

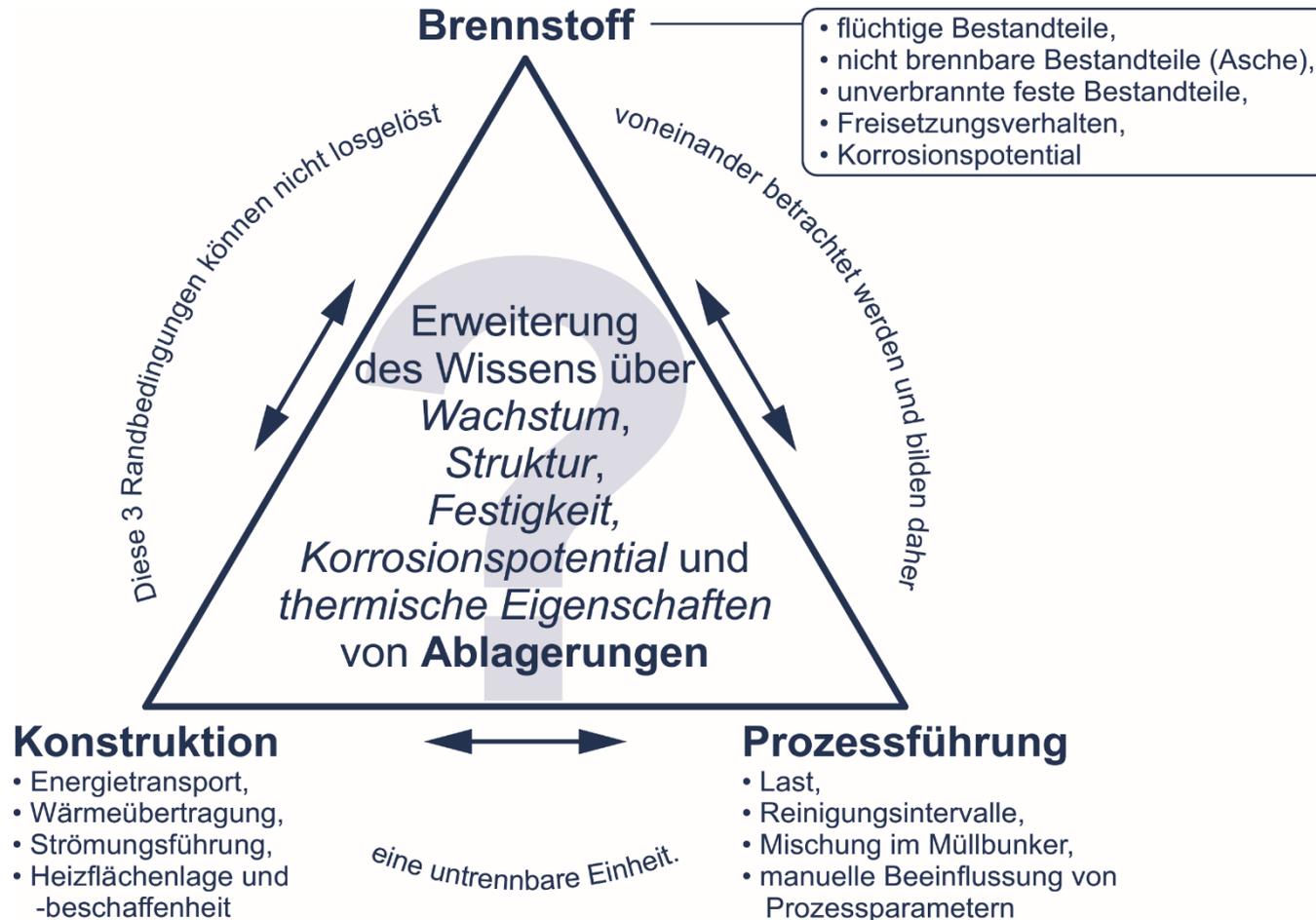
**CheMin**

# **(Calcium)-Carbonate im Brennstoff und deren Wirkung in thermischen Prozessen**

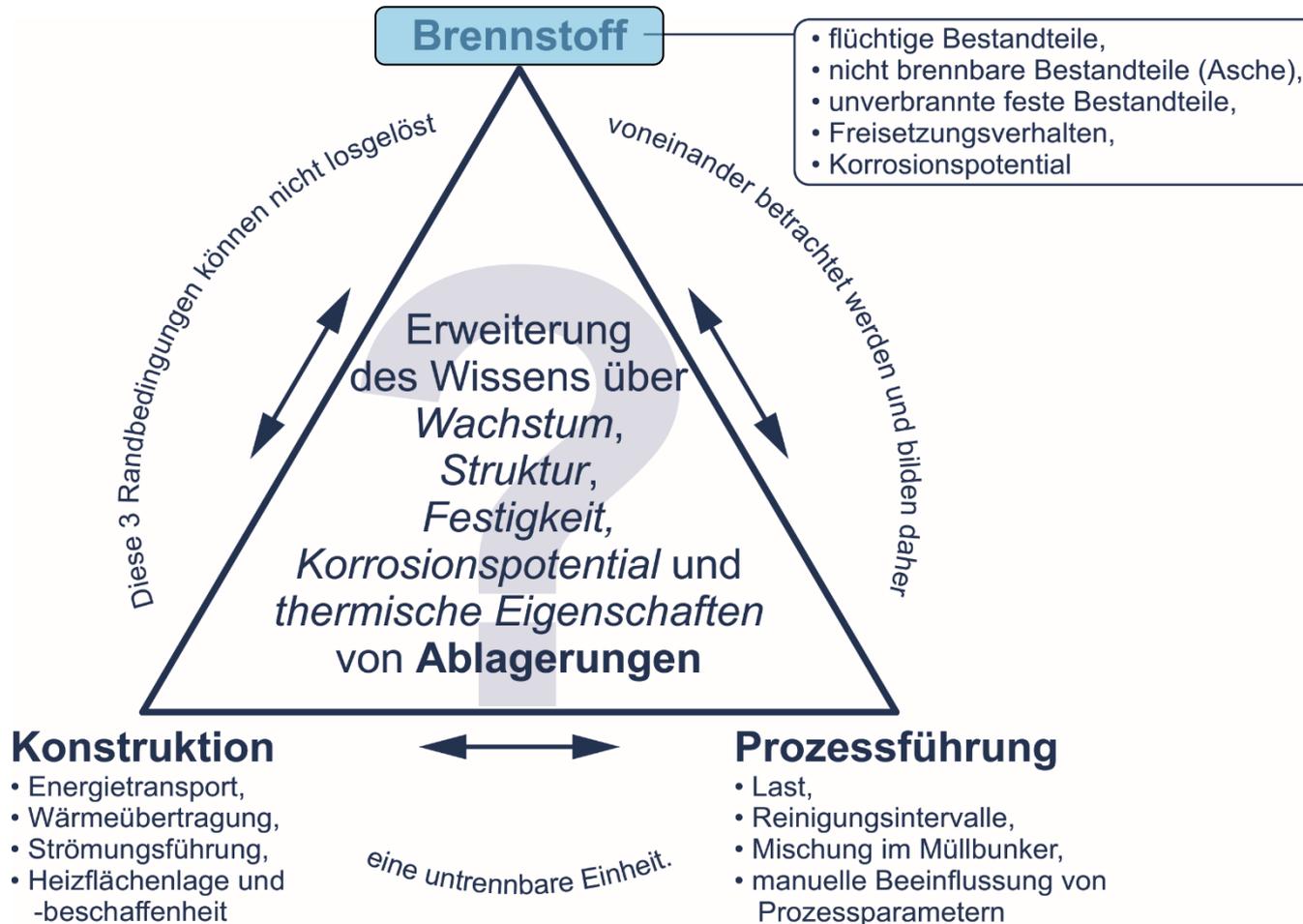
MARTIN POHL<sup>1</sup>, MARIE KAISER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ENVERUM Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltverfahrenstechnik mbH, Dresden

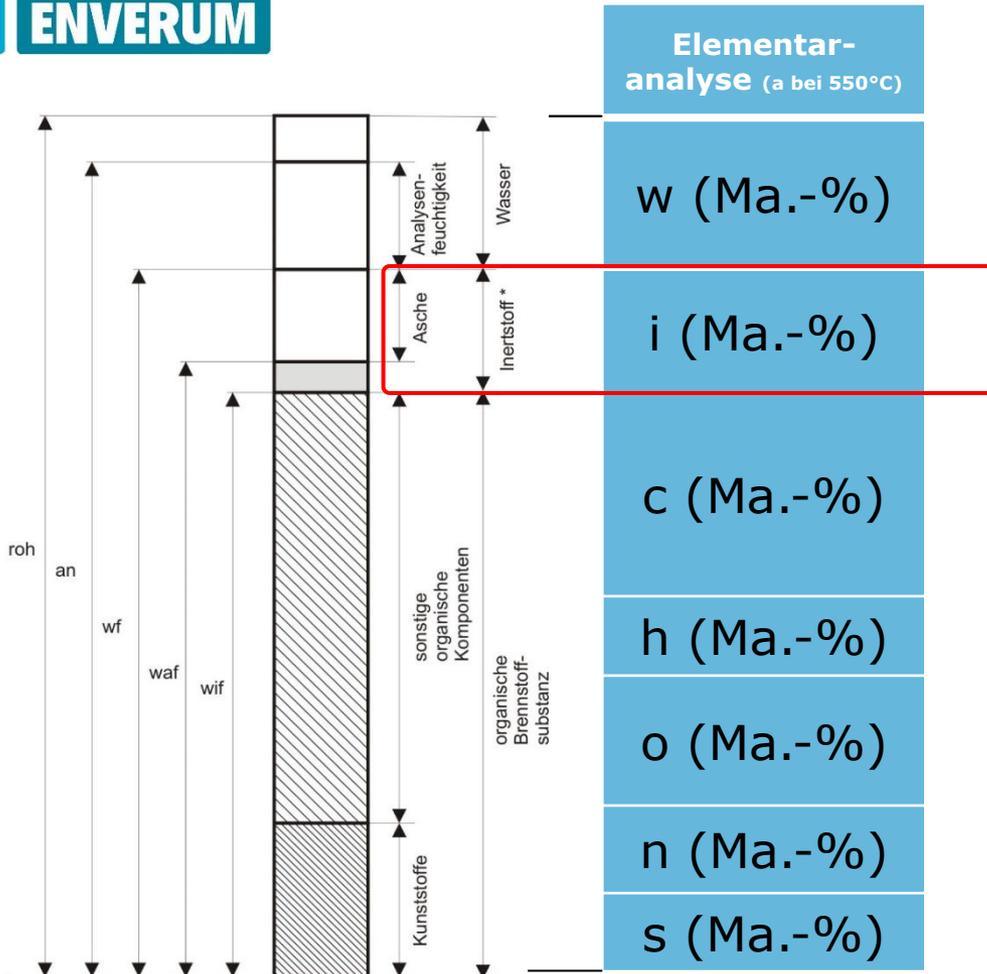
<sup>2</sup>CheMin GmbH, Augsburg



Quelle: Grahl, S.: Charakterisierung von Ablagerungen an Membranwänden von Dampferzeugern. Dissertation 2013 an der Technischen Universität Dresden; Darstellung aus Promotionsverteidigung

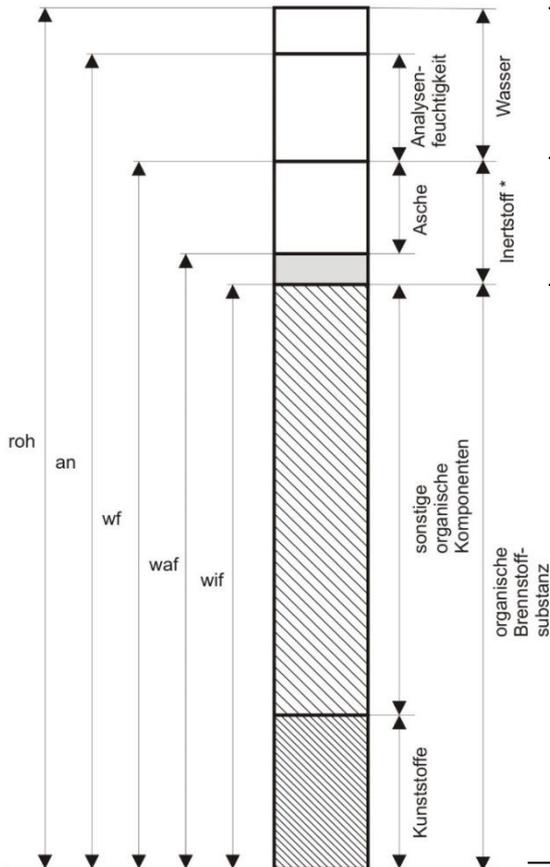


Quelle: Grahl, S.: Charakterisierung von Ablagerungen an Membranwänden von Dampferzeugern. Dissertation 2013 an der Technischen Universität Dresden; Darstellung aus Promotionsverteidigung



\* Je nach Inertstoff kann der Inertstoffgehalt größer oder kleiner als der Aschegehalt sein (z.B. Abspaltung von CO<sub>2</sub> an Karbonaten führt zu entsprechend größerem Inertstoffgehalt im Vergleich zum Aschegehalt).

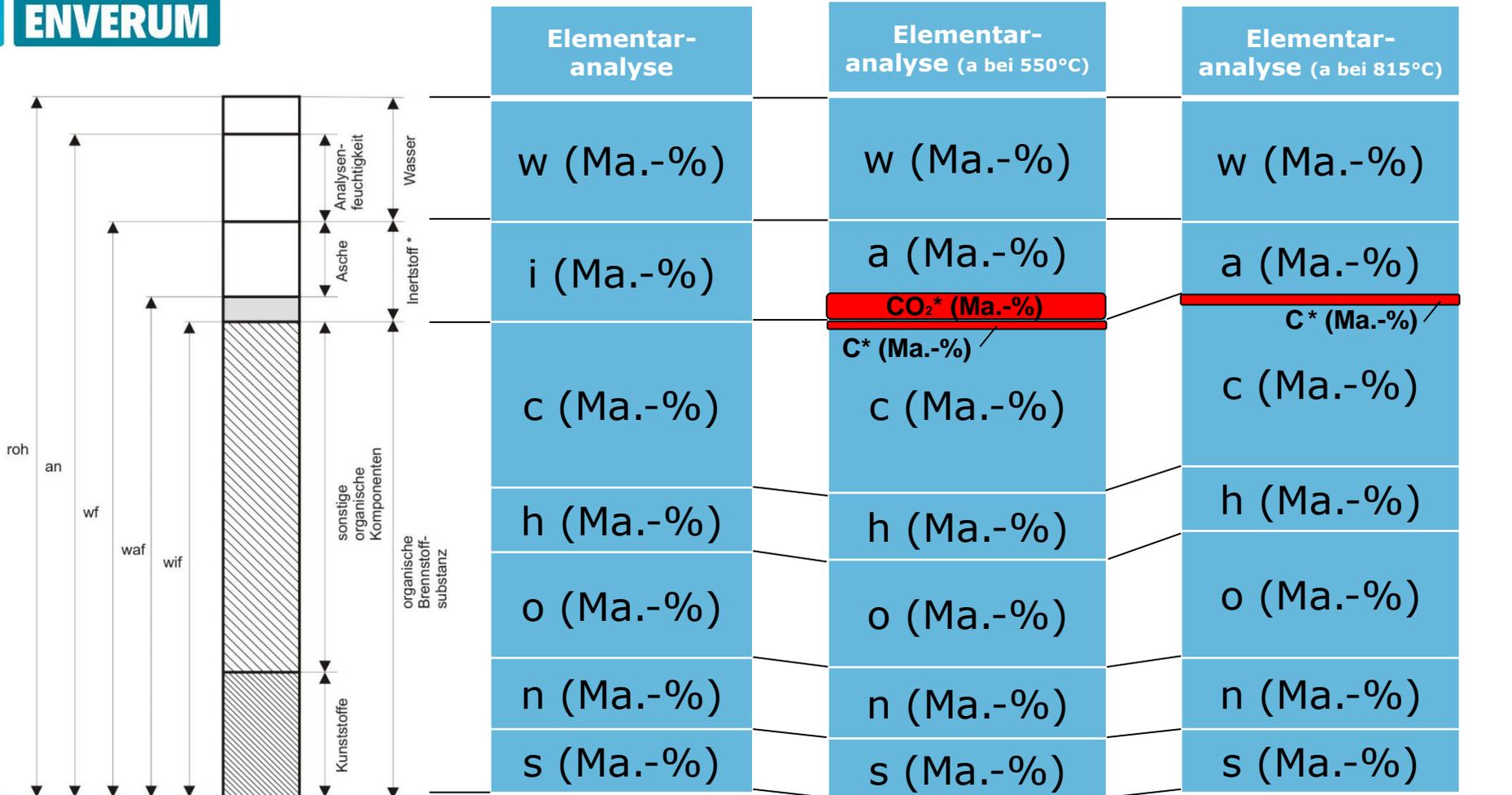
\* Je nach Inertstoff kann der Inertstoffgehalt größer oder kleiner als der Aschegehalt sein (z.B. Abspaltung von CO<sub>2</sub> an Karbonaten führt zu entsprechend größerem Inertstoffgehalt im Vergleich zum Aschegehalt).



Elementaranalyse	Analyse im Labor
w (Ma.-%)	Die Analysenprobe eines festen Sekundärbrennstoffes wird bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet. Der prozentuale Anteil an Wasser wird aus dem Masseverlust der Probe berechnet.
i (Ma.-%)	Die Probe wird an Luft ... auf eine Temperatur von (550 ± 10) °C erwärmt. Der Aschegehalt wird ... aus der Masse des Rückstandes bestimmt...
c (Ma.-%)	Eine bekannte Probenmasse wird mit Sauerstoff oder in einem Sauerstoff/Trägergas-Gemisch unter solchen Bedingungen behandelt, dass sie in gasförmige Verbrennungs- oder Zersetzungsprodukte umgewandelt wird. Die Gase werden anschließend aufbereitet und analysiert.
h (Ma.-%)	Siehe Bestimmung von C (Ma.-%)
o (Ma.-%)	der Sauerstoffgehalt wird als <i>Rest</i> (100 Ma.-%) berechnet
n (Ma.-%)	Siehe Bestimmung von C (Ma.-%)
s (Ma.-%)	Siehe Bestimmung von C (Ma.-%)

\* Je nach Inertstoff kann der Inertstoffgehalt größer oder kleiner als der Aschegehalt sein (z.B. Abspaltung von CO<sub>2</sub> an Karbonaten führt zu entsprechend größerem Inertstoffgehalt im Vergleich zum Aschegehalt).

Quelle Bild: Beckmann, M.; Pohl, M.; Ncube, S.; Gebauer, K.: Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen hinsichtlich brennstofftechnischer Eigenschaften. Recyclingpotenziale in Europa (Juni 2008), © Rhombos Verlag, Müllmagazin; 2008, S.38-41



\* Je nach Inertstoff kann der Inertstoffgehalt größer oder kleiner als der Aschegehalt sein (z.B. Abspaltung von CO<sub>2</sub> an Carbonaten führt zu entsprechend größerem Inertstoffgehalt im Vergleich zum Aschegehalt).

**Ohne Carbonate**

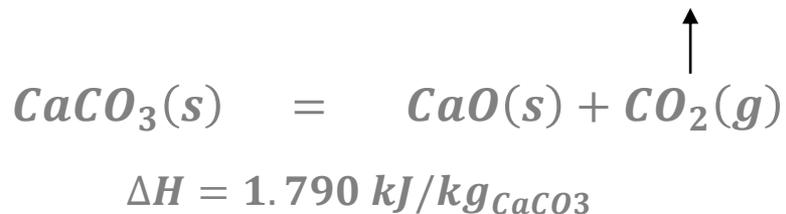
**mit Carbonaten  
(Kohlenstoff wird 2-mal berücksichtigt!)**

**mit Carbonaten  
(anorganischer Kohlenstoff wird organischem Kohlenstoff zugeordnet!)**

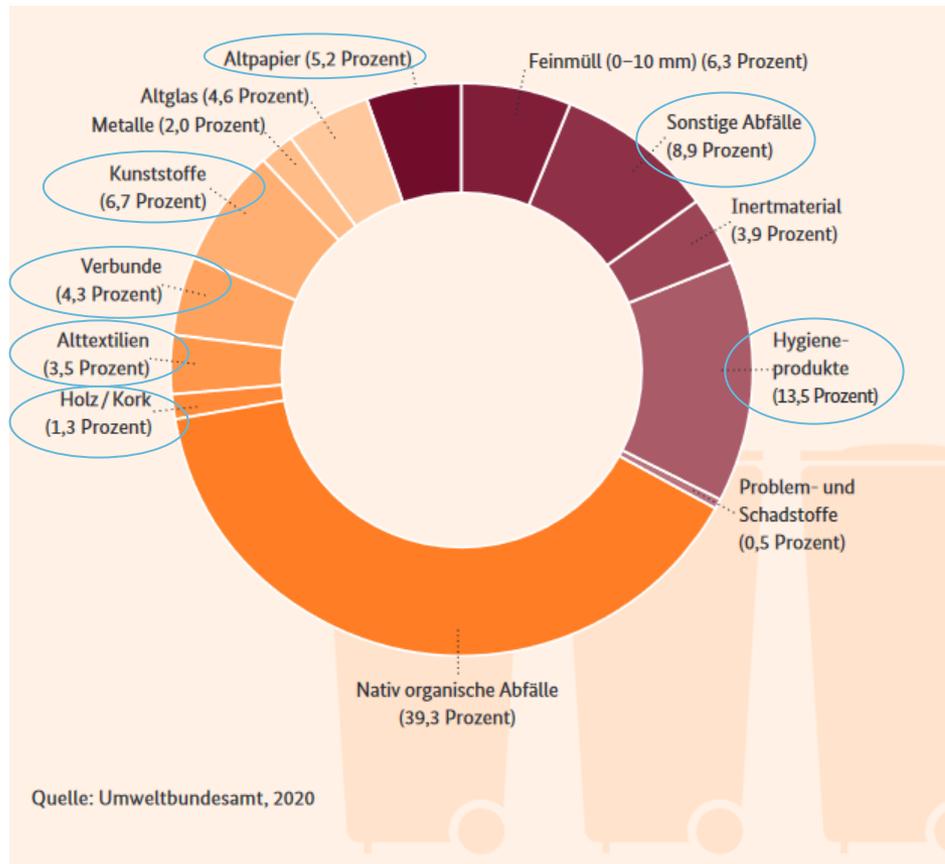
Eine plausible Elementaranalyse eines Brennstoffes oder einer Fraktion eines Brennstoffgemisches (Kunststoffe, Papier, Textilien, Bioabfall) und die damit mögliche Bildung von Massen- und Stoffbilanzen ist die Grundlage für

- die Auslegung von thermischen Anlagen (Luftbedarf, Zusammensetzung des Abgases, Abgasvolumenstrom) bzw.
- die Ermittlung von Veränderungen der Verbrennungsbedingungen bei einem Brennstoffwechsel in bestehenden Anlagen.

Darüber hinaus kann auf Grundlage der Massen- und Stoffbilanz die Energiebilanz ermittelt werden. Auch hier sind hinsichtlich der Carbonate Besonderheiten zu berücksichtigen, da bei der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  Energie verbraucht wird.



### Hausmüllzusammensetzung



Quelle: [www.ceresana.com](http://www.ceresana.com) Marktstudie Füllstoffe (5. Auflage)

**Natürliches Calciumcarbonat** (ground calcium carbonate, GCC) ist mit einem Marktanteil von 34 % der meistverwendete Füllstoff weltweit. In den letzten acht Jahren stieg die globale Nachfrage nach GCC um durchschnittlich 2,7 % pro Jahr.

**Gefälltes Calciumcarbonat** (precipitated calcium carbonate, PCC) kommt nach Ruß auf den dritten Platz der meistverkauften Füllstoffe.

...die wichtigsten Anwendungsgebiete für Füllstoffe sind: **Papier, Kunststoffe, Farben und Lacke, Elastomere sowie Klebstoffe und Dichtstoffe.**

- hohe Relevanz aufgrund der kleinen Partikelgröße und der sich daraus ergebenden hohen Reaktivität

	Lieferzustand Faserreststoff	Lieferzustand Faserreststoff		korrigierte Zusammensetzung
C [kg/kg]	0,1609		C [kg/kg]	<b>0,1227</b>
H [kg/kg]	0,0159		H [kg/kg]	0,0159
O [kg/kg]	0,1893	0,0493	O* [kg/kg]	<b>0,0875</b>
N [kg/kg]	0,0024		N [kg/kg]	0,0024
S [kg/kg]	0,0003		S [kg/kg]	0,0003
W [kg/kg]	0,3330		W [kg/kg]	0,3330
A [kg/kg]	0,2982	0,4382	A [kg/kg]	<b>0,4382</b>
	bei 815 °C	bei 550 °C	davon als:	
			CO <sub>2</sub> in A [kg/kg]	0,1400
			C in A [kg/kg]	0,0382
Σ	1,0000	1,0000	Σ	1,0000
C/H Verhältnis	10,1195	10,1195		7,7181
hu [kJ/kg] - Labor	3839	3839		-
hu [kJ/kg] - Berechnung	5478	6176		3695

korrigierte Zusammensetzung (Anpassung C, O, A)

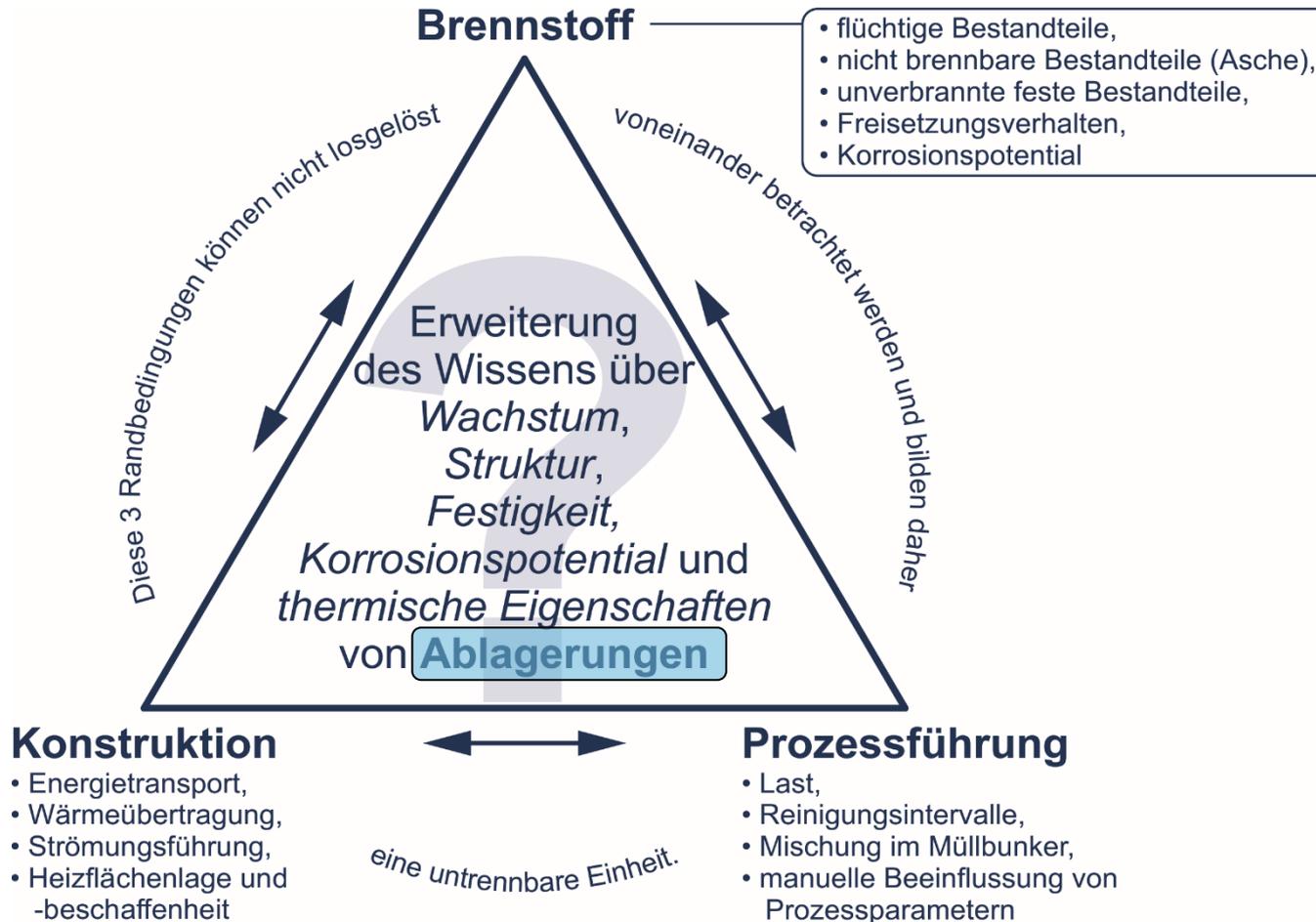
23 Ma.-% des Gesamtkohlenstoffes sind anorganisch in den Faser-Reststoffen gebunden

Heizwertformel liefert falsche Ergebnisse (im Vgl. zu Labor-Heizwert), da die elementare Zusammensetzung nicht plausibel ist!

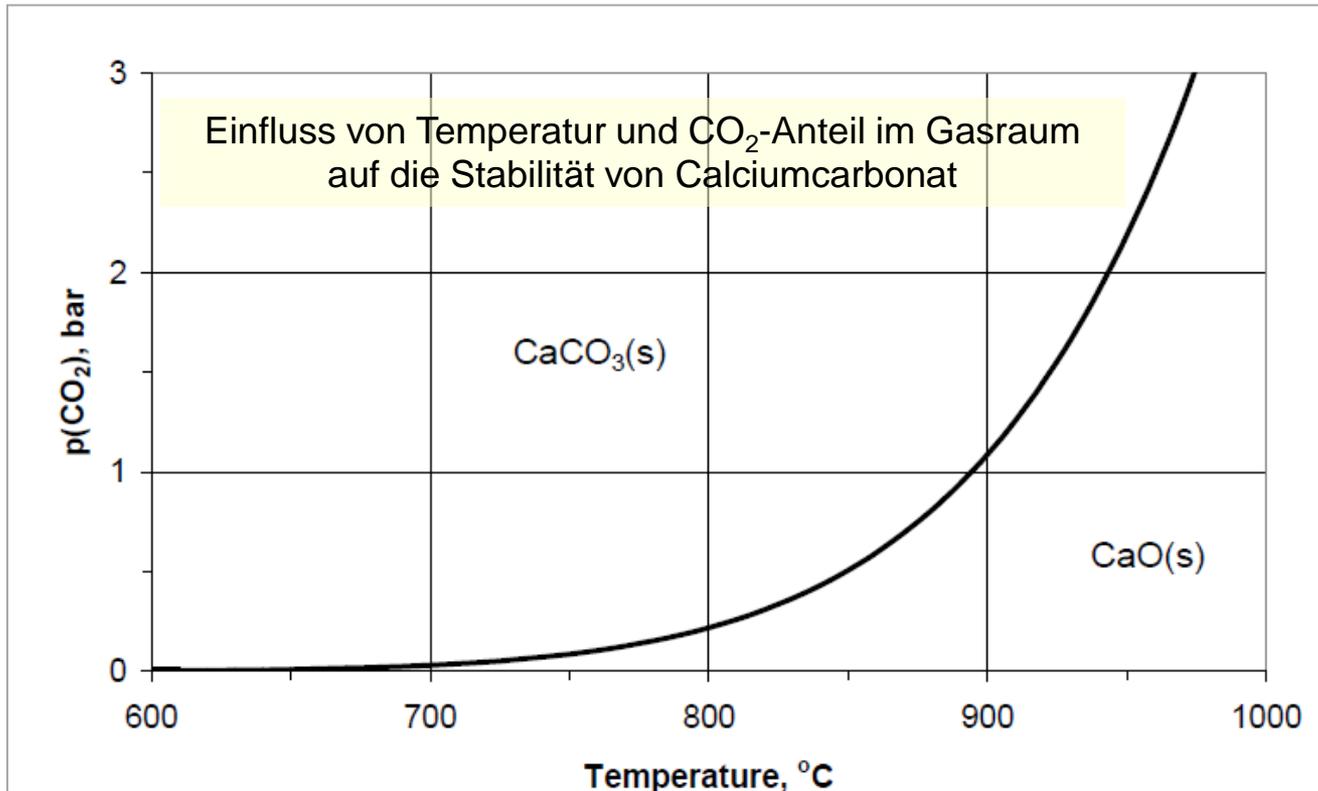
Heizwertformel liefert annähernd das Ergebnis aus dem Labor (CO<sub>2</sub> wird freigesetzt)



Quelle: Grahl, S.: Charakterisierung von Ablagerungen an Membranwänden von Dampferzeugern. Dissertation 2013 an der Technischen Universität Dresden; Darstellung aus Promotionsverteidigung



Quelle: Grahl, S.: Charakterisierung von Ablagerungen an Membranwänden von Dampferzeugern. Dissertation 2013 an der Technischen Universität Dresden; Darstellung aus Promotionsverteidigung



Quelle: Partanen, J.: Chemistry of HCl and Limestone in Fluidised Bed Combustion, Figure 7



Rückreaktion

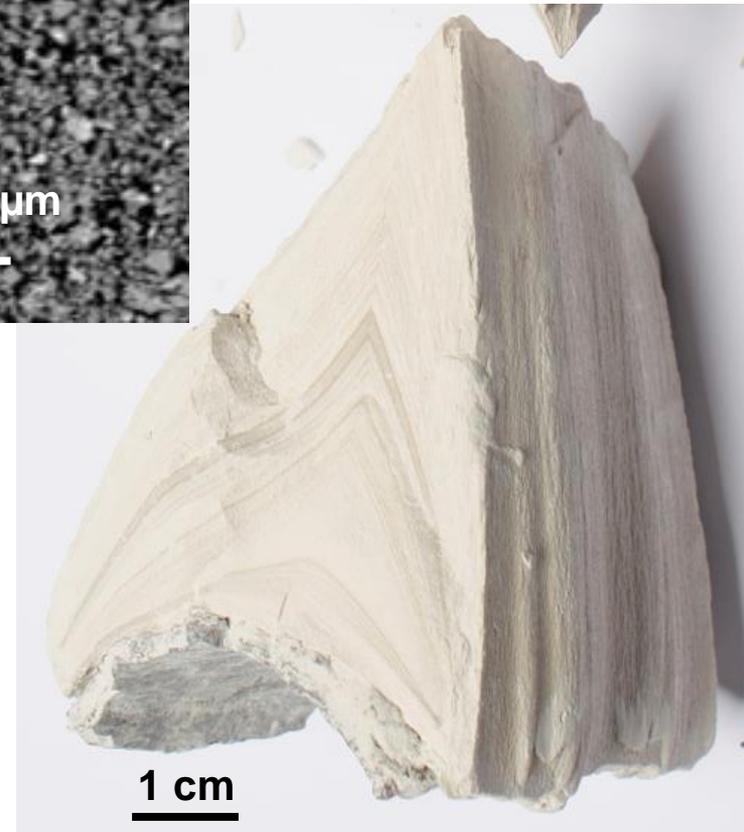
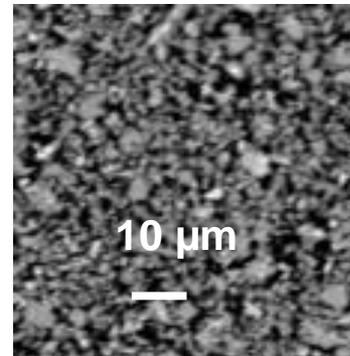


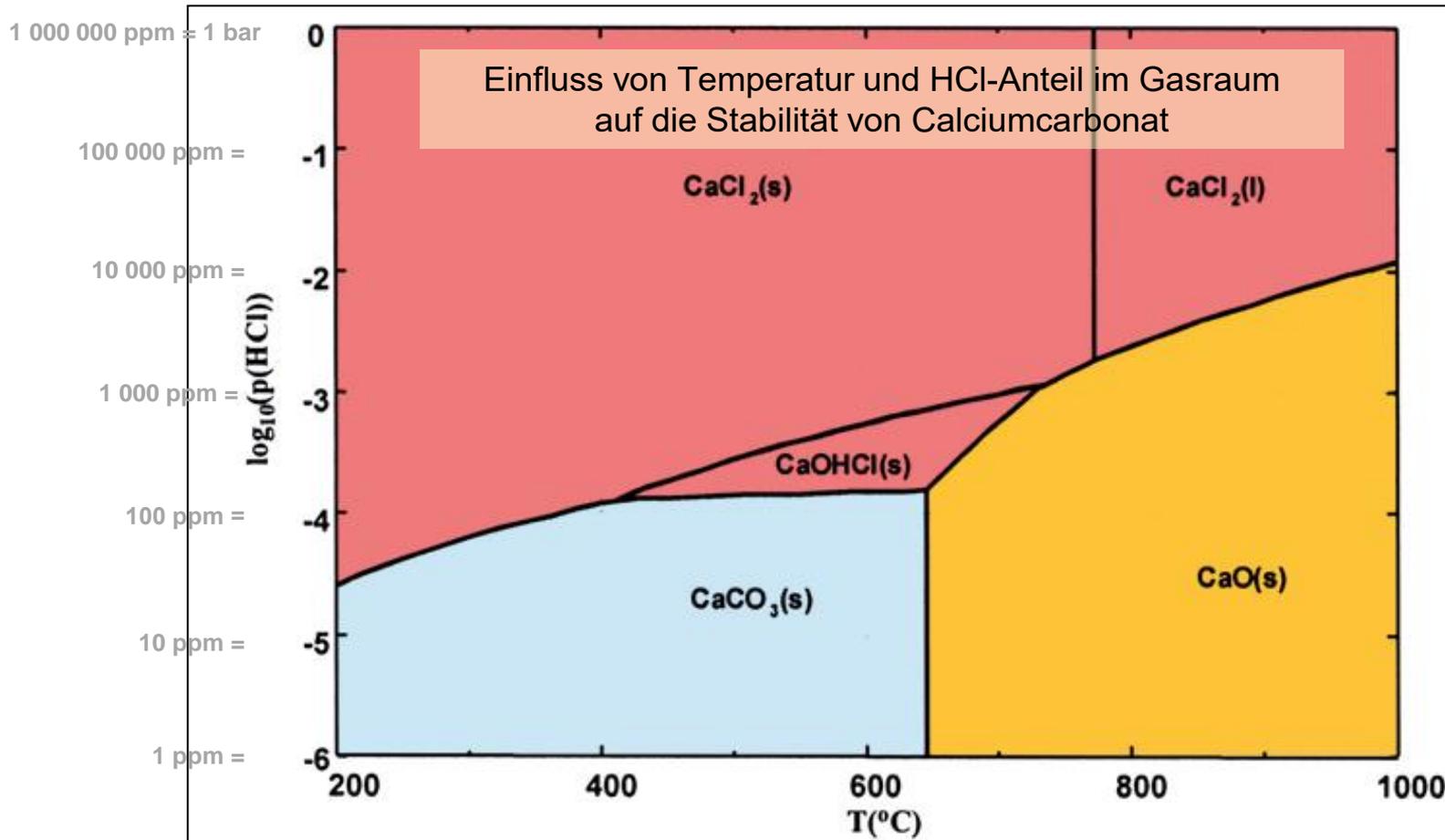
Verbrennung von Faserschlamm-Reststoff mit hohem Anteil an Calciumcarbonat im Brennstoff und eine sich daraus ergebende sehr hohe Staubfracht von ca. 80 g/m<sup>3</sup> i. N. tr.

→ Verblockung durch massive Belagsbildung im konvektiven Teil

Hervorgerufen durch:

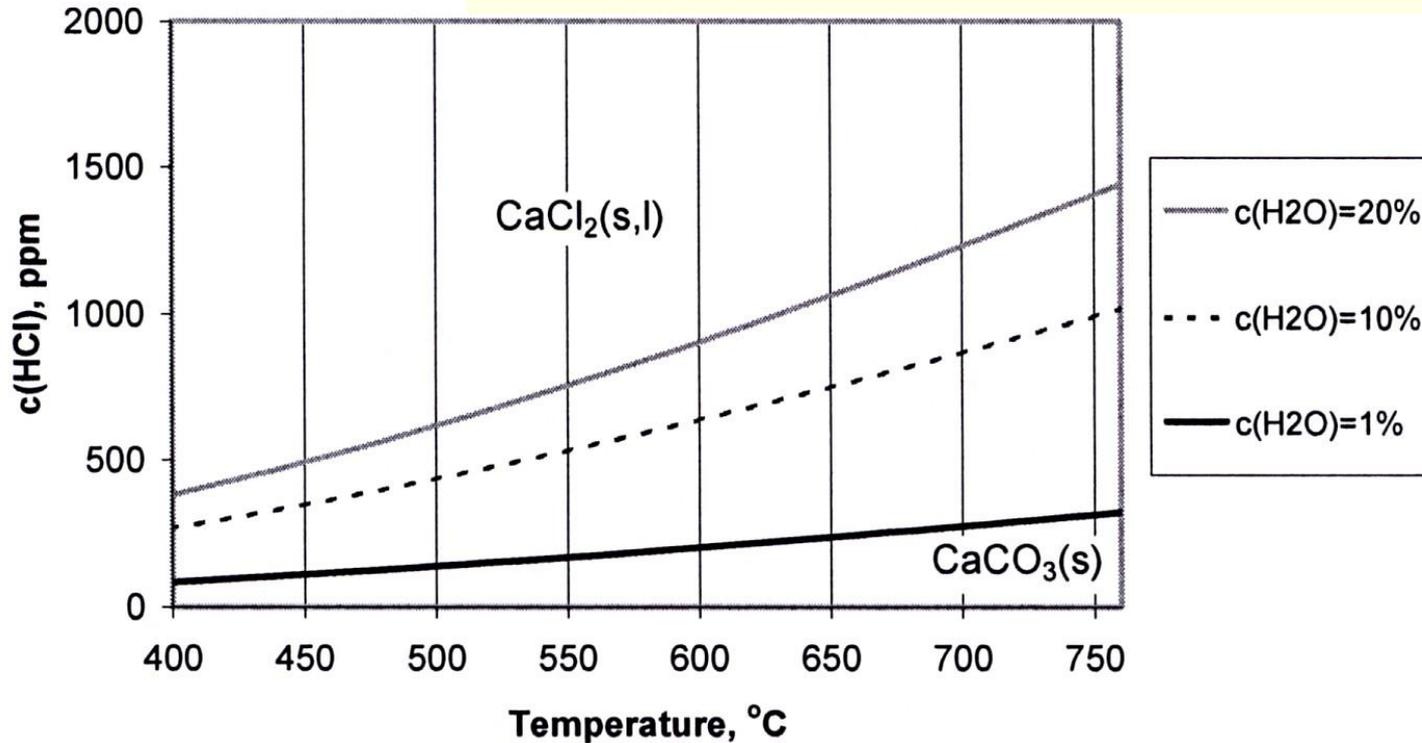
- Mechanische Verdichtung der feinen Partikel in der Belagsmatrix
- Recarbonatisierung der abgeschiedenen Calciumoxide im abgelagerten Belag
  - Volumenzunahme bei der Reaktion von CaO zu CaCO<sub>3</sub>
  - Festphasenreaktionen mit Kristallprossungen durch lokal stattfindende exotherme Reaktion





Quelle: Partanen, J.: Chemistry of HCl and Limestone in Fluidised Bed Combustion, Figure 11; eingefärbt durch CheMin

Einfluss von Feuchte und HCl-Anteil im Gasraum  
auf die Stabilität von Calciumcarbonat



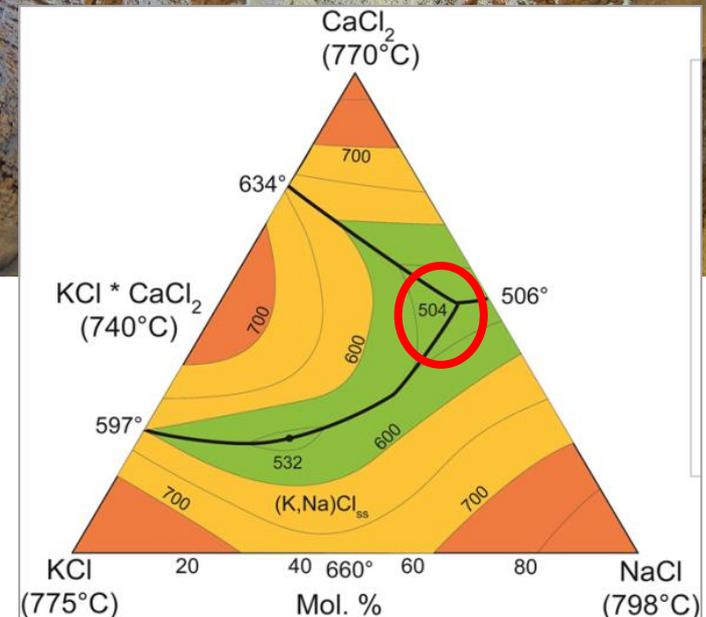
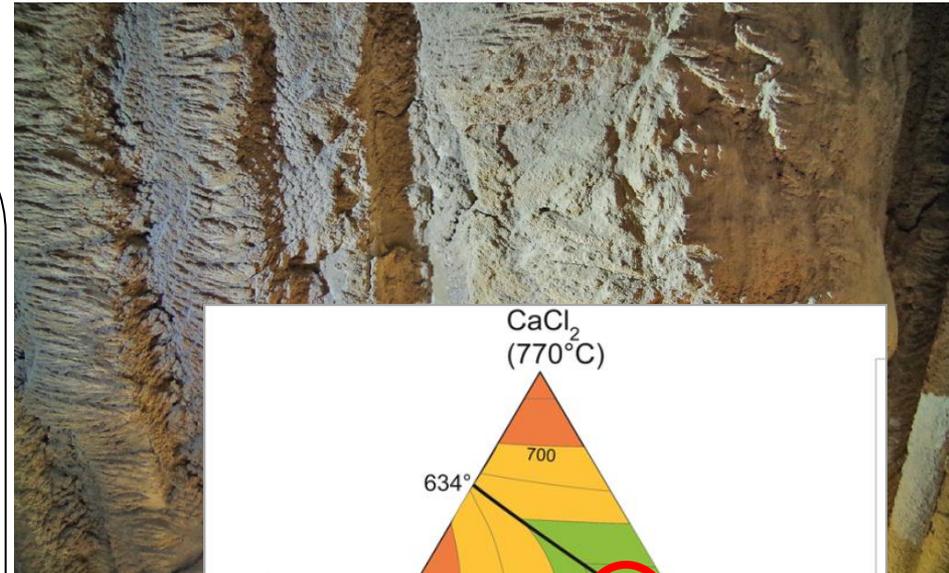
Quelle: Partanen, J.: Chemistry of HCl and Limestone in Fluidised Bed Combustion, Figure 9

### Verbrennung von Brennstoffen mit Calciumcarbonat und Chlor

→ Harte und schnell wachsende (=dicke) Beläge im Strahlungsteil und am Übergang vom Strahlungsteil in den Berührungsteil

Hervorgerufen durch klebrige Salzspezies:

- Aufgrund der Sättigungseigenschaften der Calciumchloridspezies ergeben sich „flüssige“ Partikel bei der gegebenen Rauchgastemperaturen im Strahlungsteil
- Mischsalzbildung mit Kalium- und Natriumchloriden  
 → weitere Reduktion des Schmelzpunktes auf minimal 500 °C möglich



### Verbrennung von Brennstoffen mit Calciumcarbonat und Chlor

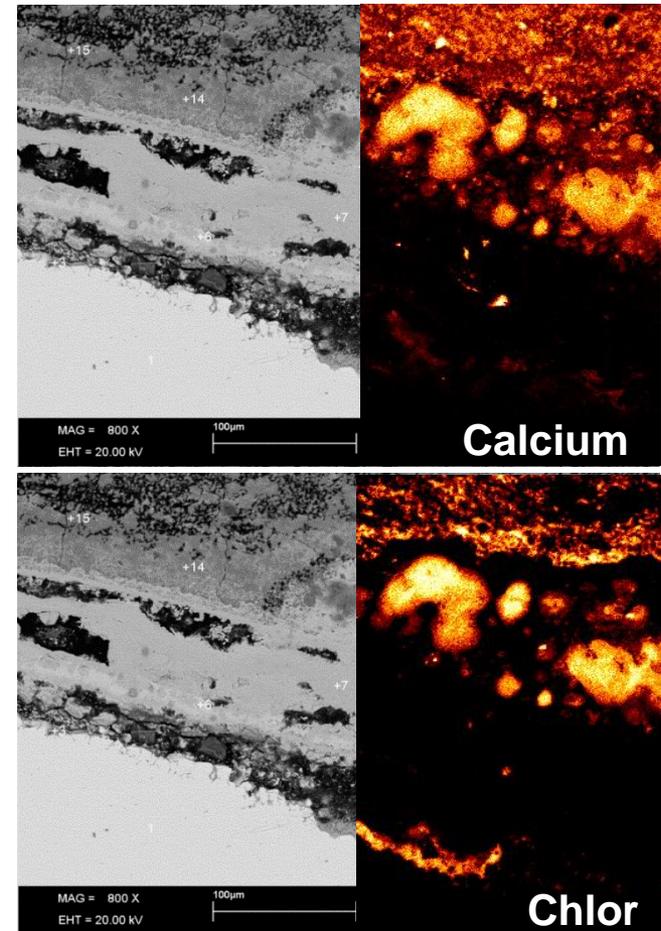
#### → Korrosion

##### Hervorgerufen direkt durch:

- Calciumchlorid induzierte Hochtemperaturkorrosion
- Calciumchlorid induzierte Salzschnmelzenkorrosion
- Taupunktskorrosion durch Deliquescenz aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften des Calciumchlorids

##### Hervorgerufen indirekt durch:

- Einbindung von  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  im Strahlungsteil, Begünstigung von Alkali- und Schwermetall-Chlorkorrosion und von Alkali- und Schwermetall-Salzschnmelzenkorrosion



Mit zunehmendem Gehalt an Carbonaten im Brennstoff sind u.a. folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Die Zersetzung der Carbonate ist abhängig vom Brennstoff, den Prozessbedingungen und den konstruktiven Gegebenheiten in der Anlage.
- Carbonate im Brennstoff erhöhen die Aschefracht.
- Die Freisetzung des CO<sub>2</sub> reduziert den Heizwert, da anorganisch gebundener Kohlenstoff im Gegensatz zu organischem kein Energielieferant ist.
- Carbonate sind aufgrund der kleinen Partikelgröße sehr reaktiv.
- Carbonate beeinflussen die Belagseigenschaften und können die Verschmutzungs- und Korrosionsneigung verstärken.