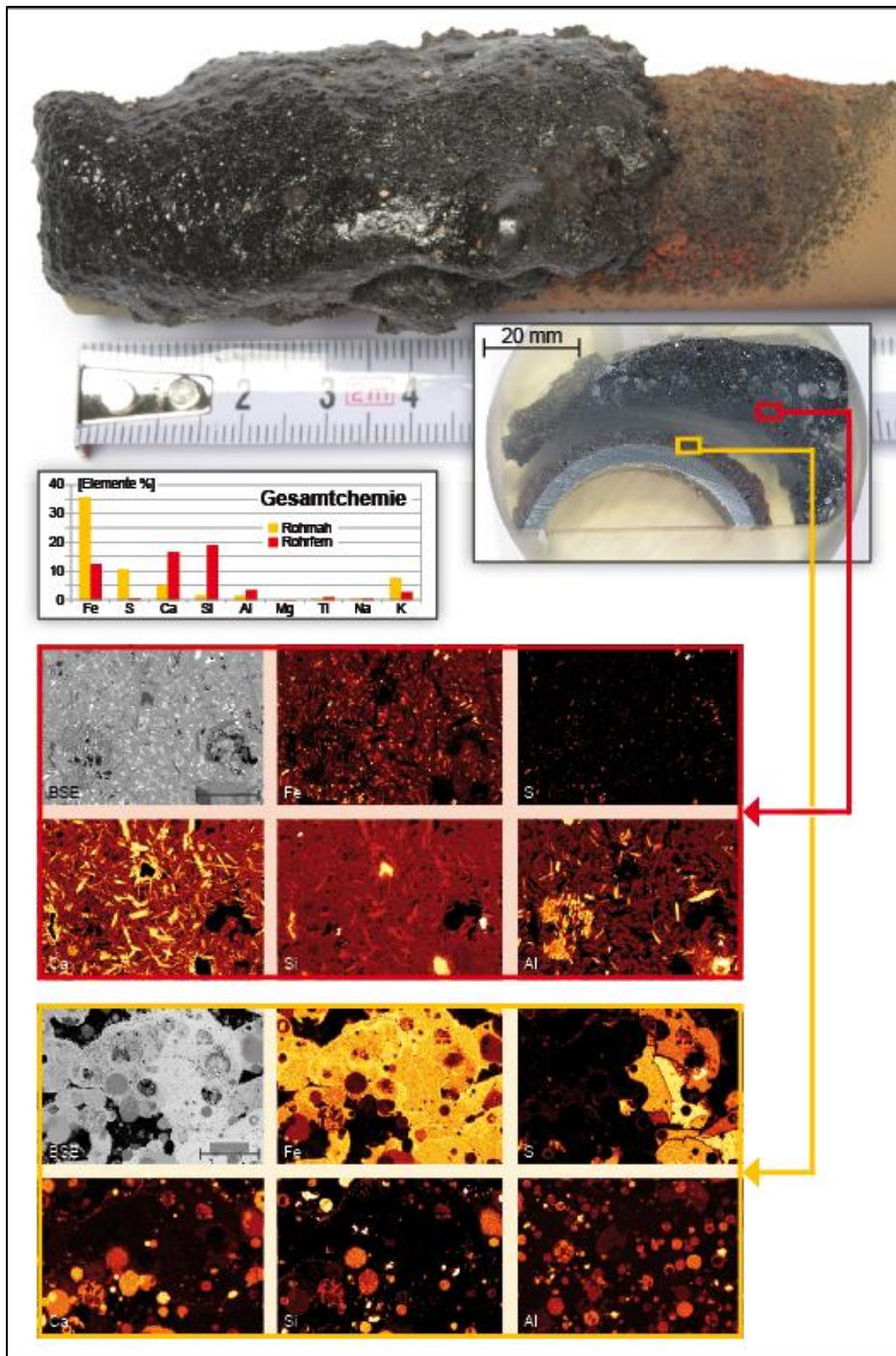


Abb. 3: Belagsbeprobung mit der TRP, Expositionszeit im Rauchgas 15 Stunden bei ca. 1.100 °C. Oben im Bild die belegte TRP. Für die Bewertung wurde ein Querschnitt durch die beiden Teilschichten des Belages erzeugt. Das Diagramm zeigt die chemische Zusammensetzung (RFA) der beiden Schichten. Im unteren Bereich der Abbildung, sind Elementverteilungsbilder (REM-EDX) der beiden Teilschichten dargestellt (von schwarz nach gelb mit steigenden Elementgehalten, relativ für jedes Element)

In der Abbildung 3 ist zu erkennen, dass es sich bei der rohrnahen Schicht um eine durch Eisenoxide mit Beteiligung von Sulfiden verklebte Belagsstruktur handelt. Silikatische Schmelzekugeln werden in den Belag „eingeklebt“. Diese Schicht entspricht dem typischen Belagsaufbau an dem untersuchten Braunkohlestandort, vgl. dazu auch Abbildung 2. [10]

Der darauf aufliegende Schmelzebelag – Sondersituation - setzt sich aus silikatischen Schmelzen unter Beteiligung von Eisen, Calcium, Aluminium und Kalium zusammen. In der vorliegenden Mischung ergeben sich Schmelzpunkte unterhalb der vorliegenden Rauchgas-temperatur von ca. 1.100 °C.

Da die verfügbaren Brennstoffuntersuchungen keinen klaren Zusammenhang zwischen temporären Verschlackungsereignissen und veränderten Elementzusammensetzungen in der Schlacke ergaben, wurde am Brennstoff ergänzend eine detaillierte (orts aufgelöste) Untersuchung durchgeführt. Hierfür wurden von einzelnen Kohlepartikeln Querschnitte erzeugt. Es gibt zwei unterschiedliche Typen: Kohlepartikel mit sehr fein verteiltem Quarz und Kohlepartikel mit bis zu 20 µm großen Quarzkörnern, eingelagert in die Kohlematrix.

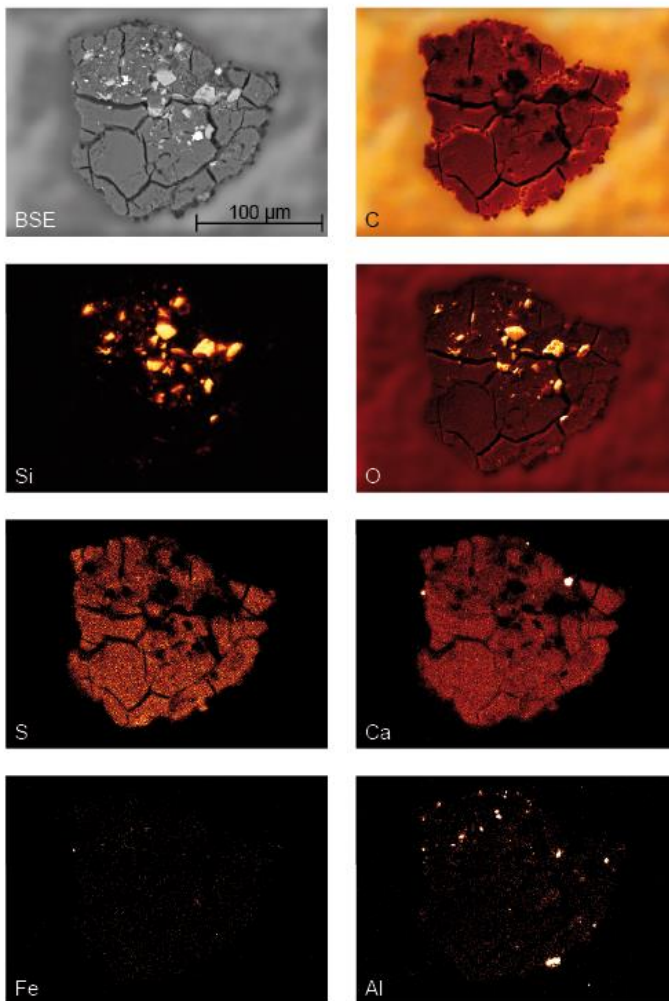


Abb. 4: Querschnitt durch ein Kohlepartikel mit Quarzkörnern in der Kohlematrix, polierte Fläche im Anschliffpräparat, untersucht mittels REM-EDX. Dargestellt sind Elementverteilungsbilder der relevanten Elemente (relative Anteile).

Die Abbildung 4 zeigt ein Kohlepartikel mit größeren eingelagerten Quarzkörnern. Die Elementverteilungsbilder verdeutlichen zum einen, dass innerhalb der Kohlematrix eine diffuse und sehr feinkörnige Verteilung von Calcium- und Schwefelphasen vorliegt. Zum anderen sind größere Körner aus Quarz und auch Tonminerale in das Kohlepartikel eingebettet.

Wesentlich für die silikatische Verschlackung ist, dass Quarz und Tonminerale im Kohlepartikel vorliegen und daher beim Abbrand der Kohle aufgeschmolzen werden. Liegt das Quarzkorn neben der Kohle vor (als eigenständiges Partikel), sind die in der Feuerung vorliegenden Temperaturen in der Regel nicht ausreichend, um das Quarzkorn aufzuschließen. Die Schmelztemperatur von Quarz liegt bei 1.700 °C.

Neben dem Silizium in der Schmelze benötigt es zudem Eisen (FeO, umgesetzt z.B. aus Pyrit), um die Schmelztemperatur bis in den Bereich von 1.100 °C abzusenken. Kalium verschärft die Situation zusätzlich. Im Gegensatz dazu wirken Calcium und Aluminium erhöhend auf die Schmelztemperatur.

Fazit ist somit, dass für die silikatische Verschlackung mehrere „ungünstige“ Faktoren zusammenkommen. Ein möglicher Weg zur Abhilfe wäre z.B., die Gefügeeigenschaften der Braunkohle zu erfassen, also den Anteil an eingebettetem Quarz im Verhältnis zum „freien“ Quarz und darauf aufbauend das Verschlackungsverhalten mit TRP-Sonden zu bestimmen und letztlich die Brennstofflogistik so anzupassen, dass Braunkohlechargen mit (zu) hohen - in die Kohlematrix eingebetteten - Quarzanteilen in den Prozessschritten auf dem Weg von der Lagerstätte zum Kessel verdünnt werden.

Literatur

- [1] Kaiser, M., Brell, J., Molitor, D., Schneider, D. (2017): Effizienzsteigerung durch Einbindung thermochemischer Prozessparameter. In: Thomé-Kozmiensky, E. und Thiel, S. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 15, Neuruppin: TK Verlag, 2018, S. 333-344. Verfügbar unter www.chemin.de.
- [2] Spiegel, W., Kaiser, M., Magel, G., Schmidl, W. (2018): Relevant Thermochemical Processes in Biomass Fired Power Plants. In: IRRC Wien 2018. Verfügbar unter www.chemin.de.
- [3] Magel, G. (2017): Get to know the Corrosion Mechanisms in Waste-to-Energy-Plants. In: IRRC Wien 2017. Verfügbar unter www.chemin.de.
- [4] Kaiser, M.; Schneider, D.; Brell, J.; Kuttner, T.; Spiegel, W.: Temperature-Range-Probe (TRP): Korrosion erkennen, vermindern, vermeiden. In: Beckmann, M. und Hurtado, A. (Hrsg.): Kraftwerkstechnik 2016, Strategien, Anlagentechnik und Betrieb, Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, 2016, S.381-393. Verfügbar unter www.chemin.de
- [5] Kaiser, M., Schneider, D., Brell, J., Molitor, D., Kuttner, T.: Effizienzsteigerung – Anwendung der Temperature-Range-Probe zur Optimierung der Werkstoffwahl in Kraftwerken. In: VGB Powertech (2015), H. 10, S. 53-58. Verfügbar unter www.chemin.de
- [6] Spiegel, W., Schneider, D., Kaiser, M., Molitor, D., Brell, J., Kuttner, T.: Korrosionsschutz und Werkstoffwahl in Abfallverbrennungsanlagen, Ersatzbrennstoff-Kraftwerken und Biomasseanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 12, Neuruppin: TK Verlag, 2015, S. 223-240. Verfügbar unter www.chemin.de

- [7] Müller, W., Schneider, D., Kaiser, M., Brell, J., Spiegel, W. and Pohl, M. (2014): Fuel leaflets for the prevention of negative impact on the boiler from minor fuel constituents. In: VGB PowerTech (2014), H. 7, p. 76 - 81. Verfügbar unter www.chemin.de.
- [8] Müller, W., Kaiser, M., Schneider, D., Herzog, T., Magel, G. and Spiegel, W. (2013): Korrosion durch Altholzeinsatz in Biomassekraftwerken. In: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2013, Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH, 2013, S. 177 – 195. Verfügbar unter www.chemin.de.
- [9] Kaiser, M., Spiegel, W. (2017): Thermochemische Prozesse verstehen und verbessern. In: Beckmann, M. und Hurtado, A. (Hrsg.) Kraftwerkstechnik 2017, Strategien, Anlagentechnik und Betrieb, Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, 2016, S. 329-341. Verfügbar unter www.chemin.de.
- [10] McLennan, A.R., Bryant, G.W., Bailey, C.W., Stanmore, B. R., Wall, T.F. (2000): An Experimental Comparison of the Ash Formed from Coals Containing Pyrite and Siderite Mineral in Oxidizing and Reducing Conditions. In: Energy & Fuels (2000), H. 14, S. 308 – 315.