

Aske- og belægningsdannelse i kedler - metoder til karakterisering

Dette er den anden artikel i en trilogi, der beskriver mulige problemer relateret til aske- og belægningsdannelse i anlæg til termisk omsætning af brændsler. Her fokuseres på forskellige metoder til karakterisering af aske

Af Flemming J. Frandsen, Institut for Kemiteknik, DTU, ff@kt.dtu.dk

Hvis man ønsker at undersøge belægningsdannelse og/eller korrosion i et anlæg til termisk omsætning af brændsler, kan det gøres ved enten:

- 1) at fjerne modne belægninger fra det pågældende anlæg og/eller
- 2) at indsætte kølede sonder i anlægget på de steder, hvor man ønsker at diagnosticere et problem.

Modne belægninger

Ved en moden belægning forstås en belægning, som er dannet ved kondensation af gasser og afsætning af askepartikler - ofte

igennem adskillige hundrede eller tusinde timers drift - et sted inde i kedlen. Denne type belægning er altså »den ægte vare«, som kan give én et indblik i belægningens kemi og struktur.

Rørsondebelægninger

For at studere de første trin i opbygningen af en belægning, f.eks. i et fyrrum eller en røggaskanal, indsættes ofte rørsonder kølet med damp/vand eller bare damp. Temperaturen kan kontrolleres på overfladen af disse rørsonder, ligesom man ved at vælge forskellige materialer og forskellige eksponeringstider kan undersøge effekten af eksponeringstid, metaltemperatur samt materialevalg på f.eks. korrosion på det pågældende sted i

**alflow - en vidensvirksomhed
med ydelser, der matcher...**

- ◆ Flowkomponenter
- ◆ Rådgivning
- ◆ Projektering

sanitære sædeventiler · membranventiler · centrifugalpumper · væskeringspumper
loberotorpumper · røreværker · pulvermixere · fleksible slanger · flowunits · cipsystemer

alflow[®]

alflow[®]

Alflow
Park Allé 14 · 6600 Vejen
telefon 7696 2130 · fax 7536 1473
www.alflow.dk



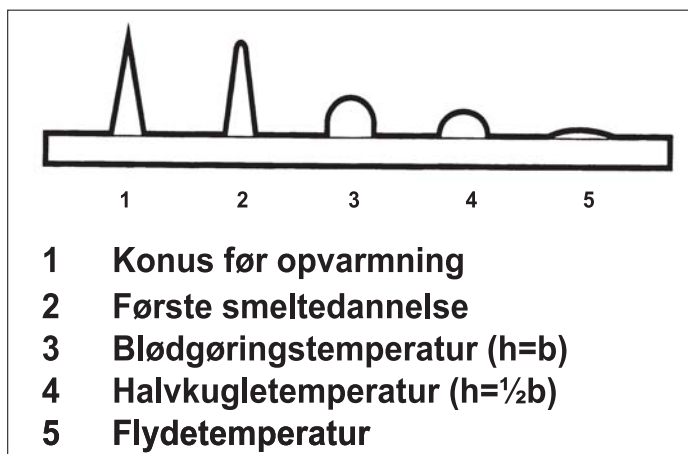
Figur 1. Medarbejdere fra CHEC (Combustion and Harmful Emission Control)-forskningscentret på Institut for Kemiteknik, DTU, ses i færd med at tage en kølet rørsonde ud af en kedel på Kyndbyværket.

kedlen (figur 1). Efter eksponering i en kedel kan belægningen på en rørsonde forsigtigt fjernes og efterfølgende analyseres.

Modne vs. rørsondebelægninger

Rørsondebelægninger har nogle betydelige begrænsninger sammenlignet med modne belægninger. Ofte er eksponeringen af en rørsonde meget kort, typisk 2-12 timer, sammenlignet med adskillige måneders eksponering for en moden belægning. I biomassefyrede kedler fører dette uvægerligt til forskelle i kemien i belægningens inderste lag. På rørsonden har det inderste lag belægning et meget højt indhold af KCl, mens det tilsvarende lag i en moden belægning har et betydeligt indhold af K_2SO_4 . Det skyldes sulfatering af KCl ved reaktion med SO_2 fra røggassen, som er diffunderet igennem belægningen til det inderste lag. En anden karakteristisk forskel på modne belægninger og korttidsbelægninger opsamlet på rørsonder er, at en moden belægning ofte er betydeligt mere sammensintret end en rørsondebelægning. I en moden belægning kan man ofte identificere adskillige lag, nærmest som årringe i et træ.

I det følgende gennemgås en række metoder og analyser, der kan udføres på belægningsprøven eller på brændslet mhp. at diagnosticere et aktuelt belægnings- eller korrosionsproblem.

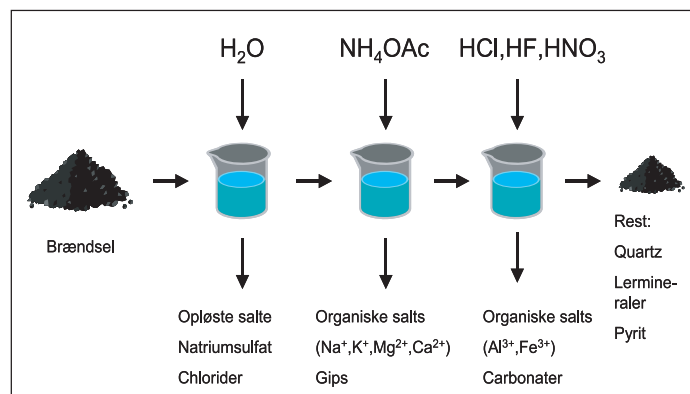


Figur 2. Klassisk askesmeltebestemmelse. En konus af aske presses sammen og anbringes i et mikroskop under opvarmning. Forskellige former af konusen identificeres, og de respektive temperaturer bruges til at karakterisere askens smelteforløb, h: højde, b: bredde.

Traditionelle kemiske analyser af brændsler

Traditionelt har man på en brændselsprøve lavet hhv. en proximat- og en ultimatanalyse. En proximatanalyse angiver brændslets indhold af a) aske, b) vand, c) flygtige bestanddele og d) fikseret carbon, mens en ultimatanalyse typisk angiver brændslets indhold af C, O, H, S, og N (samt i nogen tilfælde Cl).

I relation til aske- og belægningsdannelse og korrosion har filosofien været, at et brændsel med et højt askeindhold (typisk mere end 10% på vægtbasis for kul) forventedes at udgøre et potentielt belægningsproblem. På samme måde har man - traditionelt - betragtet brændsler med højt indhold af S som belægningsproblematisk, mens brændsler med højt Cl-indhold var korrosionsproblematisk. En anden klassisk brændselsanalyse har bestået i at afbrænde den organiske matrix (brændbare del) af brændslet under relativt veldefinerede betingelser (dvs. atmosfære og temperatur). Man har derefter bestemt den kemiske sammensætning af askeresten, ligesom man har lavet en traditionel askefusionstest. Sidstnævnte består i at presse et objekt (typisk en konus eller en kubus) af asken og derefter studere objektets forandringer under opvarmning - ved lav hastighed, typisk $20-50^\circ C/s$ - i et mikroskop. Under opvarmningen har man så noteret forskellige karakteristiske temperaturer (figur 2).



Figur 3. Princippet i kemisk fraktionering.

Metoden - og dens resultater - er i høj grad afhængig af den person, der laver analysen.

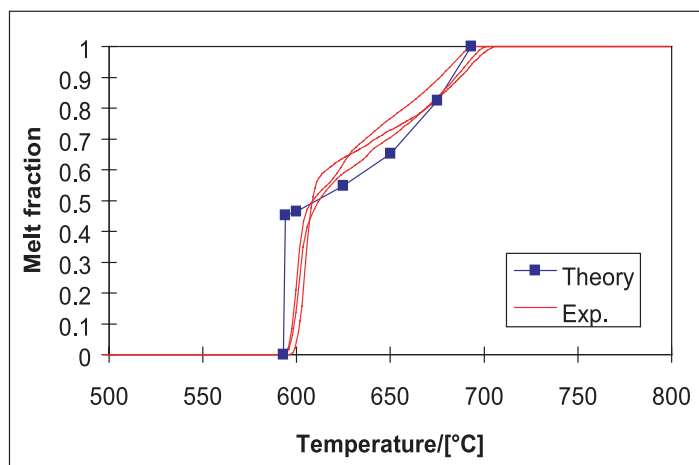
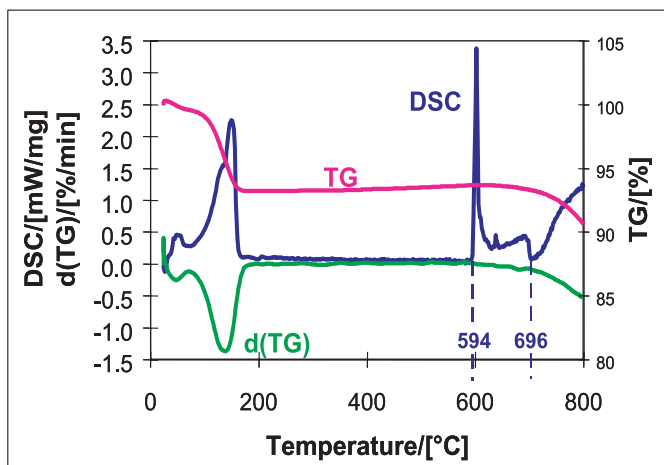
Metoder til karakterisering af brændsler og aske

Der er i princippet tre typer af kemisk associering i brændsler: mineralinklusjoner (eksterne eller interne), kationer der forekommer som modioner til f.eks. carboxylsyregrupper i den organiske matrix i brændslet og endelig simple salte, som findes opløst i porevand i brændslet.

Kemisk fraktionering

Dette fik Benson og Holm [1] til at foreslå en teknik - i dag kendt som kemisk fraktionering - hvor man vasker en brændselsprøve med forskellige ekstraktionsmidler (figur 3).

Først vaskes brændslet med vand, hvorved opløselige salte (typisk sulfater og chlorider af alkalimetallerne, Na og K) udvaskes, dernæst vaskes bundfaldet (fra første vask) med ammoniumacetat, hvorved kationer som er organisk associeret (typisk Na^+ , K^+ og Ca^{2+}) i brændslet udvaskes. En evt. uopløselig rest fra denne ekstraktion vaskes så med en mineralsk syre, hvorved kompleksdannende kationer (typisk Al^{3+} og Fe^{3+}) samt carbonater af alkali- og jordalkalimetaller udvaskes. En evt. uopløst rest fra denne vask indeholder pyrit og lerjordmineraller (aluminiumsilikater). På den måde kan man vurdere hvor stor en fraktion af de enkelte metaller, der findes som simple salte og organisk associeret ift. den fraktion som er bundet i mineral-



Figur 5. Resultat af STA-analyse på en binær blanding af KCl og CaCl₂. Til venstre outputtet fra STA'en, til højre det færdige smelteforløb. Bemærk at teori og eksperimenter på den højre figur stemmer ganske godt overens.

inklusioner. Fraktionen, som er relativt løst bundet, dvs. som salte eller organisk associeret, danner aerosoler, mens mineralinklusionerne danner residual-askepartikler, i flyveasken.

Zevenhoven-Onderwater [2] har korreleret resultater fra kemisk fraktionering over for belægningsdannelse og askeklæbeegenskaber i biomassefyrede kedler.

CCSEM-teknikken

De askedannende grundstoffer, der findes som inklusioner i et brændsel, kan undersøges kemisk vha. en teknik udviklet igennem de sidste 20 år.

En pulverprøve indstøbes i epoxy, skæres igennem og poleres på overfladen. Epoxyblokken anbringes derefter i et skanning elektron mikroskop (SEM), og dens overflade bombarderes med en tynd elektronstråle. Under elektronernes passage igennem prøven frigør de sekundære elektroner (SE) fra atomer i prøven, før de til sidst forlader prøven som back-scatter-elektroner (BSE) (figur 4). Sekundær-elektronsignalet bruges til at studere prøvens morfologi (overfladestrukturanalyse), mens BSE-signalet bruges til at detektere forskelle i atomnummer i prøven (faseidentifikation). Ud over SE- og BSE-signalerne udsendes der røntgenstråler fra prøven, som bruges til at identificere dens kemi. Lader man elektronstrålen

køre henover den indstøbte og polerede prøve i et bestemt mønster, kan man med teknikken Computer Controlled Scanning Electron Microscopy (CCSEM) bestemme størrelsesfordeling og kemisk sammensætning af en pulverprøve. Det kan f.eks. være en flyveaskeprøve eller størrelsesfordeling og kemisk sammensætning af mineralinklusioner i en brændselsprøve. Den store fordel er, at analysen af røntgensignalet giver en sammenhørende analyse for flere grundstoffer, dvs. man får en speciering af kemien i prøven.

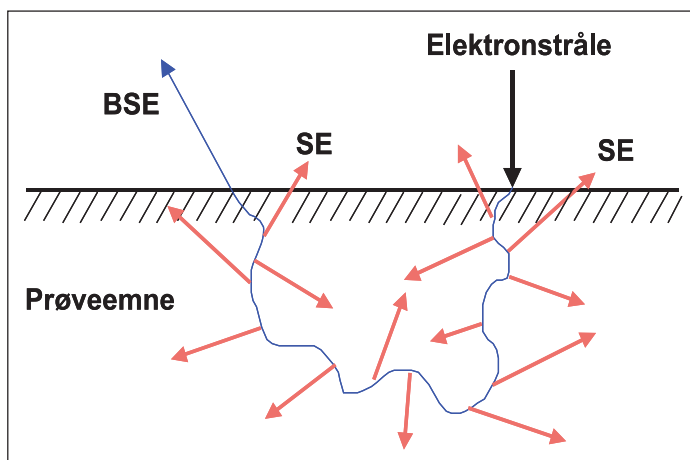
SEMPC-teknikken

En lignende teknik er udviklet til at undersøge kemien (specieringen) i belægnings. Et stykke belægning indstøbes i en epoxyklods, skæres igennem og poleres. Prøven undersøges, og man får en kemisk speciering. Teknikken er kendt som Scanning Electron Microscopy Point Count (SEMPC). I belægnings er partiklerne ofte helt eller delvist sammen-smeltede, hvorfor man i SEMPC kun får information om den kemiske speciering i prøven (ikke nogen størrelsesfordeling af partiklerne). CHEC-forskningscentret, DTU, er blandt verdens førende mht. at definere de kemiklasser, som bruges til at speciere prøvens kemi i CCSEM og SEMPC.

De første kemiklassifikationer blev udviklet i USA i de tidlige 80'ere mhp. at bestemme kemi af mineralinklusioner i kul eller af flyveaske dannet under kulforbrænding. I 1995 påbegyndtes et EFP (Energiministeriets ForskningsProgram)-finansieret projekt, hvor det lykkedes at udvikle kemiklasserne i CCSEM/SEMPC til også at omfatte flyveaskepartikler fra biomassefyrede kedler [3]. I dag er der taget endnu et skridt mod en fuldkommen kemiklassifikation, idet også aske fra affaldsforbrænding kan analyseres med CCSEM/SEMPC [4]. Udviklingen af kemiklasserne i CCSEM/SEMPC er sket i tæt samarbejde med Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelser, GEUS.

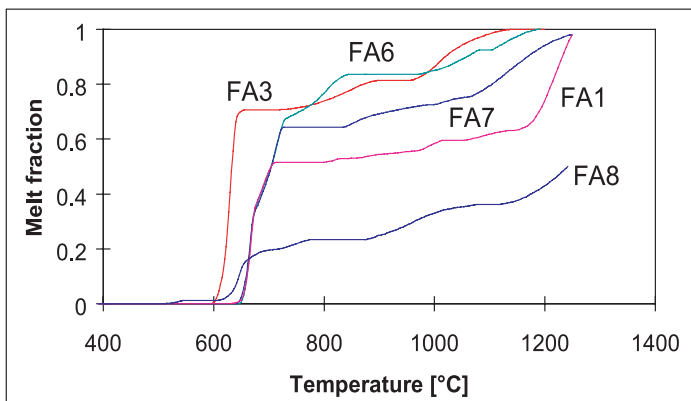
Måling af smelteforløb og viskositet

Der er forskel på aske afledt fra kul og aske afledt fra biomasse. Kulaske er rig på (alumino)silikater, mens biomasse- og i nogen grad også affaldsasje er rig på salte. En kulaskes klæbeegenskaber bestemmes af dens viskositet, ¹⁰

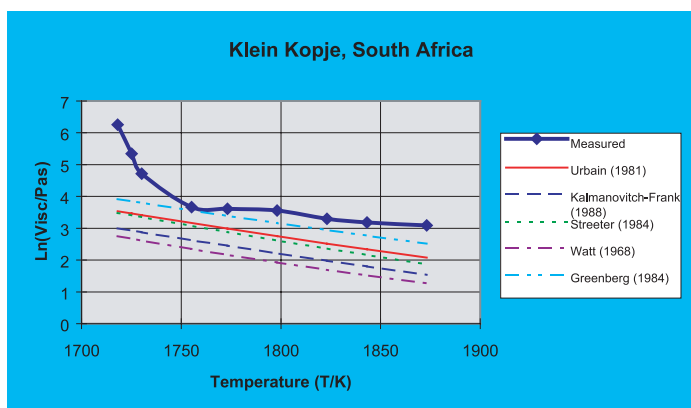


Figur 4. Princippet i dannelse af sekundær-elektron- (SE) og back-scatter-elektron (BSE)-signaler i et skanning elektron mikroskop (SEM). Prøven bombarderes med en elektronstråle (primær-elektroner), som fører til frigivelse af sekundære elektroner ved kollisioner med atomer i prøven. Efter endt passage gennem prøven frigives primær-elektronerne som back-scatter-elektroner (BSE).

4916 3388
CLAUS DAMM
 Udstyr til:
 * steril produktion
 * bioteknologi
 * forskning
www.clausdamm.dk



Figur 6. Smelteforløb for fem forskellige flyveasker dannet under forbrænding af biomasse (halm). Bemærk at man til en given temperatur kan se, hvor stor en fraktion af de enkelte asker der er smeltet. Dette bruges til at forudsige vedhæftningen af askerne i en kedel [5].



Figur 8. Eksempel på målt vs. beregnet viskositet for en kulaske. For yderligere detaljer om modellerne som er brugt, se [6].

mens en biomasseaskes klæbeegenskaber bestemmes af, hvor meget smelte der er i asken ved en given temperatur. Derfor har CHEC indkøbt og -kørt et apparat til Simultan Termisk Analyse (STA), som kan bestemme en askes smelteforløb og et højtemperatur-rotationsviskosimeter, der bruges til at bestemme en askes viskositet som funktion af temperaturen.

Bestemmelse af smelteforløb

Princippet i en STA er, at man samtidig måler vægt og temperatur i en aktuel prøve og et referencemateriale. Ved at sammenligne de to sæt temperaturer og følge prøvens vægt kan man kvantificere fordampning og smeltning i prøven [5]. I figur 5 er vist et DSC-signal samt tilhørende vægtkurve fra en STA og det kvantificerede smelteforløb for prøven. På den blå DSC-kurve på figuren til venstre ses to toppe, én under ca. 180°C og én imellem 594°C og 696°C. Den første top ledsages af et simultant vægttab (den lille kurve på figuren), hvilket indikerer en fordampning, mest sandsynligt af vand, fra prøven. Den anden top ledsages derimod ikke af et tab i prøvevægt. Antages det, at kun fordampning og smeltning kan ske i prøven, så svarer denne top til, at prøven smelter helt i det pågældende temperaturinterval. Prøvens smelteforløb findes nu ved at integrere arealet under den pågældende top. Resultatet er vist til højre på figur 5 sammen med en teoretisk smeltekurve afledt fra det pågældende fasediagram.

I figur 6 er smelteforløbet for en række flyveasker fra et biomassefyret anlæg vist. Den store fordel ved denne teknik er, at man til en vilkårlig temperatur direkte kan aflæse, hvor stor en fraktion af asken som er smeltet, dvs. man kan direkte relatere askernes smelte- og klæbeegenskaber til en vilkårlig position i en kedel.



Figur 7. Højtemperatur-rotationsviskosimeter.

Bestemmelse af viskositet

I figur 7 er vist CHEC's højtemperatur-rotationsviskosimeter, som bruges til - i en kontrolleret atmosfære - at bestemme en askeprøves viskositet som funktion af prøvens temperatur. Det er dyrt og meget besværligt at lave viskositetsmålinger [6]. I figur 8 er vist målte viskositeter sammen med beregnede viskositeter for en kulaskeprøve. Det ses, at de teoretiske modellens forudsigtelse skal tages med forbehold.

Kombinationen af analyseresultater fra STA'en og rotationsviskosimeteret, sammen med f.eks. en CCSEM-analyse, der som antydnet herover består af en størrelses- og kemiklassifikation af de enkelte flyveaskepartikler, udgør et ideelt input til bl.a. CFD (Computational Fluid Dynamic)-baserede modeller til forudsigtelse af belægningsdannelse i kedler.

Konklusion

Der er igennem de seneste 10-15 år udviklet flere nye analyseteknikker, som giver et mere detaljeret indblik i de uorganiske bestanddele i brændsler (kemisk fraktionering og CCSEM) samt i aske- og belægningskemi, flydeegenskaber og vedhæftningsevne (CCSEM/SEMPC, STA og viskosimeter). Næste artikel i trilogien vedr. aske- og belægningsdannelse vil adressere metoder til forudsigtelse af belægningsdannelse i anlæg til termisk omsætning af brændsler.

Referencer:

- Benson, S.A., Holm, P.L., »Comparison of Inorganic Constituents in Three Low-Rank Coals«, Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev., 1985, 24, 145 - 150.
- Zevenhoven-Onderwater, M., »Ash-Forming Matter in Biomass Fuels«, Ph.D.-Thesis, Process Chemistry Group, Åbo Akademi University, 2001.
- Frandsen, F.J., Nielsen, H.P., Hansen, L.A., Hansen, P.F.B., Andersen, K.H., Sørensen, H.S., »Ash Chemistry Aspects of Straw and Coal-Straw Co-Firing in Utility Boilers«, Proc. 15th Annual Int. Pittsburgh Coal Conf., GreenTree Marriott Hotel, Pittsburgh, PA, USA, September 14 - 18, 1998.
- Frandsen, F.J., Hansen, J., Dam-Johansen, K., Larsen, O.H., Appel, C., »Ash and Deposit Formation in Waste Incinerators«, Proc. United Engineering Foundation International Conf. 'Power Production in the 21st Century: Impact of Fuel Quality and Operations', Snowbird, Utah, USA, October 28 - November 2, 2001.
- Hansen, L.A., »Melting and Sintering of Ashes«, Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 1998.
- Vargas, S., »Straw and Coal Ash Rheology«, Ph.D.-Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2001.