

Analyse von verschiedenen Brennstoffen mit der RFA

Anwendertreffen XRF 2022

Janina Schlag

Material Development Laboratory

Public

21.09.2022



- Akkreditiert nach DIN EN ISO 17025:2018
 - Härteprüfungen
 - OES von Stahl- und Eisenwerkstoffen
 - Diverse Untersuchungen von festen Brennstoffen
- Hauptkompetenzen
 - Werkstoffkunde
 - Schadensanalyse
 - Chemische Analyse



Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH

Bellehene gemäß § 8 Absatz 1 AkkStelleG i.V.m. § 1 Absatz 1 AkkStelleGBV
Unterzeichnerin der Multilateralen Abkommen
von EA, ILAC und IAF zur gegenseitigen Anerkennung

Akkreditierung



Die Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH bestätigt hiermit, dass das Prüflaboratorium

Mitsubishi Power Europe GmbH
Material Development Laboratory
Schifferstraße 80, 47059 Duisburg

die Kompetenz nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 besitzt, Prüfungen in folgenden Bereichen durchzuführen:

mechanische Werkstoffprüfung (Härteprüfungen);
physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen von festen Brennstoffen;
ausgewählte physikalisch-chemische Untersuchungen von metallischen Werkstoffen
(Stahl- und Eisenwerkstoffe)

Die Akkreditierungsurkunde gilt nur in Verbindung mit dem Bescheid vom 18.02.2022 mit der Akkreditierungsnummer D-PL-19902-01. Sie besteht aus diesem Deckblatt, der Rückseite des Deckblatts und der folgenden Anlage mit insgesamt 6 Seiten.

Registrierungsnummer der Urkunde: **D-PL-19902-01-00**

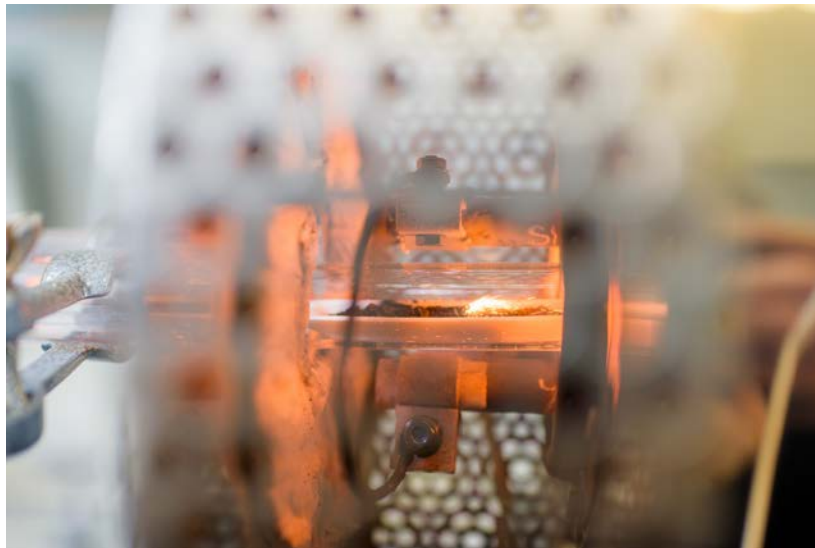
Frankfurt am Main, 18.02.2022

Im Auftrag Dipl.-Ing. (FH) Ralf Egner
Abteilungsleiter

Die Urkunde samt Urkundenanlage gibt den Stand zum Zeitpunkt des Ausstellungsdatums wieder. Der jeweils aktuelle Stand des Geltungsbereiches der Akkreditierung ist der Datenbank akkreditierter Stellen der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) zu entnehmen. <https://www.dakks.de/content/datenbank-akkreditierter-stellen>

Siehe Hinweise auf der Rückseite

- Ziel der Charakterisierung der Brennstoffe
 - Auslegung der Anlagen
 - Erkennung von potentiellen Problemfaktoren
 - Ursachenanalyse bei bereits aufgetretenen Problemen
- Methoden zur Charakterisierung der Brennstoffe
 - Physikalische Eigenschaften (Korngröße, Mahlbarkeit, Verschleißverhalten, ...)
 - Physikalisch-chemische Eigenschaften (Immediatanalyse, Elementaranalyse, chemische Analyse der Asche, Ascheschmelz-Verhalten, ...)



- Brennstoffuntersuchungen:
 - Am lufttrockenen Brennstoff:
 - Mahlbarkeit (HGI)
 - Verschleiß
 - Korngrößenverteilung
 - Immediatanalyse
(Wasser, Asche, Flüchtige Bestandteile)
 - CHN-Gehalt
 - Chlor- und Schwefel-Gehalt
 - Heizwert
 - An der Brennstoffasche:
 - Hauptbestandteile der Asche (RFA)
 - Ascheschmelz-Verhalten
 - Weißgrad

- Verschiedene Brennstoffarten:
 - Kohle
 - Biogene Festbrennstoffe
 - Sekundärbrennstoffe



- Fossile Brennstoffe¹
 - Aus Pflanzen auf sehr nassem, absinkenden Boden
 - Absterbendes Material schnell von Wasser bedeckt
 - Vom Luftsauerstoff abgeschlossen
 - Inkohlung

- Braunkohle¹
 - „junge“ Kohle
 - Liegt nicht sehr tief unter der Oberfläche
 - Abbau oft im Tagebau
 - Hoher Sauerstoffgehalt, hoher Wassergehalt
 - Relativ homogen, Holz/Steine möglich
 - Hauptelemente der Asche: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO

- Steinkohle¹
 - „alte“ Kohle
 - Liegt tief unter der Oberfläche
 - Abbau unter Tage
 - Geringerer Sauerstoff- und Wassergehalt
 - Relativ homogen, Steine möglich
 - Hauptelemente der Asche: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO



1: J. Zekowski, Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung, 2004, Essen

- Holzpellets
 - Aus Sägenebenprodukten/Spänen
 - In Pelletform gepresst, ggf. mit zusätzlichem Bindemittel
 - Eher geringer Wassergehalt
 - Relativ homogen
 - Hauptelemente der Asche: sehr variabel, häufig höherer K_2O - Gehalt, niedriger Al_2O_3 -Gehalt als Kohle

- Andere:
 - Holz
 - Grünschnitt
 - Obst
 - Gemüse
 - „Behandelte“ Holzpellets



■ „klassischer Müll“

- Sehr inhomogen
- Schwierig zu zerkleinern
- Häufig Metallreste enthalten
- Aschezusammensetzung sehr variabel



■ Klärschlamm

- Relativ homogen
- Handhabung ähnlich wie Biobrennstoffe



■ Gärreste

- Relativ homogen
- Handhabung ähnlich wie Biobrennstoffe

- Vorbereitung der allgemeinen Analysenproben

- Trocknung:

- Falls erforderlich entsprechend den jeweiligen Normen in Trockenschränken (ggf. in Stickstoffatmosphäre)

- Zerkleinerung

- Kohle: Scheibenmühle + Scheibenschwingmühle <0,2mm
 - Biogene Festbrennstoffe: Schneidmühle + Scheibenschwingmühle <0,2mm
 - Sekundärbrennstoffe: Schneidmühle <1mm / Scheibenmühle + Scheibenschwingmühle <0,2mm



■ Kohlen:

- 10 Stunden bei 815°C
- Sieben (63µm) und Mörsern
- 1 Stunde bei 815°C



■ Biogene Festbrennstoffe:

- 10 Stunden bei 550°C
- Sieben (63µm) und Mörsern
- 1 Stunde bei 550°C



■ Sekundärbrennstoffe:

- 10 Stunden bei 550°C
- Sieben (63µm) und Mörsern
- 1 Stunde bei 550°C



■ Kohlen:

- 10 Stunden bei 815°C
- Sieben (63µm) und Mörsern
- 1 Stunde bei 815°C



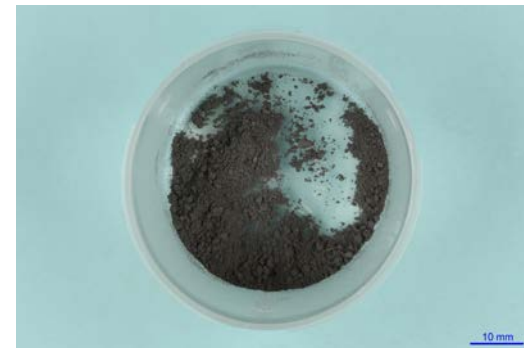
■ Biogene Festbrennstoffe:

- 10 Stunden bei 550°C
- Sieben (63µm) und Mörsern
- 1 Stunde bei 550°C
- Geringer Aschegehalt → große Mengen nötig



■ Sekundärbrennstoffe:

- 10 Stunden bei 550°C
- Sieben (63µm) und Mörsern
- 1 Stunde bei 550°C



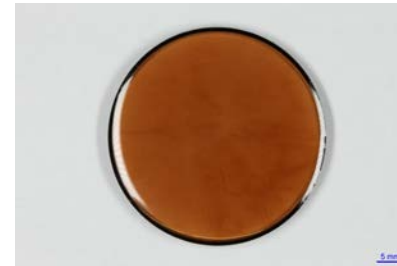
■ Kohlen:

- 1000°C
- 1g Probe, 10g Spectromelt A12
- Zugabe von Ammoniumiodid



■ Biogene Festbrennstoffe:

- 1000°C
- 1g Probe, 10g Spectromelt A12
- Zugabe von Ammoniumiodid

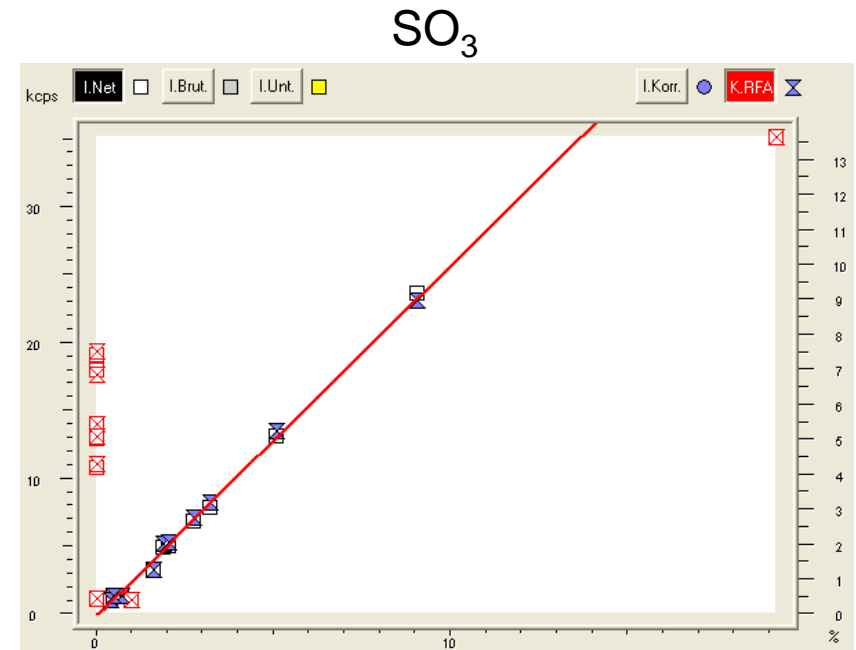


■ Sekundärbrennstoffe:

- Häufig Metalle enthalten
- Messung als Pulver



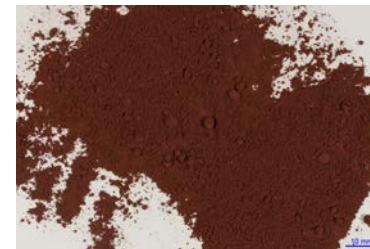
- 18 Kalibrierproben
- Zertifiziertes Kohle- und Aschereferenzmaterial
- Kalibriert für die für Kohle übliche Bereiche
 - Hauptbestandteile:
 - SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und CaO
 - Bis in den hohen 2-stelligen Prozentbereich
 - Nebenbestandteile:
 - restliche Elemente
 - kalibriert bis ca. 5%
 - Angabe in Oxidform
- Barium zusätzlich kalibriert
 - Probleme in der Vergangenheit mit Titan in Ringversuchen
 - Linienüberlagerung bei hohen Bariumgehalten mit Titan zwar unwahrscheinlich, aber möglich
 - RV nach Kalibrierung mit Barium für Titan bestanden



Ergebnisse der RFA-Messung der Aschen

	Steinkohle	Holzpellets	Sekundärbrennstoff
SiO ₂ [%]	44,2	25,0	18,1
Al ₂ O ₃ [%]	33,2	2,4	11,6
TiO ₂ [%]	1,7	0,9	6,6
Fe ₂ O ₃ [%]	4,1	2,1	3,8
CaO [%]	9,3	30,2	45,6
MgO [%]	1,9	4,4	4,0
Na ₂ O [%]	0,6	1,1	0,2
K ₂ O [%]	0,7	10,0	0,5
SO ₃ [%]	3,4	2,1	3,7
P ₂ O ₅ [%]	0,8	2,4	2,6

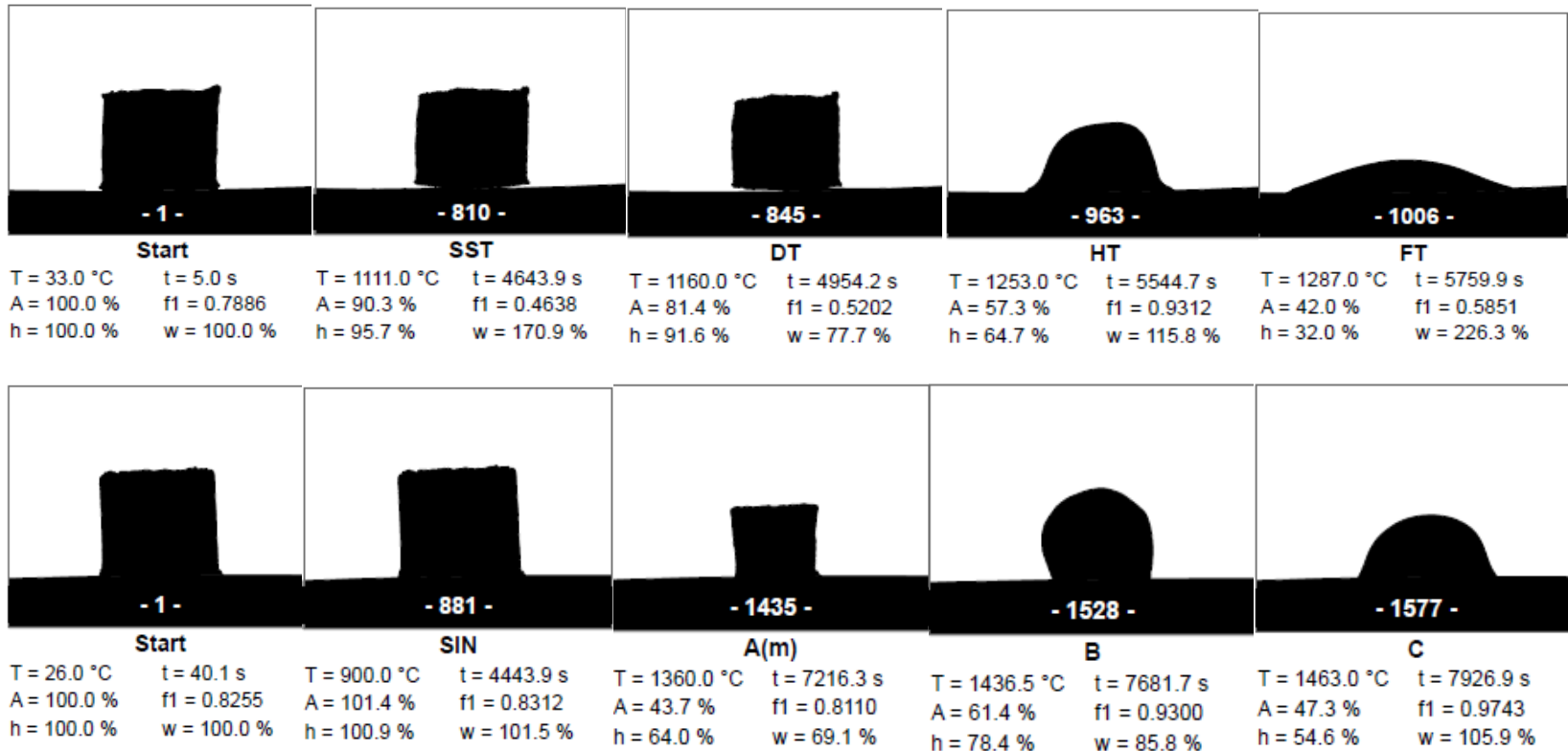
- Verschleiß
 - Abhängig von²:
 - Physikalische Eigenschaften Brennstoff (Feuchte, Aschegehalt und Zusammensetzung der Asche)
 - Mechanische Eigenschaften der Zerkleinerungseinheit
 - Interessant vor allem SiO₂- und Al₂O₃-Gehalt
- Weißgrad
 - Dunkle Aschen: Eisenverbindungen
 - Helle Aschen: TiO₂



2: ISO 12900: Hard Coal: Determination of abrasiveness, 2015, International Organization for Standardization Vernier (Schweiz)

■ Ascheschmelz-Verhalten

- Entstehung von Verschmutzungen und Verschlackungen abhängig von ASV¹
- Einzelne Oxide haben hohe Schmelzpunkte (z.B. SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO >1500°C)¹
- Schmelztemperaturen sinken in Mischungen mit anderen Komponenten (besonders „gefährlich“: Na, K)¹



1: J. Zelkowski, Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung, 2004, Essen

- Untersuchung von verschiedenen Brennstoffaschen
 - Probenvorbereitung wird brennstoffspezifisch durchgeführt
 - Messung quantitativ (Kohle) oder halbquantitativ (Bio- und Sekundärbrennstoffe)
 - Unterschiedliche Brennstoffe haben jeweils charakteristische Aschezusammensetzungen
 - Kohle: SiO_2 -, Al_2O_3 -haltig
 - Biogene Festbrennstoffe: hoher K_2O -Gehalt
 - Sekundärbrennstoffe: sehr variable Zusammensetzung

- Einfluss der Zusammensetzung der Asche auf:
 - Verschleiß
 - Weißgrad
 - Ascheschmelz-Verhalten
 - Korrosionsverhalten
 - ...



Einfache Analyse, großer Nutzen



**MITSUBISHI
POWER**

MOVE THE WORLD FORWARD

**MITSUBISHI
HEAVY
INDUSTRIES
GROUP**