

Impaktormessungen im Rauchgasstrang einer Müll- und Kohlelinie des GKS-Schweinfurt

Dr.-Ing. Robert Daschner¹, Jürgen Oischinger¹, Martin Meiller¹, Prof. Dr. Andreas Hornung^{1,2}

1) Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT

2) Univ.-Prof. High Temperature Process Technologies Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg; Lehrstuhl Bioenergie, School of Chemical Engineering, University of Birmingham, UK; Adjunct Professor, University of Bologna, Italy

1	Einleitung	2
2	Material und Methoden	3
2.1	Probenahmekonzept GKS Schweinfurt	3
2.2	Messtechnik und Analytik	6
2.2.1	Staubmessungen nach VDI 2066-1	6
2.2.2	Impaktormessung	7
2.2.3	REM-EDX Analyse	8
3	Ergebnisse und Diskussion	9
3.1	Müllteil	9
3.1.1	Gesamtstaubmessungen und EDX-Analysen Müllteil	9
3.1.2	Impaktormessungen Müllteil ohne Rußblasen	11
3.1.3	Impaktormessungen Müllteil mit Rußblasen	13
3.1.4	Vergleichende EDX-Analysen der Impaktormessungen Müllteil	14
3.1.5	Morphologische Betrachtung – Messstelle vor Kamin ohne Rußblasen ...	16
3.2	Kohleteil	19
3.2.1	Gesamtstaubmessungen und EDX-Analysen Kohleteil	19
3.2.2	Impaktormessungen Kohleteil	20
3.2.3	Vergleichende EDX-Analysen der Impaktormessungen Kohleteil	21
3.2.4	Morphologische Betrachtung – Messstelle vor Kamin	21
4	Zusammenfassung	24
5	Quellen	26

1 Einleitung

In diesem Artikel werden die Ergebnisse von Messungen im Rauchgasstrang einer Müll- und Kohlelinie des GKS Schweinfurt vorgestellt. Das Ziel der gravimetrischen Staubmessungen und der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Impaktor, welche an den Arbeiten von [Warnecke et al., 2009] anknüpfen, war die Ermittlung von detaillierteren Informationen über die Stäube und Partikel entlang des Rauchgasstrangs sowie deren chemische Zusammensetzung und Morphologie.

Das Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS) besitzt einen Müllteil und Kohleteil. Der Müllteil im GKS besitzt drei analog aufgebaute Linien mit einem Abfalldurchsatz von ca. 8 Mg/h pro Linie. Da jede Linie ihre separate Abgasreinigungsstrecke hat, können die Versuche auf eine Linie beschränkt werden. Es wird die SNCR-Technologie zur Entstickung und Multizyklon, Sprühtrockner, Gewebefilter sowie Wäscher für die weitere Reinigung eingesetzt.

Der Kohleteil ist in zwei Linien aufgeteilt, welche zusammen etwa 35.000 Jahrestonnen Steinkohle umsetzen und mit den damit befeuerten Dampfkesseln Energie für die angeschlossenen Strom- und Wärmenetze erzeugen. Die Linien besitzen hochwertige Rauchgasreinigungs- und Entschwefelungsanlagen.

Die Messungen von Fraunhofer UMSICHT wurden an je einer Linie im Müll- und Kohleteil des GKS durchgeführt und dabei je drei verschiedenen Stellen untersucht: Jeweils direkt nach dem Austritt der Rauchgase aus dem Kessel und vor dem Eintritt in den Kamin. Im Kohleteil fand zudem eine Messung nach der Entschwefelung und im Müllteil nach dem Multizyklon statt.

Die generierten Proben wurden gravimetrisch ausgewertet und anschließend mit REM sowie EDX analysiert. Das methodische Vorgehen, ausgewählte Ergebnisse aus den Messungen sowie erste Vergleiche der Messstellen sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

2 Material und Methoden

2.1 Probenahmekonzept GKS Schweinfurt

In Abbildung 1 ist das Mess- und Probenahmekonzept dargestellt. Es wurden Messungen an der Linie 12 im Müllteil sowie an der Linie 2 im Kohleteil an drei verschiedenen Messpunkten realisiert. Im Müllteil wurde zudem die Messung einmal im Regelbetrieb und einmal während des Rußblasens durchgeführt, um dessen Einfluss zu ermitteln. An jeder Messstelle wurden Staub- und Impaktormessungen durchgeführt. Im Fall der Staubmessung wird die Staubbelastung gravimetrisch nach VDI 2066-1 bestimmt. Bei der Impaktormessung handelt es sich um eine fraktionierende Staubmessung nach dem Impaktionsverfahren. Von allen gewonnenen Staubproben wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) Bilder aufgenommen und deren Elementargehalt mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt.

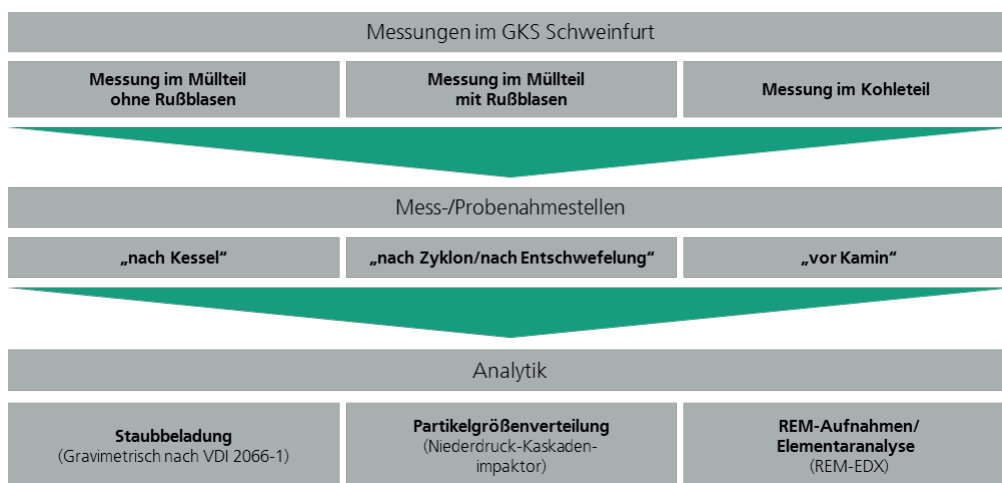


Abbildung 1: Mess- und Probenahmekonzept GKS Schweinfurt

Im Müllteil des GKS Schweinfurt wurden an einer Linie drei verschiedene Stellen untersucht, welche in Abbildung 2 schematisch dargestellt sind. Es wurde „nach Kessel“ (D, DR), „nach Zyklon“ (E, ER) sowie „vor Kamin“ (F, FR) gemessen.

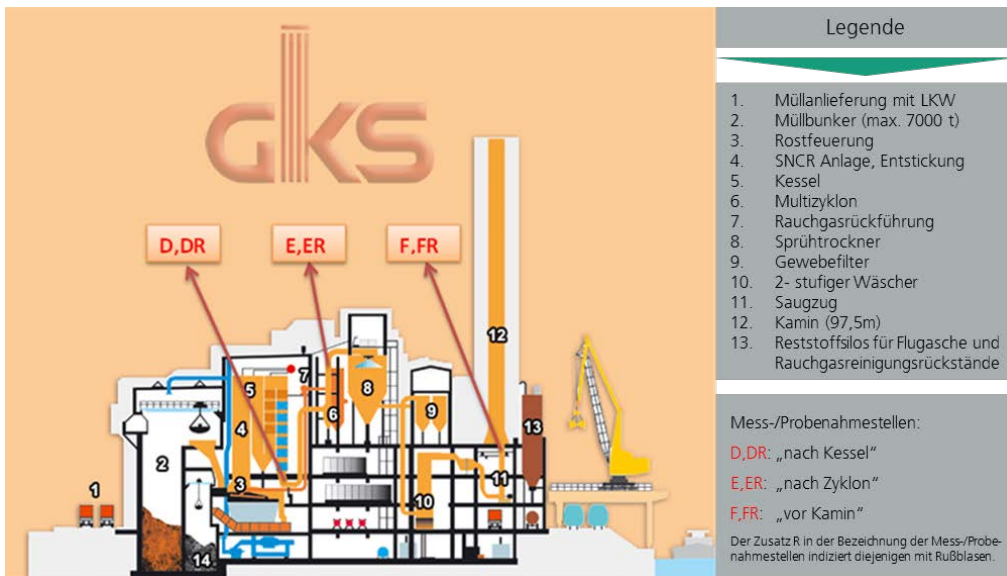


Abbildung 2: Mess-/Probenahmestellen im Müllteil des GKS

In Abbildung 3 sind die drei Messstellen direkt nach dem Austritt aus dem Kessel (links, „nach Kessel“), nach dem Austritt aus dem Multizyklon (mitte, „nach Zyklon“) und vor dem Austritt in den Kamin (rechts, „vor Kamin“) dargestellt, welche sowohl hinsichtlich Staubbelastung als auch Partikelverteilung untersucht wurden.



Abbildung 3: Mess-/Probenahmestellen im Müllteil D/DR (nach Kessel, links), E/ER (nach Multizyklon, mitte); F/FR (vor Kamin, rechts)

Im Kohleteil des GKS Schweinfurt wurde nach dem analogen Messprinzip drei Messstellen untersucht. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau des Kohleteils mit den Messstellen „nach Kessel“ (A), „nach Entschwefelung“ (B) sowie „vor Kamin“ (C).

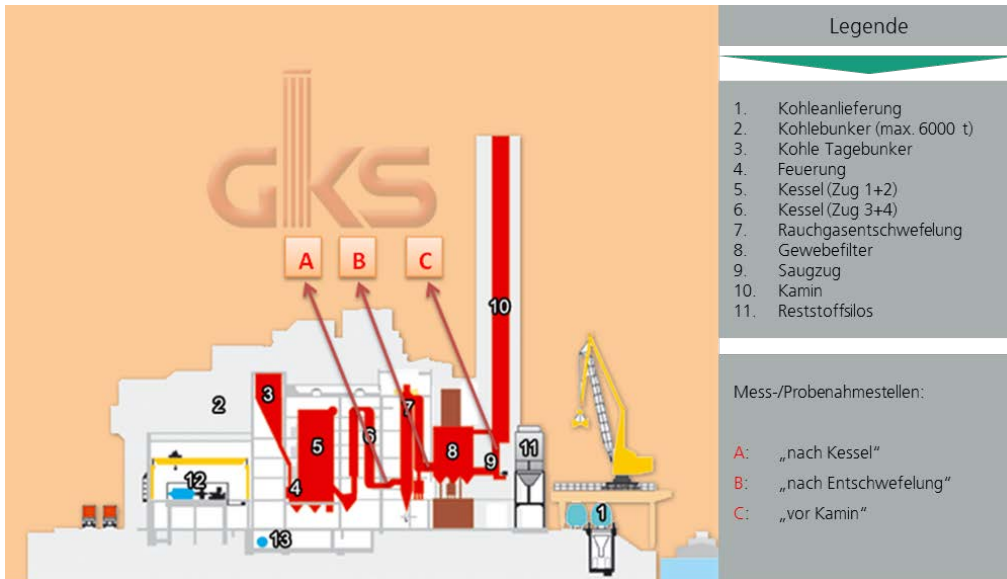


Abbildung 4: Mess-/Probenahmestellen im Kohleteil des GKS

Abbildung 5 zeigt die Messstellen der Impaktor- und Gesamtstaubmessungen im Kohleteil des GKS.



Abbildung 5: Mess-/Probenahmestellen im Kohleteil A (nach Kessel, links), B (nach Entschwefelung, mitte); C (vor Kamin, rechts)

In Abbildung 6 wird eine Übersicht des zeitlichen Ablaufs der durchgeführten Messkampagnen gegeben. Es wurde im Müllteil eine Kampagne im Regelbetrieb („Müllteil ohne Rußblasen“, a) und eine Kampagne während des Rußblasens („Müllteil mit Rußblasen“, b) und eine Kampagne im Kohleteil im Regelbetrieb („Kohleteil“, c) durchgeführt.

Im zeitlichen Ablaufplan sind die Impaktormessungen (grau) und die gravimetrischen Gesamtstaubmessungen (schwarz-orange) dargestellt. Die Messstellen sind so gestaltet, dass eine parallele Messung je Messstelle möglich ist. Aufgrund der Messdauer konnte die gravimetrische Messung, mit Ausnahme des Rußblasens, jeweils mindestens dreifach bestimmt werden. Die Impaktormessung wurde soweit möglich doppelt bestimmt. Bei den zweiten Messungen konnten jeweils die Erkenntnisse hinsichtlich der Stufenbeladung aus der Erstmessung berücksichtigt werden. Die Auswertung der beladenen Proben ist stets für die zweite Messung erfolgt.

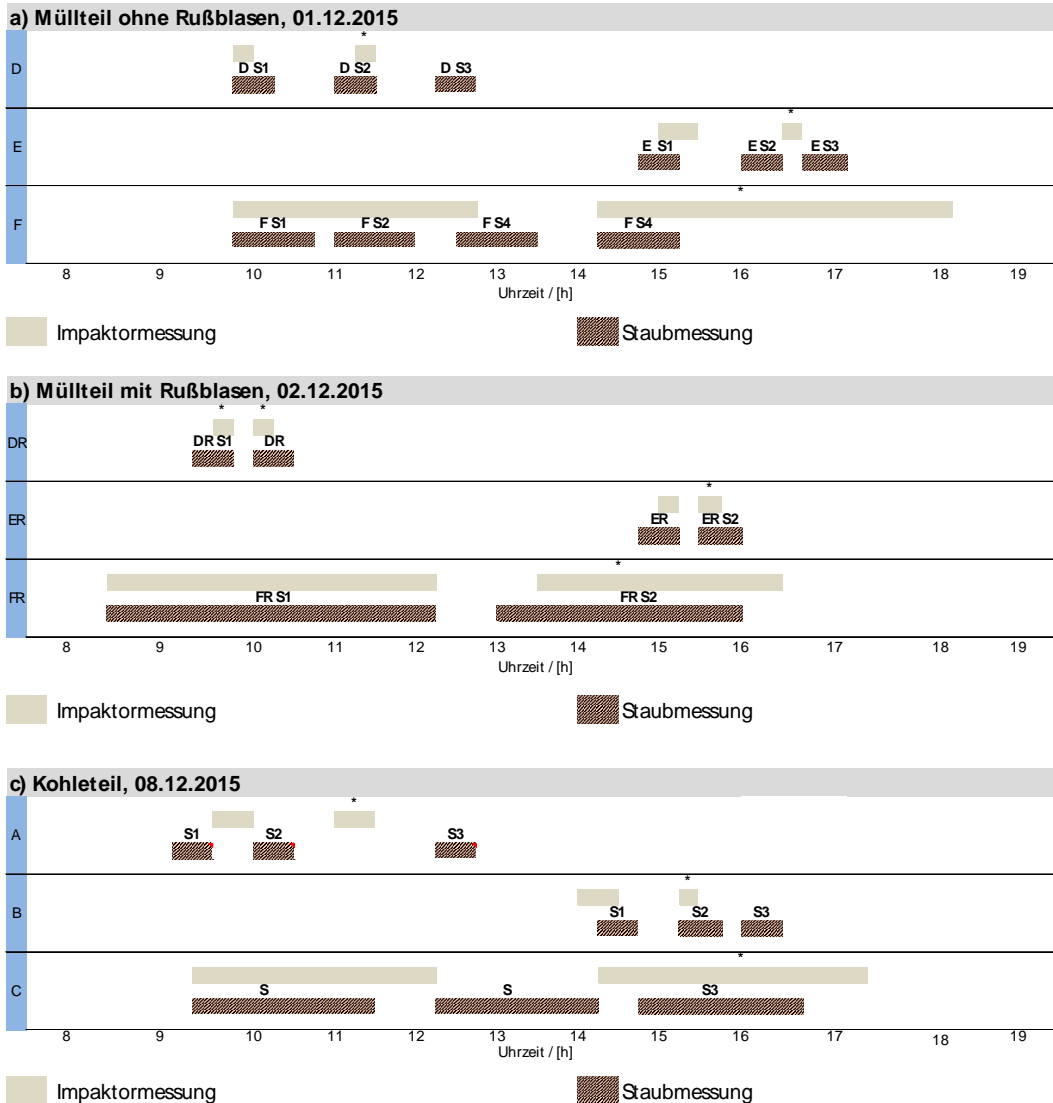


Abbildung 6: Übersicht zeitlicher Ablauf der Messungen im GKS Scheinfurt a) im Müllteil ohne Rußblasen, b) im Müllteil mit Rußblasen, c) im Kohleteil

2.2 Messtechnik und Analytik

2.2.1 Staubmessungen nach VDI 2066-1

Zur Messung des Gesamtstaubs wurden Messeinrichtungen der Firma Paul Gothe verwendet. Hierbei wird ein Teil des Rauchgases isokinetisch abgesaugt. Die Probenahme erfolgte direkt im Rauchgasrohr (In-Stack), sodass keine zusätzliche Beheizung der Messsonde notwendig war. Bei niedrigen Staubgehalten im Reingas wurden Planfilter eingesetzt. Wahlweise standen für hohe Staubkonzentrationen im Rohgas Hülsenfilter zur Verfügung. Die Durchführung und Auswertung der Messungen erfolgen nach VDI 2066 Blatt 1 [VDI 2066-1].

2.2.2 Impaktormessung

Zur Erfassung der Partikelgrößenverteilung im Rauchgas standen drei Niederdruckkaskadenimpaktor der Fa. Dekati zur Verfügung. Für die Messstell „nach Kessel“ und „nach Zyklon bzw. nach Entschwefelung“ wurden zwei baugleiche 13-stufige Dekati-Impaktoren (mit Endfilter) mit einem Gasvolumenstrom von 10 l/min verwendet. Bei der Messstelle „vor Kamin“ wurde aufgrund der geringen Staubkonzentrationen im Abgas ein weiterer 13-stufiger Niederdruck-Kaskadenimpaktor (ohne Endfilter, Leihgabe der Fa. Junker) mit einem höheren Gasvolumenstrom von 30 l/min verwendet. Mit dem 13-stufigen Impaktor (vgl. Abbildung 7) können durch Anlegen eines Unterdrucks Partikel bis in den Nanometerbereich separiert werden. Das Partikelspektrum erstreckt sich von 0 nm (Absolutfilter) bzw. 30 nm bis 10 µm. Größere Partikel werden über einen Zyklon abgetrennt und gesammelt. Durch die Out-Stack Konfiguration und Einsatz eines zweistufigen Verdünners (bis zu 64-fache Verdünnung) können auch Rauchgase mit hohen Partikelkonzentrationen, Temperaturen oder Gasfeuchten untersucht werden.

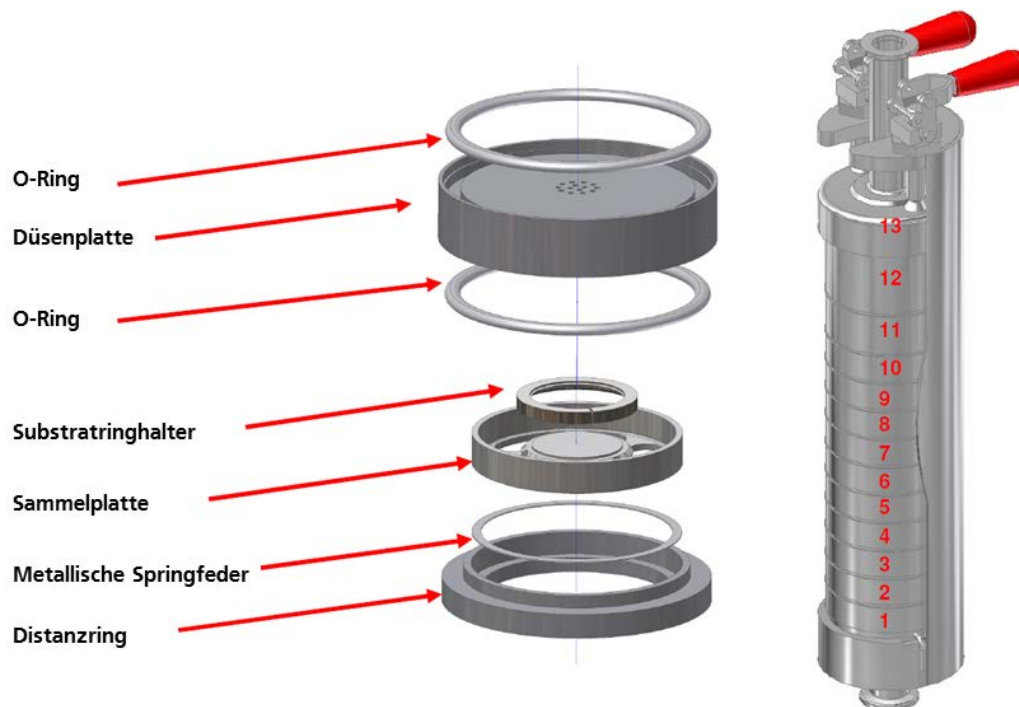


Abbildung 7: Aufbau einer Stufe (links) und 13-stufiger Niederdruckkaskadenimpaktor (rechts) nach [Dekati, 2010]

Ein Impaktor besteht aus 2 kollinearen Platten: Eine agiert als Sammeloberfläche für Partikel und die andere hat zur Regulierung der Durchflussgeschwindigkeit eine oder mehrere kleine Düsen. Der Aerosolstrom passiert zuerst die Düsen und wird dann hinter der Düsenplatte vor der Sammelplatte scharf umgelenkt (s. Abbildung 8). Dabei können Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser größer als der jeweilige Trenndurchmesser dem Aerosolstrom nicht mehr folgen und werden auf der Sammelplatte impaktiert. Kleinere Partikel gelangen mit dem Aerosolstrom zur nächsten Trennstufe, wo sie erneut je nach Größe klassiert und gesammelt werden. Bei einem Kaskadenimpaktor folgen mehrere solcher Abscheidestufen aufeinander. Die Massenverteilung des aerodynamischen Partikeldurchmessers wird bei Impaktoren mittels gravimetrischer Auswertung

bestimmt. Die sich daraus ergebenden Trennkorngrößen sind für die jeweiligen Impaktoren leicht unterschiedlich und in Abbildung 8, rechts angegeben. Bei den nachfolgenden Auswertungen werden jeweils die Stufen 1-13 genannt und die hinterlegten Trennkorngrößen herangezogen. Die gesammelten, größenklassifizierten Fraktionen können anschließend einer weiteren Analytik, wie beispielsweise Rasterelektronenmikroskop- oder Elementanalytik unterzogen werden.

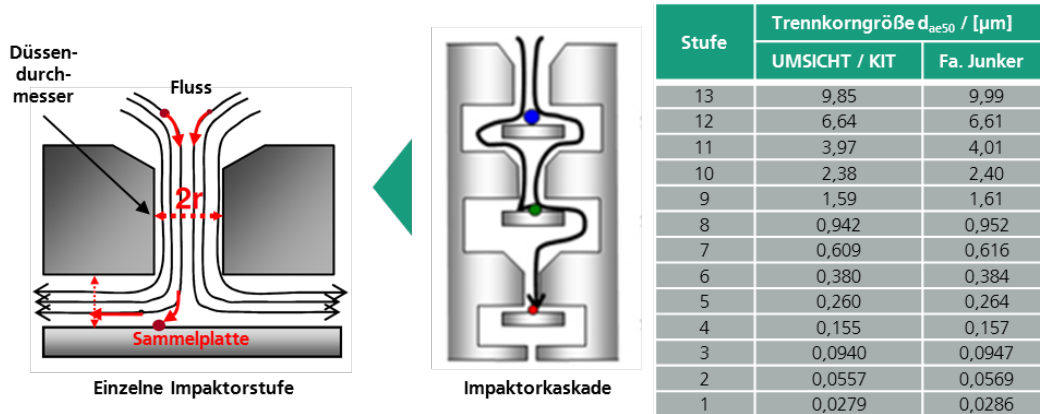


Abbildung 8: Impaktorprinzip in einer Kaskade (mitte und links) nach [Dekati, 2010] und Trenngrenzen der 13-stufigen Impaktoren (rechts)

2.2.3 REM-EDX Analyse

Bei der Untersuchung einer Probe mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird das zu analysierende Versuchsstück mit einem Elektronenstrahl beschossen. Die Probenoberfläche wird dabei mit dem Strahl in einem vorgegebenen Muster abgerastert. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen an der Oberfläche, kann deren Struktur abgebildet werden. Auf diese Weise lässt sich z.B. die Form von Partikeln und deren Größe bzw. Größenverteilung ermitteln. Die Probe muss zur Untersuchung in kleiner Menge auf einem speziellen Substrat angebracht werden, beispielsweise kommen hier Silizium-Einkristalle in hochreiner Form zur Anwendung. Wird eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) an das REM gekoppelt (REM-EDX), so kann auch die Zusammensetzung der Probe(noberfläche) ermittelt werden. Dadurch ist es möglich Verunreinigungen zu detektieren [Kuhlbusch & Nickel, 2010].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Müllteil

3.1.1 Gesamtstaubmessungen und EDX-Analysen Müllteil

Im Müllteil wurden die Staubbmessungen an den drei beschriebenen Messstellen im Regelbetrieb und während des Rußblasens durchgeführt. In Abbildung 9 sind die Staubbeladungen entlang des Rauchgaswegs aus diesen Messungen logarithmisch dargestellt. Im Regelbetrieb ohne Rußblasen erfolgte mindestens eine Dreifachbestimmung, während des Rußblasens eine Doppelbestimmung der gravimetrischen Staubbmessung.

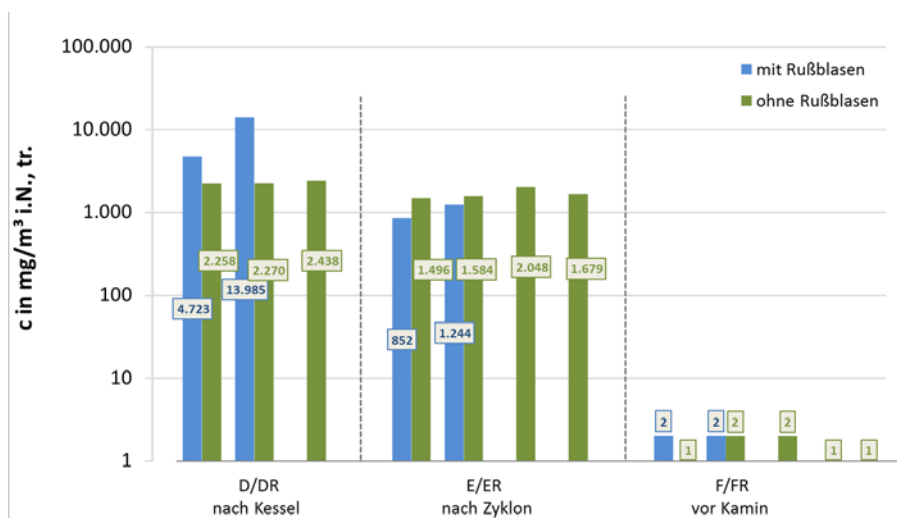


Abbildung 9: Staubbeladungen entlang des Rauchgaswegs im Müllteil

An der Messstelle nach Kessel wurden bei den Messungen mit Rußblasen deutlich höhere Werte (Faktor ca. 2 - 6,5) gegenüber den Messungen ohne Rußblasen ermittelt. An der Messstelle nach Zyklon lagen die Staubbeladungen des Rauchgases bei den Messungen mit Rußblasen geringfügig unter denen der Messungen ohne Rußblasen. Im Vergleich beider Messungen wurden bei den Messungen mit Rußblasen mehr Partikel im Zyklon abgeschieden. Vermutlich wurden beim Rußblasen vermehrt größere Partikel freigesetzt, die im Zyklon effektiver abgeschieden werden konnten. Nach Durchlaufen der gesamten Rauchgasreinigungsstrecke ist kein Einfluss auf die Staubbeladung an der Messstelle vor Kamin durch das Rußblasen erkennbar, da die gleichen Werte von ca. 2 mg/m³ i.N.,tr. erreicht werden.

Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse für die Gesamtstaubproben aus den Messungen im Regelbetrieb an den drei genannten Messstellen. Die Werte sind relativ aufgetragen und auf 100 % bezogen. Zusätzlich ist der Wert der zugehörigen Gesamtstaubbmessung angegeben. Die zum Teil hohen Werte für Silizium, vor allem bei der Messstelle vor Kamin, sind auf das verwendete Filtermaterial bei den Gesamtstaubbmessungen zurückzuführen. Es wurde ein Filter auf Glasfaserbasis verwendet, welcher in der Blindprobe ebenfalls die vor Kamin detektierten knapp 30 % Silizium enthält. Bei der Messstelle vor Kamin mit einer geringeren Beladung gegenüber den anderen Messstellen kommt dieser Effekt bei der EDX-Analyse besonders zum Tragen.

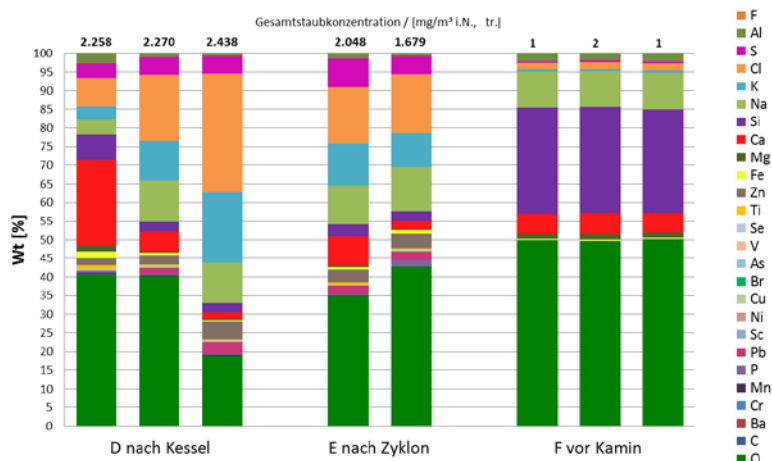


Abbildung 10: Elementübersicht des Gesamtstaubs entlang des Rauchgaswegs im Müllteil ohne Rußblasen

Die Ergebnisse für die Messstelle nach Kessel (dreifach bestimmt) zeigen untereinander Abweichungen, welche allerdings hauptsächlich auf den variierenden Sauerstoff- und Kalziumanteil zurückzuführen sind. Deutlich zu sehen ist, dass die Hauptelemente O, Ca, Si und S sowie die aus den Alkalisalzen stammenden Na, K und Cl sind. Bei den Metallen wurden Blei und Zink direkt nach Kessel im Gesamtstaub in nennenswertem Maß detektiert. Die weiteren Metalle wie Kupfer, Nickel oder Titan wurden nur in geringem Maß detektiert. Die Messstelle nach Zyklon weist eine analoge Zusammensetzung auf. Der Anteil Chlor ist im Vergleich zur Messstelle nach Kessel etwas reduziert, die restlichen Elemente sind in ähnlicher Konzentration detektiert worden.

Vor Kamin sind im Gesamtstaub der gravimetrischen Messungen im Vergleich zu den vorherigen Messstellen deutlich differierende Elementkonzentrationen zu finden. Die Ergebnisse der drei Messungen zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit. Dominierende Elemente sind Sauerstoff und Silizium, gefolgt von Na und Cl. Das Silizium stammt, wie bereits erwähnt, aus dem Filtermaterial. Zu berücksichtigen ist an dieser Stelle der sehr geringe Gesamtstaubgehalt vor Kamin von unter $2 \text{ mg/m}^3 \text{ i.N., tr.}$, da eine enorm hohe Abscheideleistung mit den eingesetzten Rauchgasreinigungskomponenten erreicht wird. Kohlenstoff konnte vor Kamin nicht detektiert werden, was auf eine vollständige Verbrennung schließen lässt.

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 11 die elementare Zusammensetzung des Gesamtstaubs im Müllteil während des Rußblasen an denselben Messstellen nach Kessel (DR), nach Zyklon (ER) und vor Kamin (FR).

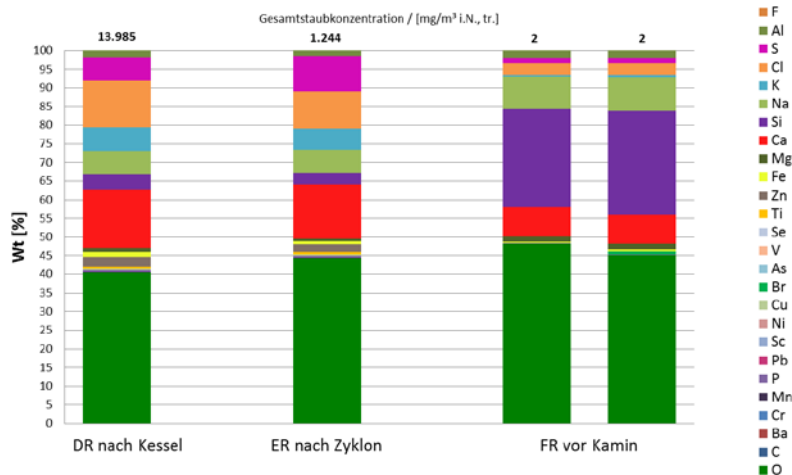


Abbildung 11: Elementübersicht des Gesamtstaubs entlang des Rauchgaswegs im Müllteil mit Rußblasen

Die elementare Zusammensetzung der Gesamtstaubproben während des Rußblasens ist sehr ähnlich der Zusammensetzung im Regelbetrieb. Für die beiden Messstellen nach Kessel und nach Zyklon (DR, ER) ist ein etwas höherer Wert für Ca zu sehen. Die Werte für Zink sind geringer als im Regelbetrieb und Pb konnte kaum ermittelt werden. Zu berücksichtigen ist hierbei der deutlich höhere absolute Staubgehalt direkt nach Kessel, welcher mit ca. 14.000 mg/m³ i.N.,tr. um den Faktor 6 höher liegt als bei der Messung im Regelbetrieb. An der Messstelle nach Zyklon ist während des Rußblasens ein etwas geringerer Anteil für Chlor, Kalium und Natrium ermittelt worden.

An der Messstelle vor Kamin sind die Werte der EDX-Analyse fast identisch mit den Messungen im Regelbetrieb. Auch der Gesamtstaubgehalt ist hier mit ca. 2 mg/m³ i.N.,tr. auf dem gleichen Niveau. Einzig der Wert für Brom ist bei einer Messung höher als im Regelbetrieb, was auch bei der Impaktormessung (vergleiche Kapitel 3.1.4) festgestellt werden konnte.

3.1.2 Impaktormessungen Müllteil ohne Rußblasen

In Abbildung 12 ist die Verteilung der Staubkonzentration des Abgases für die jeweiligen Messstellen im Müllteil ohne Rußblasen dargestellt. Auf der Abszisse sind die einzelnen Impaktorstufen aufgetragen, während auf der Ordinate die Staubkonzentration C in mg/m³ i.N.,tr. abgebildet ist. Die einzelnen Impaktorstufen sind einem gewissen Größenbereich zugeordnet. Abbildung 7 in Kapitel 2.2.2 enthält eine Übersicht der Trennkorngrößen d_{ae50} für die einzelnen Stufen des jeweiligen Impaktors.

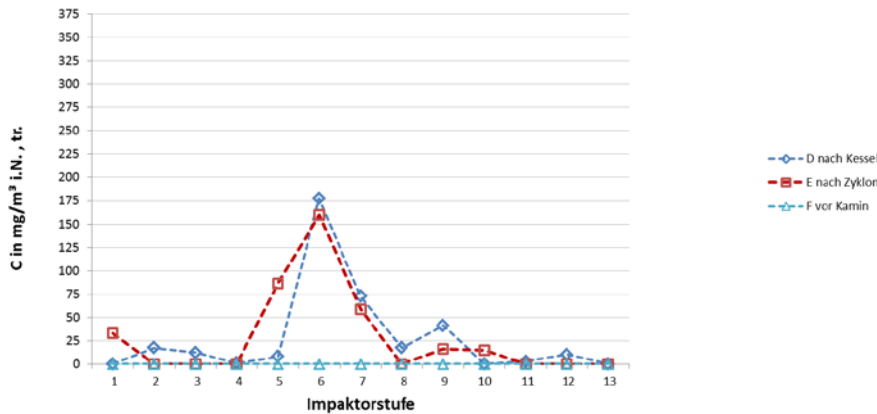


Abbildung 12: Vergleich der Staubkonzentrationen entlang des Rauchgaswegs im Müllteil ohne Rußblasen nach Impaktorfraktionen

Für die Messstellen D nach Kessel und E nach Zyklon ist ein typischer Verlauf mit einer Glockenkurve bei einer Partikelgröße im Bereich von ca. 0,16 – 0,95 µm erkennbar.

Die Messstelle vor Kamin für den Müllteil im Regelbetrieb ist aufgrund der deutlich geringeren Gesamtstaubbelastung separat dargestellt (s. Abbildung 13). An der obersten Stufe (13) konnten nach der langen Messdauer (etwa. 4 Stunden) leichte Kondensations Spuren festgestellt werden, sodass die Beladung dieser Stufe nicht brauchbar ist und daher im Diagramm nicht berücksichtigt wurde. Die Messstelle F zeigt tendenziell ebenso für die Stufen 4-8 den maximalen Ausschlag. Es liegt allerdings eine sehr geringe Staubbela-dung vor, was zu einer größeren Ungenauigkeit führt.

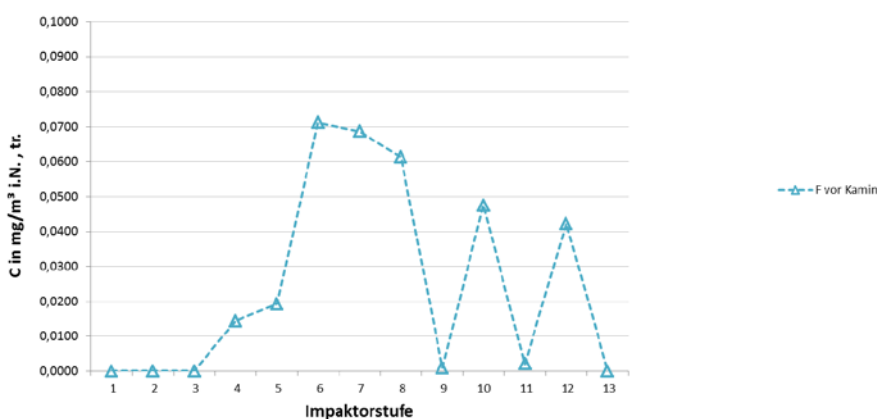


Abbildung 13: Staubkonzentrationen an der Messstelle F vor Kamin im Müllteil ohne Rußblasen nach Impaktorfraktionen

3.1.3 Impaktormessungen Müllteil mit Rußblasen

In Abbildung 14 ist die Verteilung der Staubkonzentration des Abgases für die jeweiligen Messstellen im Müllteil mit Rußblasen dargestellt. An der Messstelle DR nach Kessel wurden Messungen zu Beginn DR(1) und gegen Ende DR(2) des Rußblasens durchgeführt.

Zu sehen ist der Einfluss des Rußblasens. Zu Beginn des Rußblasens ist noch ein geringer Einfluss zu erkennen. Die Kurve ist vom Verlauf analog der Messung im Regelbetrieb (D) und weist lediglich eine etwas höhere Gesamtstaubbelastung auf. Gegen Ende des Rußblaszyklus (ca. 1h) ist eine deutliche Verlagerung der Partikelgröße (DR(2)) hin zu größeren Partikeln erkennbar. Die Glockenkurve ist etwas abgeflacht, dafür jedoch von Stufe 5 bis 11 ausgeweitet.

An der Messstelle nach Zyklon (ER) ist der Verlauf ebenfalls sehr analog dem Regelbetrieb (E), allerdings ist im Bereich der Partikelgröße 2-7 µm (Stufen 10-12) ein zweiter leichter Anstieg in der Partikelverteilung zu erkennen, welches im Regelbetrieb nicht ermittelt wurde.

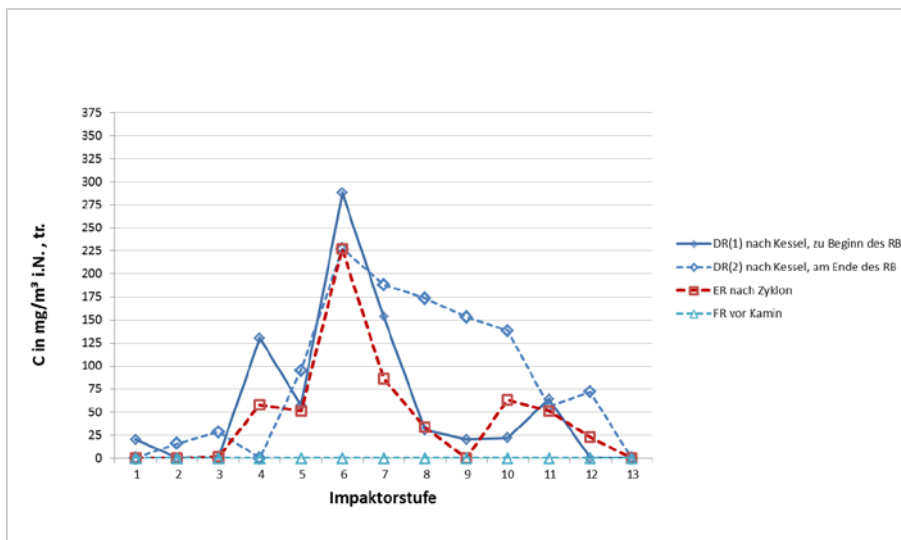


Abbildung 14: Vergleich der Staubkonzentrationen entlang des Rauchgaswegs im Müllteil mit Rußblasen nach Impaktorfraktionen

Zur Veranschaulichung der Werte vor Kamin sind diese in Abbildung 15 in abweichender Skalierung dargestellt. Hier sind die maximalen Werte bei Stufe 5-9 erneut zu sehen und die Glockenkurve ist hier deutlich ausgeprägt.

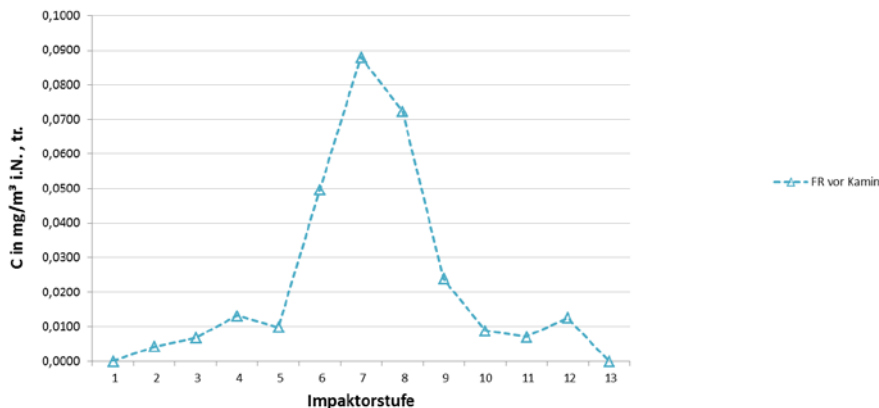


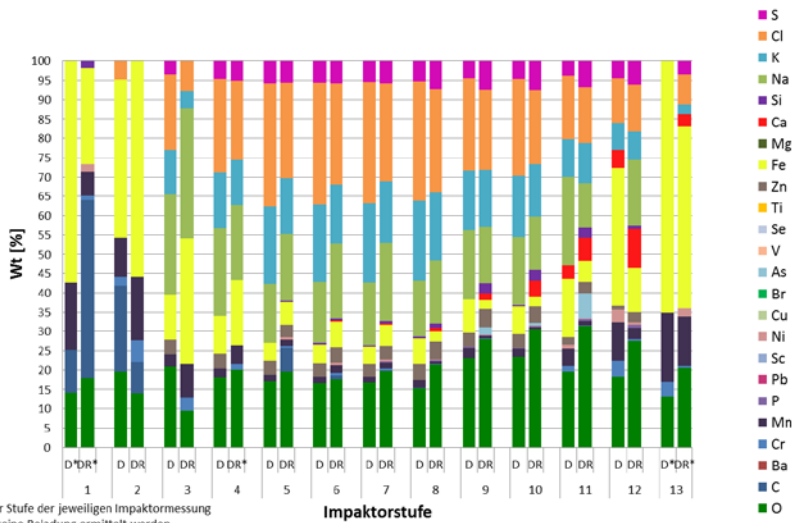
Abbildung 15: Staubkonzentrationen an der Messstelle FR vor Kamin im Müllteil mit Rußblasen nach Impaktorfraktionen

3.1.4 Vergleichende EDX-Analysen der Impaktormessungen Müllteil

Die einzelnen Stufen der oben gezeigten Impaktormessungen sind mittels EDX hinsichtlich der Elementarzusammensetzung analysiert worden. Grundsätzlich ist hierbei zu beachten, dass die ermittelten Fe-Werte nicht belastbar sind, da im EDX ein gemeinsamer Peak zwischen einer Al-Schale und einer Fe-Schale vorliegt und die einzelnen Stufen des Impaktors Aluminiumplatten als Träger nutzen. Einzelne Platten, bei denen kaum eine messbare Beladung festgestellt werden konnte sind zudem mit einem „*“ im Diagramm gekennzeichnet. Außerdem ist zu beachten, dass auf die Aluminiumplättchen ein dünner Fettfilm aufgetragen wird, um den Abpralleffekt bei der Probenahme zu verringern. Dieses Fett resultiert in hohen C-Werten im EDX, weshalb die Kohlenstoff-Werte im Folgenden nicht separat diskutiert werden.

In Abbildung 16 werden die Ergebnisse der EDX-Messungen der jeweiligen Impaktorstufe an der Messstelle D/DR für die Messungen mit und ohne Rußblasen verglichen. Dementsprechend sind in Abbildung 17 die Ergebnisse für die Messstelle E/ER und in Abbildung 18 für die Messstelle F/FR dargestellt.

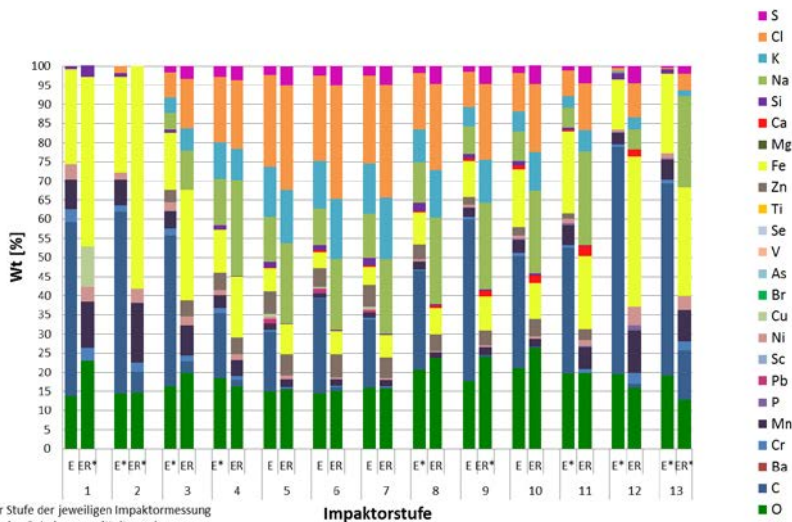
Die Ergebnisse der EDX-Analyse für die Messstelle nach Kessel und nach Zyklon (Abbildung 16 und Abbildung 17) weisen viele Ähnlichkeiten auf. Die Werte für Chlor, Natrium und Kalium, welche die Alkalisalze bilden, sind jeweils hoch. Der maximale Ausschlag ist im Bereich der Stufen 4-11 zu finden. Auf den kleinsten Stufen 1-2 (unter 0,06 µm) sind diese Elemente kaum noch enthalten. Tendenziell ist an der Messstelle nach Zyklon etwas weniger Chlor und Kalium enthalten.



* Auf der Stufe der jeweiligen Impaktormessung konnte keine Beladung ermittelt werden.

Abbildung 16: Elementübersicht nach Impaktorfraktionen im Müllteil an der Messstelle D/DR nach Kessel mit und ohne Rußblasen

Das Rußblasen hat an den beiden Messstellen nach Kessel und nach Zyklon einige geringfügige Auswirkungen auf die ermittelten EDX-Analysen. Bei der Messstelle nach Kessel sind die Werte für Kalzium während des Rußblasens in den Stufen 9 bis 12 gegenüber dem Regelbetrieb erhöht. Die Werte für Nickel sind während des Rußblasens nach Kessel und nach Zyklon etwas höher als im Regelbetrieb und befinden sich um unteren einstelligen Prozentbereich. Dies ist nach Kessel und nach Zyklon analog. Blei konnte während des Rußblasens nicht mehr detektiert werden; vor allem nach Zyklon wurde Blei im Regelbetrieb gefunden.

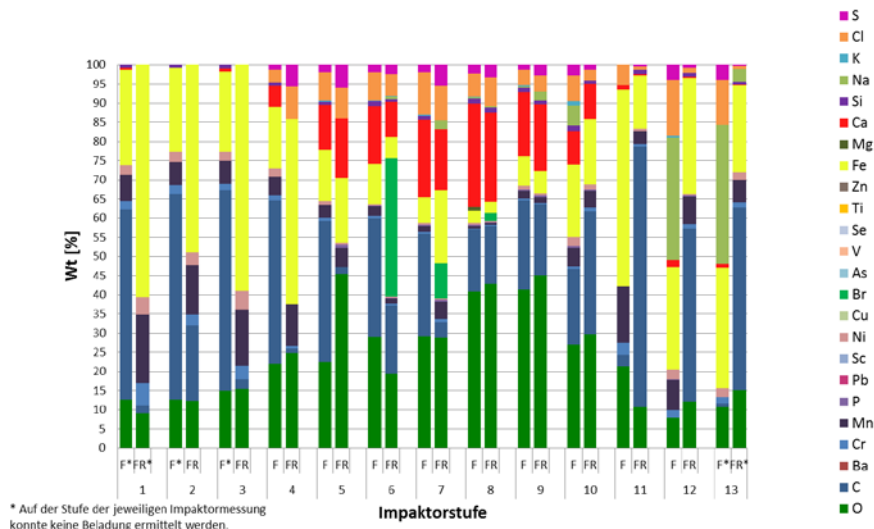


* Auf der Stufe der jeweiligen Impaktormessung konnte keine Beladung ermittelt werden.

Abbildung 17: Elementübersicht nach Impaktorfraktionen im Müllteil an der Messstelle E/ER nach Zyklon mit und ohne Rußblasen

Der Vergleich mit und ohne Rußblasen an der Messstelle vor Kamin ist in Abbildung 18 abgebildet. Es konnte analog den Gesamtstaubmessungen geringfügig Brom vor Kamin detektiert werden. Dies ist allerdings nur während des Rußblasens auf den Stufen 6-8 der Fall. Deutlich erkennbar ist das Vorhandensein von Kalzium bei den Stufen 4-10. Hier ist

allerdings kein eindeutiger Einfluss des Rußblasens erkennbar. Grundsätzlich ist hier noch die generell sehr geringe Beladung zu erwähnen, wodurch die detektierten Werte für Fe (wie beschrieben aufgrund der Überlagerung mit dem Aluminium-Peaks der Trägerplatten) und C (infolge der Fettschicht auf den Aluminiumplättchen) keine Interpretation ermöglichen.



* Auf der Stufe der jeweiligen Impaktormessung konnte keine Beladung ermittelt werden.

Abbildung 18: Elementübersicht nach Impaktorfraktionen im Müllteil an der Messstelle F/FR vor Kamin mit und ohne Rußblasen

3.1.5 Morphologische Betrachtung – Messstelle vor Kamin ohne Rußblasen

Mit den Aufnahmen des REM wurden die morphologischen Eigenschaften untersucht. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der untersuchten Proben im Müllteil an der Messstelle F vor Kamin. Dargestellt sind die Ergebnisse für einen Gesamtstaubfilter sowie 3 Stufen des Impaktors untersucht. Der zu erwartende Größenbereich der Partikel, klassifiziert über den aerodynamischen Durchmesser der betrachteten Impaktorstufen, erstreckt sich von ca. 190 nm bis 16,26 µm.

Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Proben im Müllteil an der Messstelle F

Probenbezeichnung	Art der Probe	Zu erwartender Größenbereich der Partikel (aerodynamischer Durchmesser) / [µm]
F015G	Gesamtstaubfilter	-
F233	Stufe 13 / Impaktor	ca. 16,26
F228	Stufe 8 / Impaktor	ca. 1,29
F224	Stufe 4 / Impaktor	ca. 0,19

Die Abbildung 19 zeigt REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen des Gesamtstaubfilters F015G an der Messstelle F vor Kamin.

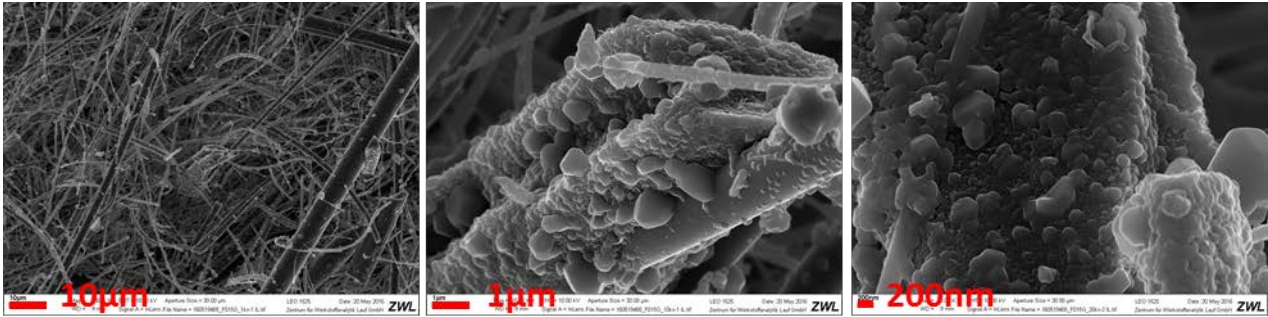


Abbildung 19: REM-Aufnahmen eines Gesamtstaubfilters (F015G) in unterschiedlichen Vergrößerungen an der Messstelle F vor Kamin

Die geringe Beladung des Filters an der Messstelle F vor Kamin ist auch deutlich in den REM-Aufnahmen erkennbar. So sind die Fasern des Quarzfaserfilters noch deutlich zu erkennen. An ihnen haften Partikel und Agglomerate in unterschiedlichen Größen an. Die einzelnen Partikel und Agglomerate weisen größtenteils weiche Kanten auf und es zeigen sich Strukturen, welche auf Versinterungen hindeuten.

In Abbildung 20 sind REM-Aufnahmen der 13. Stufe der Impaktormessung an der Messstelle F vor Kamin in unterschiedlichen Vergrößerungen zu sehen. Analog dazu sind in Abbildung 21 Bilder der 8. Stufe und in Abbildung 22 Fotografien der 4. Stufe zu sehen.

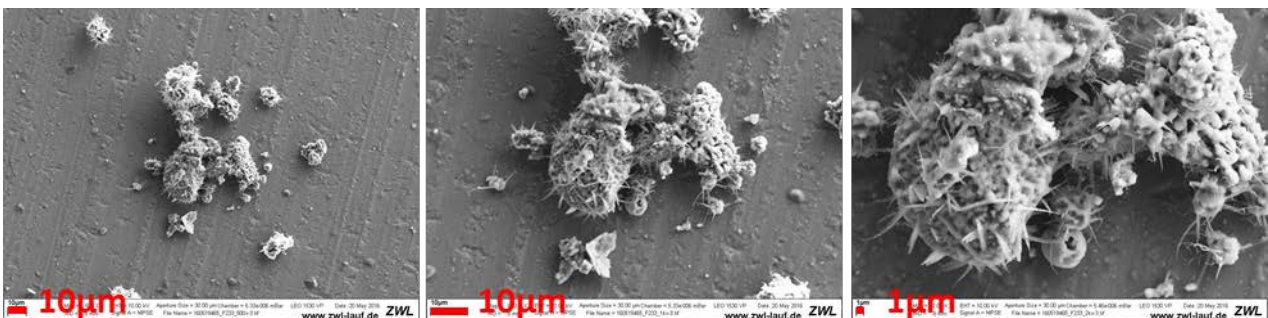


Abbildung 20: REM-Aufnahmen der 13. Stufe (F233) der Impaktormessung in unterschiedlichen Vergrößerungen an der Messstelle F vor Kamin

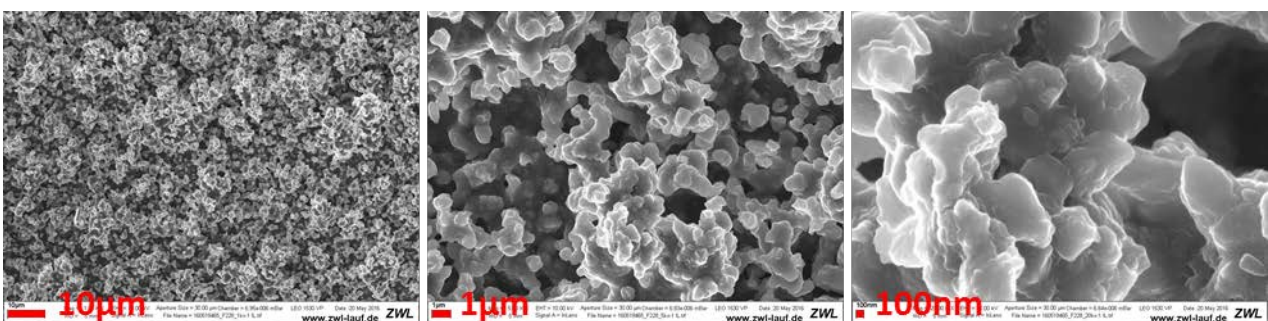


Abbildung 21: REM-Aufnahmen der 8. Stufe (F228) der Impaktormessung in unterschiedlichen Vergrößerungen an der Messstelle F vor Kamin

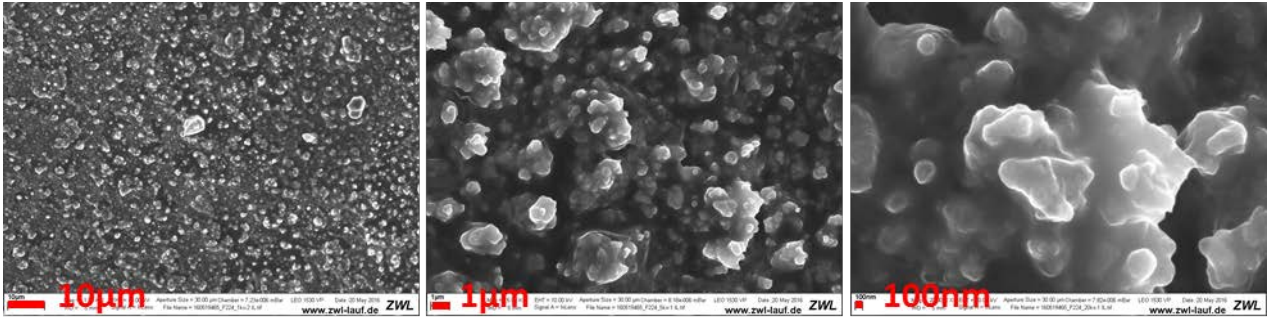


Abbildung 22: REM-Aufnahmen der 4. Stufe (F224) der Impaktormessung in unterschiedlichen Vergrößerungen an der Messstelle F vor Kamin

Auf den einzelnen Impaktorstufen sind Partikel und Agglomerate in verschiedenen Größen erkennbar. Die auf den Impaktorstufen gefundenen Partikel liegen in dem zu erwartenden Größenbereich der jeweiligen Stufe und belegen somit die Klassierung der Partikel mit dem eingesetzten Impaktionsverfahren.

In Abbildung 23 weißt die untersuchte Probe (Stufe 13) mitunter faserartige Strukturen im μm -Bereich auf. Bei allen Stufen zeigen sich Partikel bzw. Agglomerate mit größtenteils abgerundeten Kanten und runden Strukturen. Je kleiner die Partikel sind desto deutlicher ist dieser Effekt zu erkennen. Durch Erweichungen an der Partikeloberfläche kann es teilweise zum Einsetzen von Sintervorgängen kommen. Nanopartikel besitzen z.B. deutlich niedrigere Schmelzpunkte als mikro- oder makroskalige Materialien [Lang & Meyer-Plath, 2012]. Faserartige Strukturen in nm-Bereich wie sie z.B. charakteristisch für Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) wären, konnten nicht gefunden werden.

3.2 Kohleteil

3.2.1 Gesamtstaubmessungen und EDX-Analysen Kohleteil

Die Abbildung 23 gibt einen Überblick der Staubbelastungen an verschiedenen Stellen des Rauchgaswegs im Kohleteil. Die gravimetrischen Staubmessungen wurden mindestens dreifach bestimmt. Im Folgenden sind alle ermittelten Werte in einer logarithmischen Skala aufgetragen.

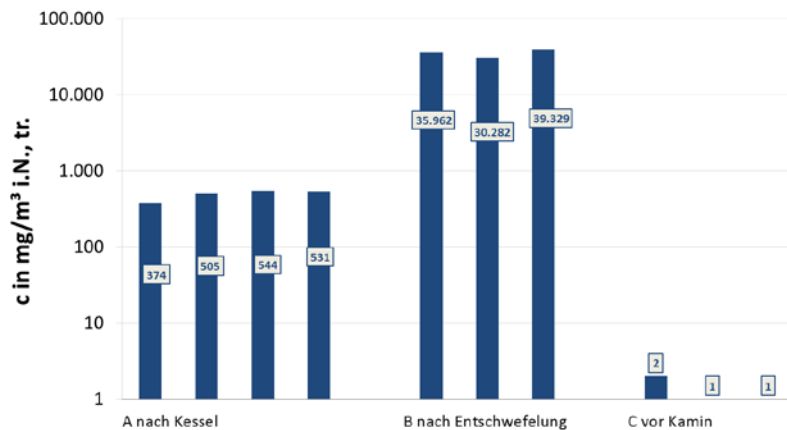


Abbildung 23: Staubbelastungen entlang des Rauchgaswegs im Kohleteil

Nach dem Kessel wird im Kohleteil des GKS Kalziumkarbonat für die Entschwefelung zugegeben. Diese Zugabe bedingt eine Erhöhung der Staubbelastung im Rauchgas von 374-531 mg/m³ i.N.,tr. („A nach Kessel“) um zwei Größenordnungen auf ca. 30.000-39.500 mg/m³ i.N.,tr. an der Messstelle B. Durch die nachgeschaltete Rauchgasreinigung wird die Staubgehalt im Abgas deutlich auf Werte von ca. 1,0-2,0 mg/m³ i.N.,tr. reduziert („C vor Kamin“) und liegt in der gleichen Größenordnung wie beim Müllteil.

Abbildung 24 gibt eine Übersicht der Elemente im Gesamtstaub für den Kohleteil des GKS Schweinfurt an den Messpunkten A, B und C. Dominierende Elemente an der Messstelle A nach Kessel sind O, Fe, Ca, Si, Na, S, Al. Die Zugabe des Kalziumhydroxids bedingt nicht nur eine Erhöhung der Gesamtstaubbelastung, sondern spiegelt sich auch in den EDX-Analysen an der Messstelle B wider. So sind die Werte für Ca und S deutlich erhöht und belegen die Umsetzung des gasförmigen Schwefeldioxids aus dem Abgas zu Kalziumsulfid bzw. Kalziumsulfat. Die Verteilung der Elemente vor Kamin weicht von den beiden anderen Messstellen ab und ist beeinflusst von der Hintergrundkonzentration an Silizium im Glasfaserfilter. Es ist zudem kein Kohlenstoff detektiert worden, was auf eine vollständige Verbrennung schließen lässt.

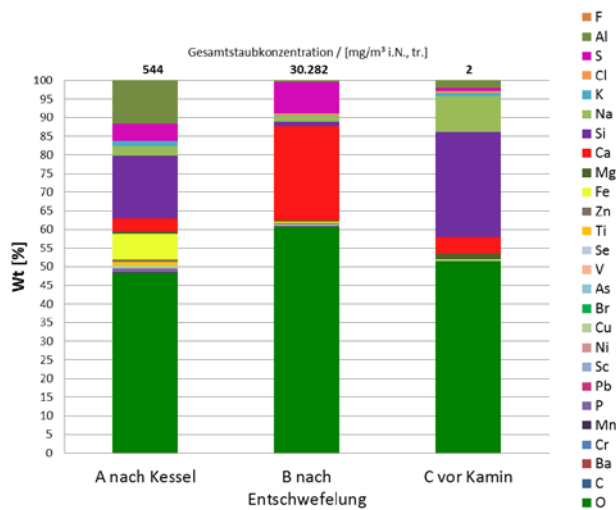


Abbildung 24: Elementübersicht des Gesamtstaubs entlang des Rauchgaswegs im Kohleteil

3.2.2 Impaktormessungen Kohleteil

Abbildung 25 zeigt die Verteilung des Staubes entlang des Rauchgaswegs an den Messstellen A, B und C im Kohleteil.

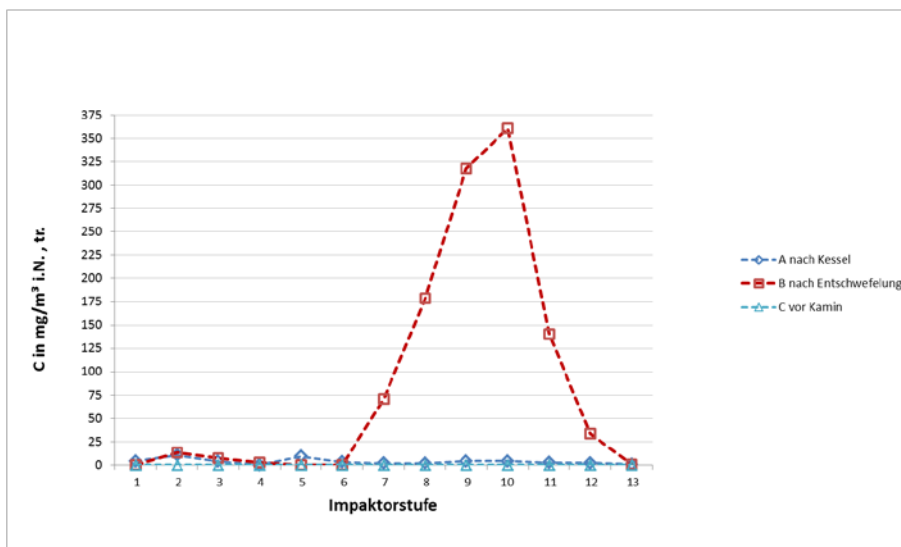


Abbildung 25: Vergleich der Staubkonzentrationen entlang des Rauchgaswegs im Kohleteil nach Impaktorfraktionen

Für die Messstelle B nach Entschwefelung ist ein typischer Verlauf mit einer Glockenkurve bei einer Partikelgröße im Bereich von 0,6 µm bis 6,6 µm sichtbar. Für die Messstellen A und C sind diese charakteristischen Verteilungen der Partikel nicht in dieser Form erkennbar. Im Laufe dieses Jahres soll eine weitere Messkampagne durchgeführt werden, bei der die bisherigen Messungen im Kohleteil des GKS Schweinfurt verifiziert und der Einfluss der Entschwefelung detailliert untersucht werden soll.

3.2.3 Vergleichende EDX-Analysen der Impaktormessungen Kohleteil

Die im Kapitel 3.1.4 eingangs dargelegten grundsätzlichen Einschränkungen sind auch bei der nachfolgenden Auswertung zu beachten. Abbildung 26 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der EDX-Analysen an den Messstellen A, B und C für die einzelnen Impaktorstufen.

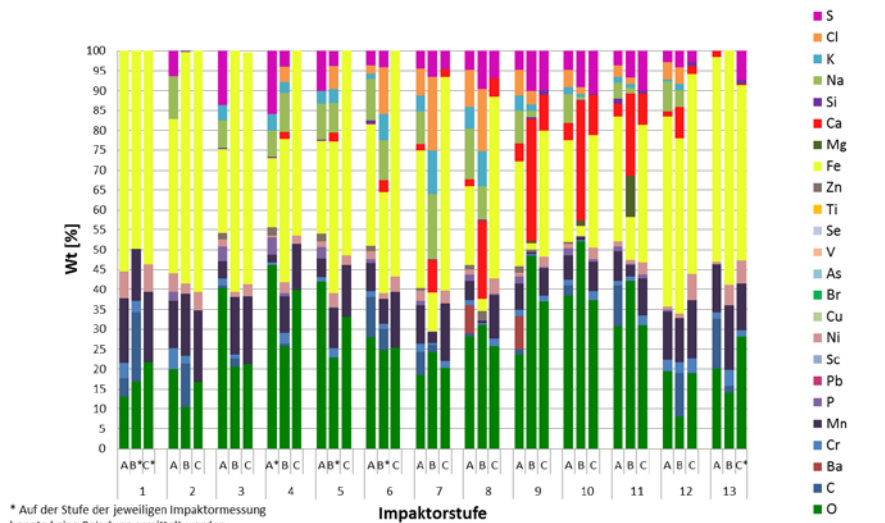


Abbildung 26: Elementübersicht nach Impaktorfraktionen im Kohleteil

Die einzelnen Messstellen weisen zum Teil deutliche Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung auf. An der Messstelle A konnten bei allen Stufen deutlich sichtbare Gehalte an Mn, Cr und Ni nachgewiesen werden. Weiterhin konnten noch die Elemente Ba (Stufe 8 und 9), Zn (Stufe 3-9) sowie P (Stufe 2-11) detektiert werden. Die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Erhöhung von Ca und S an der Messstelle B kann auch bei den Impaktormessungen nachvollzogen werden. Insbesondere die Stufen 7-12 weisen einen deutlichen Anstieg auf.

3.2.4 Morphologische Betrachtung – Messstelle vor Kamin

Mit den Aufnahmen des REM wurden ebenfalls die Stäube aus dem Kohleteil hinsichtlich der morphologischen Eigenschaften untersucht. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der untersuchten Proben im Müllteil an der Messstelle C vor Kamin. Es wurden ein Gesamtstaubfilter sowie drei Stufen des Impaktors untersucht. Der zu erwartende Größenbereich der Partikel, klassifiziert über den aerodynamischen Durchmesser, erstreckt sich von ca. 190 nm bis 16,26 µm.

Tabelle 2: Übersicht der untersuchten Proben im Kohleteil an der Messstelle C

Probenbezeichnung	Art der Probe	Zu erwartender Größenbereich der Partikel (aerodynamischer Durchmesser) / [µm]
C010G	Gesamtstaubfilter	-
C173	Stufe 13 / Impaktor	Ca. 16,26
C168	Stufe 8 / Impaktor	Ca. 1,29
C164	Stufe 4 / Impaktor	Ca. 0,19

Abbildung 27 zeigt eine REM-Aufnahme in unterschiedlichen Vergrößerungen des Gesamtstaubfilters C010G an der Messstelle C vor Kamin. In Abbildung 28 sind Aufnahmen der 13. Stufe der Impaktormessung an der Messstelle C vor Kamin in unterschiedlichen Vergrößerungen zu sehen. Analog dazu sind in Abbildung 29 Bilder der 8. Stufe und in Abbildung 30 Aufnahmen der 4. Stufe zu sehen.

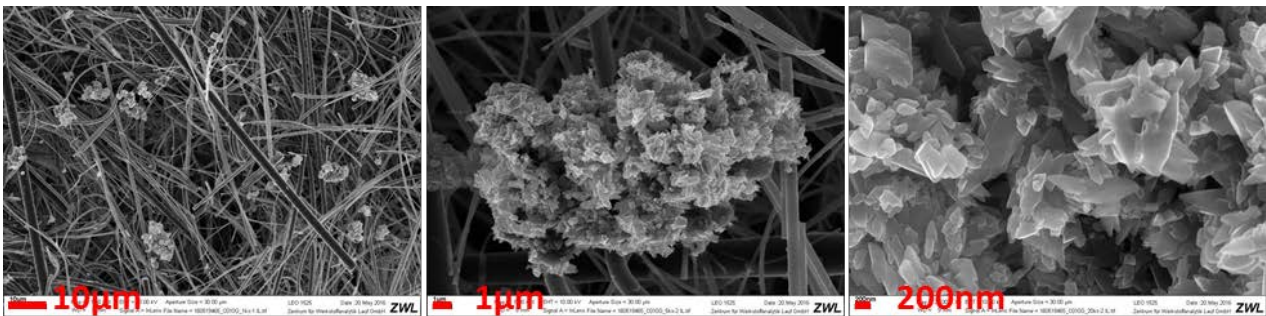


Abbildung 27: REM-Aufnahmen eines Gesamtstaubfilters (C010G) in unterschiedlichen Vergrößerungen an der Messstelle C vor Kamin

Aufgrund der geringen Beladung an der Messstelle C vor Kamin, sind auf den REM-Aufnahmen des Gesamtstaubfilters die einzelnen Fasern des Filtermaterials zu sehen. An ihnen haften ein bis mehrere µm große Partikel. Bei detaillierter Betrachtung der Partikel wird deutlich, dass es sich vermutlich um Agglomerate mit z.T. runden als auch scharfkantigen Strukturen handelt.

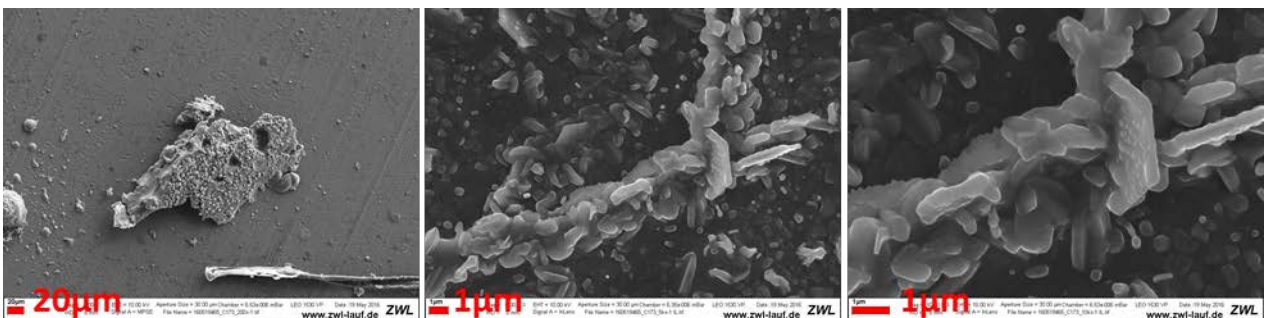


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der 13. Stufe (C173) der Impaktormessung in unterschiedlichen Vergrößerungen an der Messstelle C vor Kamin

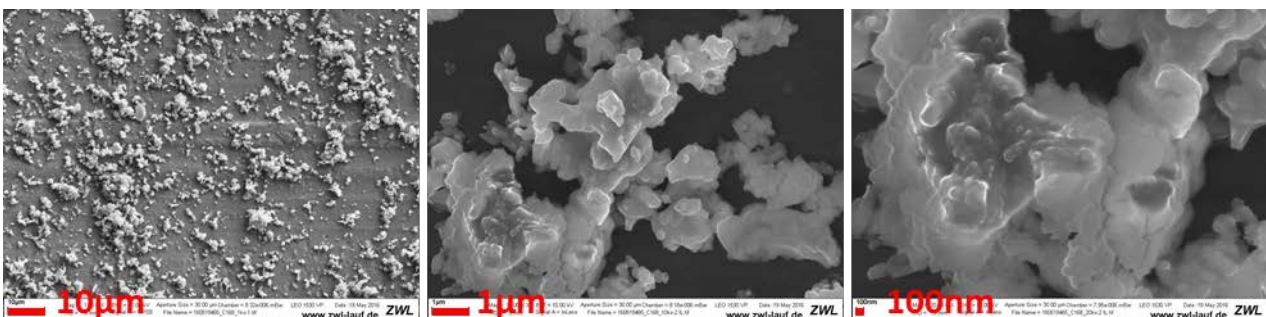


Abbildung 29: REM-Aufnahmen der 8. Stufe (C168) der Impaktormessung in unterschiedlichen Vergrößerungen an der Messstelle C vor Kamin

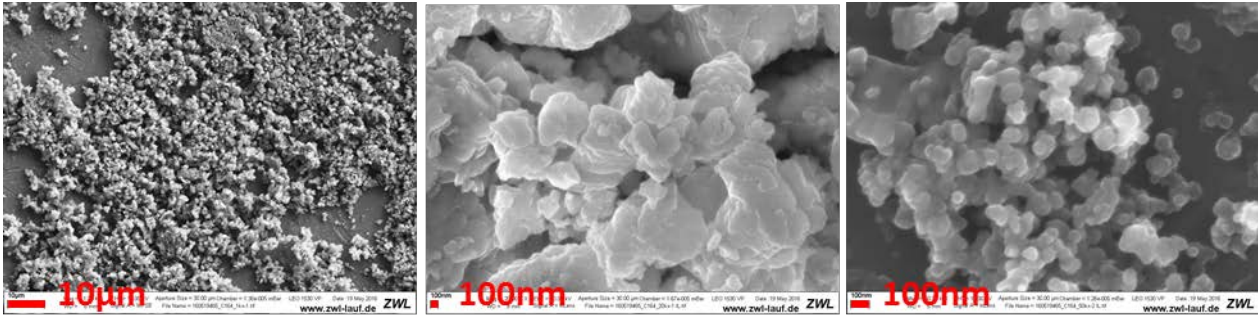


Abbildung 30: REM-Aufnahmen der 4. Stufe (C164) der Impaktormessung in unterschiedlichen Vergrößerungen an der Messstelle C vor Kamin

Die Partikel und Agglomerate auf den einzelnen Impaktorstufen sind unterschiedlich groß, liegen aber in dem zu erwartenden Größenbereich der jeweiligen Stufe. Eine erfolgreiche Klassierung der Partikel mit den eingesetzten Niederdruckkaskadenimpaktoren ist auch bei den Untersuchungen im Kohleteil erfolgt.

Über alle Stufen hinweg zeigen sich Partikel bzw. Agglomerate sowohl mit abgerundeten Kanten und runden Strukturen als auch scharfkantige Strukturen. Kleinere Partikel weisen tendenziell vermehrt runde Strukturen auf. Die Ursache dürften in den differierenden Eigenschaften von Nanopartikeln begründet sein, die bereits in Kapitel 3.1.5 beschrieben wurden. Faserartige Strukturen in nm-Bereich wie sie z.B. charakteristisch für Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) wären, konnten nicht gefunden werden.

4 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an den Linien am GKS Schweinfurt haben einen detaillierten Einblick in das Verhalten und die Charakteristik der Stäube entlang des Rauchgasstrangs ermöglicht.

Für den Müllteil, welcher exemplarisch in einer Linie an den drei Messstellen nach Kessel, nach Zyklon und vor Kamin untersucht wurde, sind im Folgenden die Ergebnisse für die gravimetrische Staubmessung, die Impaktormessung, die EDX-Analyse und die morphologische Betrachtung anhand von REM-Analysen zusammengefasst.

Nach dem Kessel sind im Rauchgas Staubbeladungen von ca. 2.300 mg/m^3 i.N.,tr. zu finden, welche im Zyklon auf $1.500\text{-}2.000 \text{ mg/m}^3$ i.N.,tr. reduziert werden. Die EDX-Analysen haben ergeben, dass der Zyklon jedoch keinen nachweisbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der Stäube hat. Die Zusammensetzung ist dabei von hohen Anteilen an Kalium, Natrium und Chlor sowie Schwefel geprägt. Diese Elemente sind auf den Stufen 3-12 zu finden. Unter $0,06 \mu\text{m}$ wiederum sind sie kaum detektiert worden. Ein Maximum ist im Bereich $0,26\text{-}2,4 \mu\text{m}$ zu erkennen. Zudem sind einige metallische Elemente detektiert worden; Blei und Zink haben dabei die höchsten Anteile gemäß EDX-Analyse. Weitere Metalle wie Kupfer, Nickel oder Titan wurden nur in geringem Maß detektiert und liefern laut EDX-Analyse keinen wesentlichen quantitativen Beitrag.

Die Impaktormessungen haben eine typische Verteilung der Partikel mit einem Maximum der impaktierten Staubmenge im Bereich von $0,5\text{-}1,5 \mu\text{m}$ ergeben. Diese sogenannte Glockenkurve ist typisch für Partikel und Stäube aus Verbrennungsprozessen und konnte an allen Messstellen bestätigt werden. [Börner et al., 2016]

Über die weiteren Rauchgasreinigungsschritte erfolgt eine sehr effektive Reduzierung der Partikelkonzentration. Vor Kamin ist eine Staubbeladung von $1\text{-}2 \text{ mg/m}^3$ i.N.,tr. ermittelt worden. Dabei sind neben Sauerstoff aus den Oxiden und Kalzium (vorwiegend bei den Stufen 4-10) noch Alkalisalze zu finden, welche im Wesentlichen aus Natriumchlorid bestehen. Kohlenstoff konnte hingegen nicht detektiert werden, was auf eine vollständige Verbrennung schließen lässt.

Die Auswirkung des Rußblasens, welches zur Abreinigung der Kesseloberflächen regelmäßig durchgeführt wird, wurde ebenfalls mit vergleichenden Messungen untersucht. Dabei konnte ein extremer Anstieg des Staubgehalts direkt nach Kessel festgestellt werden. Gegen Ende des Rußblaszykluses ist die Staubkonzentration im Rauchgas auf ca. 14.000 mg/m^3 i.N.,tr. gestiegen. Nach Zyklon wurde jedoch bereits ein Staubgehalt leicht unter dem Niveau des Regelbetriebes festgestellt, da die relativ großen, durch das Rußblasen erzeugten Partikel im Zyklon gut abgeschieden werden konnten. Am Ende des Rauchgasstrangs konnten keine Änderungen der Staubbeladung ermittelt werden. Bei den Impaktormessungen konnte eine veränderte Verteilung der Partikelgrößen nach Kessel ermittelt werden. Die Glockenkurve wurde flacher und es sind mehr Partikel im größeren Bereich bis ca. $4 \mu\text{m}$ zu finden.

Bei der Elementarzusammensetzung konnten leichte Veränderungen in der EDX-Analyse beobachtet werden. Einzelne Elemente, wie Nickel und Kalzium, haben an den Messstellen nach Kessel und nach Zyklon während des Rußblasens einen etwas höheren Anteil als im Regelbetrieb. Vor Kamin sind während des Rußblasens kaum Änderungen ersichtlich. Einzig das Element Brom wurde in den Stufen 6-8 während des Rußblasvorganges detektiert.

Hinsichtlich der morphologischen Eigenschaften wurden mit dem REM einzelne Proben der gravimetrisch erfassten und impaktierten Partikel im Müllteil an der Messstelle vor Kamin näher untersucht. An den Fasern der Gesamtstaubfilter haften Partikel und Agglomerate in unterschiedlichen Größen an. Diese weißen größtenteils weiche Kanten auf und es zeigen sich Strukturen, welche auf Versinterungen hindeuten. Eine erfolgreiche Klassierung mit der Impaktormessung wurde erreicht, da die Größe der Partikel auf den einzelnen Stufen in dem jeweils zu erwartenden Größenbereich liegt. Es waren bei zunehmend kleineren Partikeln vermehrt weiche Strukturen mit gerundeten Kanten zu erkennen, was auf sinterähnliche Vorgänge schließen lässt. Faserartige Strukturen in nm-Bereich wie sie z.B. charakteristisch für Kohlenstoffnanoröhrchen wären, konnten nicht gefunden werden.

Die Untersuchungen am Kohleteil mit Gesamtstaubmessung, Impaktormessung sowie REM- und EDX-Analyse sind im Folgenden zusammengefasst. Der enorme Einfluss der Entschwefelung mit Kalkmilch ist deutlich zu erkennen. Die Staubwerte sind im Vergleich zur Messstelle nach Kessel um Faktor 100 höher. Das EDX der Gesamtstaubproben zeigt erwartungsgemäß eine signifikante Erhöhung des Kalzium-Anteils. Bei den EDX-Untersuchungen der Impaktorstufen konnte der Kalzium-Peak auf Stufe 7-12 bestätigt werden.

Die Kohlestäube enthalten nach Kessel gemäß Analyse einige Metalle und Erdalkalimetalle (Cr, Ni, Mn, Ba, Zn) sowie Phosphor in nennenswertem Anteil. Ni, Mn, Cr und P können auch an der Messstelle vor Kamin bei den Impaktormessungen auf vielen der Stufen noch detektiert werden. Kohlenstoff konnte hingegen nicht detektiert werden, was auf eine vollständige Verbrennung schließen lässt. Dabei ist jedoch die absolute Staubkonzentration von maximal 2 mg/m^3 i.N.,tr. in Relation zu sehen.

Die Impaktormessungen haben zudem eine typische Verteilung der Partikel, insbesondere bei der Messstelle nach Entschwefelung, gezeigt. Die Glockenkurve im Bereich $0,6 \mu\text{m}$ bis $6,6 \mu\text{m}$ (Stufe 7-12) hat ein Maximum bei Stufe 9 und 10.

Die Morphologischen Untersuchungen beim Kohleteil haben ergeben, dass bei der Gesamtstaubprobe verschiedene Partikelgrößen vom nanoskalären Bereich bis hin zu mehreren μm Durchmesser erfasst wurden. Bei den einzelnen Stufen der impaktierten Proben konnte eine Tendenz zur Agglomeration festgestellt werden. Zudem waren auch hier bei zunehmend kleineren Partikeln vermehrt weichere Strukturen mit gerundeten Kanten zu sehen, was auf sinterähnliche Vorgänge schließen lässt. Eine erfolgreiche Klassierung mit der Impaktormessung wurde auch hier erreicht, da die Größe der Partikel auf den einzelnen Stufen in dem jeweils zu erwartenden Größenbereich liegt. Carbon Tubes im Nanobereich hingegen wurden bei den untersuchten Proben nicht gefunden.

Der Kohleteil im GKS soll voraussichtlich im Herbst 2016 nochmals untersucht werden und vor allem der Einfluss der Entschwefelung detailliert betrachtet werden.

5 Quellen

- [Börner et al., 2016] Börner, R.; Meiller, M.; Oischinger, J.; Daschner, R.: Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen; Umweltbundesamt – Texte 37/2016. Dessau-Roßlau: UBA, 2016.
- [Dekati, 2010] Dekati Ltd.: DLPI USER MANUAL ver. 3.62; DLPI - Dekati® Low Pressure. Impactor. Tampere (Finland): Dekati Ltd., 2010.
- [Lang & Meyer-Plath, 2012] Lang, J. & Meyer-Plath, A.: Charakterisierung von nanoskaligen Eigenschaften chemischer Stoffe als Grundlage für die Regulierung der Verordnung (EG) Nr. 1997/2006 (REACH). Dortmund/Berlin/Dresden: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2012.
- [Kuhlbusch & Nickel, 2010] Kuhlbusch, T. & Nickel, C.: Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus; Umweltbundesamt – Texte 52/2010. Dessau-Roßlau: UBA, 2010.
- [VDI 2066-1] VDI Verein Deutscher Ingenieure: VDI 2066 Blatt 1; Messen von Partikeln - Staubmessungen in strömenden Gasen - Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung. Berlin: Beuth Verlag GmbH, November 2006.
- [Warnecke et al., 2009] Warnecke, R.; Müller, V. & Nordsieck, H.: Innovative demonstrations for the next generation of biomass and waste combustion plants for energy recovery and renewable electricity production; NextGenBioWaste; D 2.6.27 Particle measurements in flue gas cleaning (GKS). Schweinfurt: NextGenBioWaste Consortium, 2009.