

Online Beprobung und Analyse der chemischen Zusammensetzung von Rohbraunkohle in Tagebauen und Kraftwerken

Dipl.-Ing. Stefan Brauer

APC GmbH, 63225 Langen

Kurzfassung

Nach Vorstellung der Firma APC werden zunächst die Ziele und Vorteile der Online Analytik, anschliessend die technische Umsetzung in für den Kraftwerks- bzw. Tagebaubetrieb tauglichen Geräte beschrieben. Dabei wird insbesondere auf das vielerorts bewährte Konzept SOLAS[®] eingegangen, welches sich durch die Verbindung eines pneumatischen Probentransportsystems mit dem Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse auszeichnet. Nach Beschreibung von verschiedenen Varianten zur Probenahme und Probenaufbereitung sowie der Funktionsweise von SOLAS[®] werden abschliessend die wesentlichen technischen Weiterentwicklungen der letzten Jahre sowie ein Praxisbeispiel gezeigt.

Vorstellung Fa APC

Die Firma APC wurde 1986 gegründet und ist seitdem in den Bereichen Online-Analytik für Schüttgüter sowie dem Themenkomplex Umweltanalytik (z.B. Sanierungsberatung für Asbest, Luftqualitätsmessungen für Asbestfasern bzw. Mineralfasern usw.) tätig. Das Unternehmen beschäftigt derzeit 11 Mitarbeiter und erwirtschaftet einen Umsatz von ca. 1,5 Millionen Euro pro Jahr. Die Firma hat zwei Firmensitze im Raum Frankfurt, die Komponenten und Anlagen zur Online Analyse werden weitgehend am Standort Langen gefertigt.

Ziele der Online-Analytik

Zu den Zielen der Online Analytik gehört die zeitnahe Verfolgung von Qualitätsänderungen. Dabei ist es primär wichtig, Trends in der Qualität zu erkennen bzw. unerwartete Spitzenwerte einzelner Analysenparameter zu detektieren. Die Online-Analytik dient als zusätzliches Instrument zur Überwachung der Qualität, nicht als Ersatz von anderen Instrumenten wie z.B. der geologischen Vorerkundung in Verbindung mit der Laboranalytik.

Je nach Anwendungsfall können die Daten zu unterschiedlichen Zwecken genutzt werden. Die von APC installierten Geräte werden z.B. zum Sortieren des Materials vor Einlagerung in Zwischenbunker, Erkennen von Sandeinbrüchen für Brikettierkohle, Einhaltung des SO₂

Grenzwertes in Kraftwerken, Erkennung von verschlackungskritischen Kohlen in Kraftwerken oder allgemein zur Wareneingangs bzw. Ausgangskontrolle verwendet.

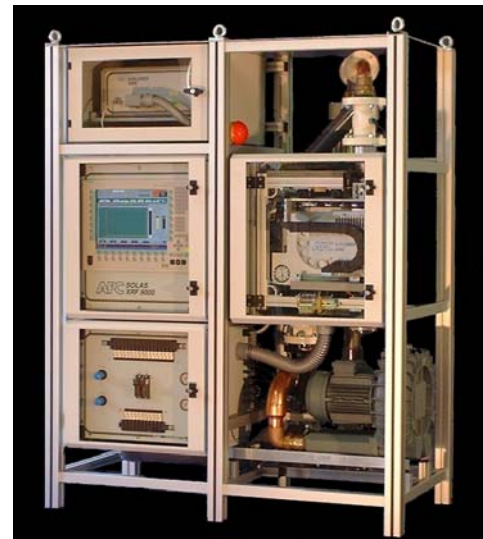
Vorteile der Online-Analytik

Hauptansatzpunkt der Online-Analytik ist die Tatsache, dass in der Kette *Probenahme – Probenaufbereitung – Analyse* die grössten Abweichungen durch die Probenahme, nicht jedoch durch die Aufbereitung und Analyse verursacht werden. Durch eine hohe Probenahmefrequenz können dieser Abweichungen gemäß den Regeln der Statistik erheblich vermindert werden. Dies gilt umso mehr, je grösser die Schwankungen der Qualität des zu untersuchenden Guts über der Zeit sind. Auch wenn die einzelne Analyse eines Online-Analysegeräts nicht die Analysegenauigkeiten eines Labors erzielt, so kann doch der für einen Zeitabschnitt gebildete Mittelwert eines Online Analysegeräts durch die hohe Probenahme & Analysefrequenz genauer sein als wenige, sehr genau analysierte Proben.

SOLAS®

APC bietet je nach Anwendungsfall verschiedene Ausbaustufen der Online-Analysegeräte an. Allen Ausbaustufen gemeinsam ist ein pneumatischer Probentransport des aufbereiteten Probenmaterials zum Analysengerät und die Analyse nach dem Verfahren der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. Alle hierfür notwendigen Komponenten sind in einem kompakten Gerät namens SOLAS®, das die Basis für alle APC Online Analyseapplikationen bildet, zusammengefasst.

Im folgenden werden die einzelnen Verfahrensschritte für ein Online-Analysesystem erläutert.



SOLAS® neueste Generation

Probenahme-Varianten

Je nach Applikation kommen für die Versorgung von SOLAS® mit Probenmaterial unterschiedliche Verfahren zur Probenahme zur Anwendung. Diese sind zum Beispiel:

- SOLAS® saugt Probenmaterial direkt aus dem Fallstrom in einer Bandübergabe (z.B. Zement-Rohmehl, Eisenerz, Braunkohle). Dies ist die einfachste und kostengünstigste Lösung, die bereits für sehr viele Problemstellungen ausreichend ist.

- Anbindung an vorhandene Probenahmesysteme (z.B. Löffelprobenehmer, Hammerprobenehmer etc.), Absaugen des Probenmaterials am Austrag der Primärprobenahmesysteme bzw. am Austrag von Zerkleinerungseinheiten.
- kontinuierliche Probenahme mittels Stangensizer und Probenahmeschnecke / Förderband, Probenaufbereitung mittels Hammermühle, Probenteilungsschnecke und 2. Hammermühle, anschliessendes Absaugen des Probenmaterials durch SOLAS[®]. Diese Variante, bestehend aus den Komponenten kontinuierliche Probenahme, Probenaufbereitung und SOLAS[®] wird im folgenden ausführlicher beschrieben.

Kontinuierliche Probenahme mit Stangensizer

In einer Bandübergabe oder einem Fallschacht fällt der zu beprobende Materialstrom auf einen Gitterkasten, der eine Fraktion von ca. < 20 mm abscheidet. Aus dem Gitterkasten wird das Probenmaterial (ca. 3 t/h) durch eine Förderschnecke abgefördert. Prinzipiell können hier aber je nach örtlichen Gegebenheiten auch andere Förderer (z.B. Förderband usw.) zum Einsatz kommen.

Probentransport / Aufbereitung

Am Austrag des Primärprobenehmers wird das Material mittels eines Gurtförderers zur Aufbereitungseinheit, die in einem eigenen Container untergebracht ist, transportiert. Im Aufbereitungscontainer wird das gesamte Probengut mit einer Hammermühle zunächst auf < 10 mm zerkleinert. Anschliessend wird das gemahlene Gut über einen Teiler dem Einlauf einer zweiten Probenförderschnecke zugeführt. Diese Probenförderschnecke führt das abgezweigte Material einer zweiten Hammermühle zu, die das Material auf < 2mm zerkleinert. Am Austrag der 2. Mühle befindet sich ein Rohrabzweig, der es dem SOLAS Gerät ermöglicht, aus dem Fallstrom des gemahlene Probengutes eine Probe anzusaugen.



Stangensizer zur Probenahme



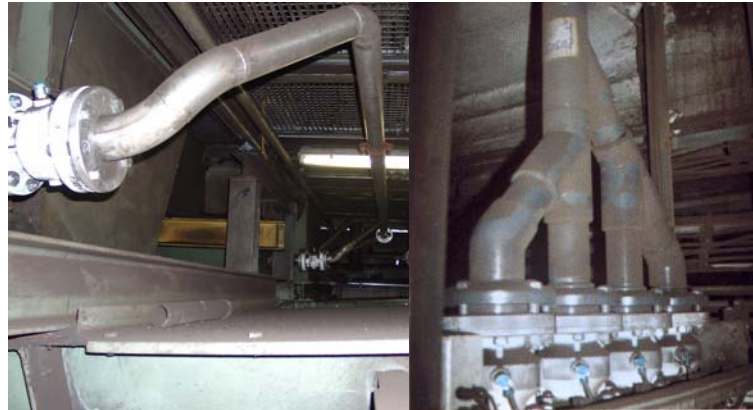
Probentransportband, Aufbereitungs-Container und Analysecontainer



Hammermühle zur Aufbereitung

Pneumatischer Probentransport

Aus dem aufbereiteten Probenstrom wird über einen Rohrstutzen ein Teilstrom abgesaugt und zum Analysencontainer transportiert. Dies geschieht in Edelstahl oder PVC Rohrleitungen DN 65 mit Transportgeschwindigkeiten von ca. 10 m/s, so dass die Proben bereits nach wenigen Sekunden am Analysecontainer zur Verfügung stehen. Der pneumatische Probentransport ermöglicht auch den Transport und damit die Beprobung von verschiedenen Probenahmestellen. Beispielsweise verzweigen sich die Rohrleitungen bei einer Installation im Kraftwerk Neurath (RWE Power AG) zu 6 Probenahmestellen, die je nach Bedarf angesteuert werden können.



Verteilung auf 4
Probenahmestellen

Probentransportleitung

Probenaufbereitung < 200 µm

Innerhalb des Analysencontainers befindet sich als letzter Aufbereitungsschritt eine Mühle, die nach dem Prinzip einer Turbomühle arbeitet. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen relativ geringen Verschleiss der Mahlwerkzeuge aus, da ein erheblicher Anteil der Mahlarbeit durch Luft-Microwirbel und Partikel-Kollision des zu mahlenden Gutes erfolgt. Die im Luftstrom transportierte Kohleprobe wird dabei während des pneumatischen Transports durch die Mühle innerhalb weniger Sekunden auf eine Korngröße von kleiner 200 µm heruntergemahlen.



Probenmaterial vor und nach Feinstmühle

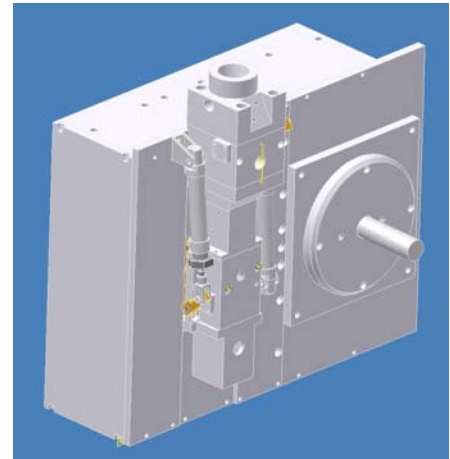


Air-Mill 6000

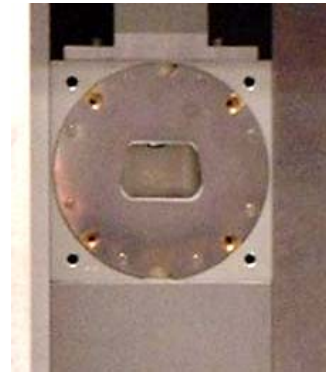
Probenabscheidung

Nach dem die Probe auf $< 200 \mu\text{m}$ aufgemahlen im Luftstrom vorliegt, wird sie von einem Zyklon aus dem Luftstrom abgeschieden und in einer Probenvorkammer gesammelt. Ein Sensor detektiert, wann der für eine Analyse ausreichende Füllstand in der Vorkammer erreicht ist. Ist die Vorkammer mit genügend Probenmaterial gefüllt, so wird durch mehrere Membranventile der von einem Seitenkanalverdichter erzeugte Luftstrom umgesteuert und die Probensammlung abgebrochen. Durch das Umsteuern des Luftstroms werden dann die Feinstmühle sowie die Probentransportrohrleitungen mit sauberer, bei Bedarf vorgewärmter Luft gespült.

Die abgeschiedene Probe wird anschliessend in die vertikal angeordnete Messkammer umgefüllt, die auf einer Seite durch eine speziell für die nachfolgende Röntgenfluoreszenzanalyse geeignete Folie verschlossen ist. Durch dieses Folienfenster hindurch findet die RF-Analyse statt.



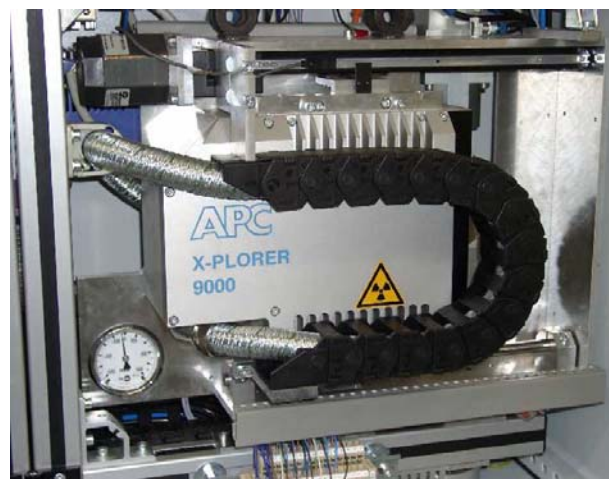
Messzelle mit Probenvorkammer, Probentransfer, Messkammer sowie Drehteller zur automatischen Rekalibrierung des Analysators.



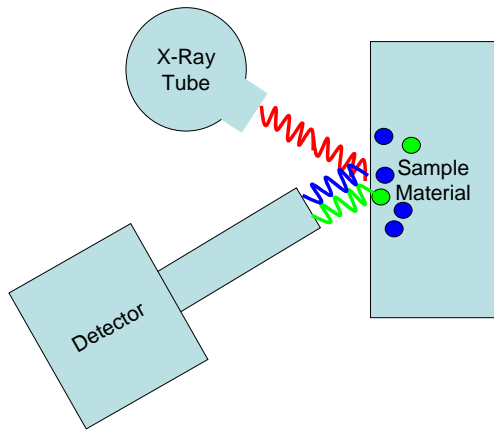
Messzellenfenster

Röntgenfluoreszenzanalyse

Der Röntgenfluoreszenzanalysator besteht im wesentlichen aus einer Röntgenröhre sowie dem Röntgenfluoreszenzdetektor, die beide in einem kompakten Gehäuse in geringem Abstand vor dem Messzellenfenster angeordnet sind. Als Röntgenröhre kommt eine Miniatur-Röntgenröhre mit einer Leistung von maximal 9 Watt zum Einsatz, das Gerät ist so gekapselt, dass es gemäß Röntgenverordnung als Vollschutzgerät anzusehen ist.



Messkopf des XRF-Analysators



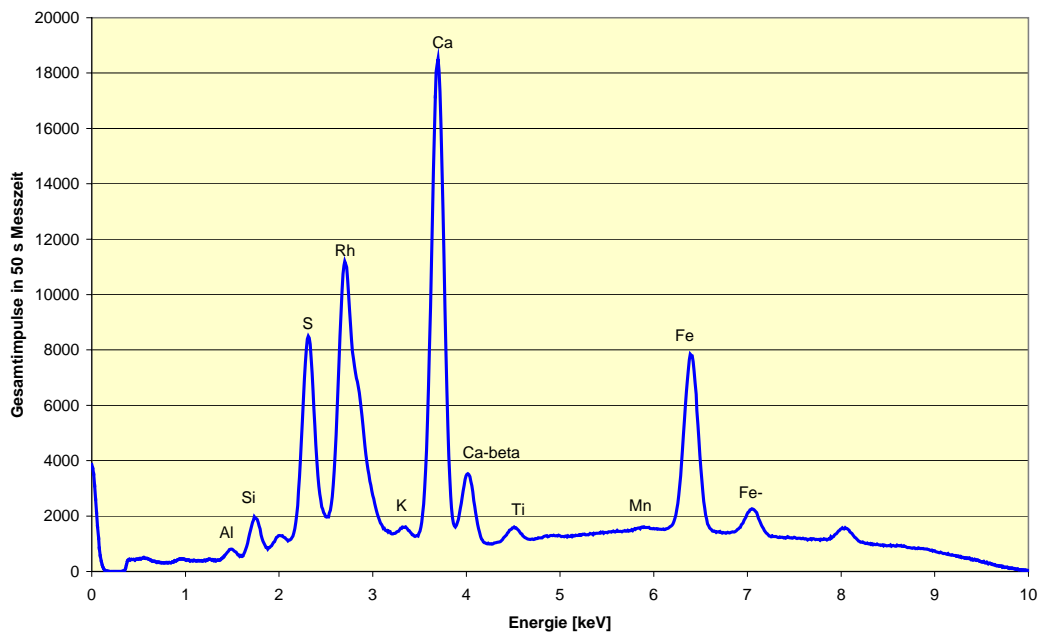
Prinzip Röntgenfluoreszenzanalyse

Die von der Röntgenröhre emittierten Röntgenstrahlen treffen auf die Probenoberfläche und interagieren mit den Elektronen der in der Probe enthaltenen Atome. Dabei kann ein Röntgenquant mit genügender Energie ein Elektron von einer Schale herauslösen und auf eine andere Schale mit höherer Energie befördern. Beim Zurückfallen des Elektrons auf seine ursprüngliche Schale wird ein Röntgenquant mit der Energie, die der Differenz der Energien der beiden Schalen entspricht, frei. Da diese Energiedifferenz für jede Atomsorte unterschiedlich ist, kann anhand der Energien die Atomsorte identifiziert werden. Der Energiebereich

der in der Braunkohle interessierenden und mit diesem Verfahren messbaren Elemente liegt im Bereich von ca. 1,5 keV (Aluminium) bis 6,4 keV (Eisen).

Die von der Probe zurückgestrahlte Röntgenfluoreszenzstrahlung wird von einem energiedispersiven, (d.h. alle einfallenden Röntgenquanten werden simultan gemäß ihrer Energie klassifiziert und innerhalb jeder Klasse gezählt) Halbleiterdetektor aufgenommen.

Nachstehend ist ein für Braunkohle typisches Röntgenfluoreszenzspektrum aufgeführt.



Man erkennt die Röntgenfluoreszenz-Peaks für die einzelnen Elemente Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn und Fe sowie die Rückstreuung der hier eingesetzten Rhodium-Röntgenröhre. Da in erster Näherung die Peakfläche proportional zu den in der Probe enthaltenen Konzentrationen ist, kann nach

Kalibrierung des Geräts mit Hilfe geeigneter Kalibrierproben aus den Peakflächen die Gehalte in der Probe bestimmt werden.

Die Analysenzeit im SOLAS Gerät beträgt je nach Applikation zwischen 60 Sekunden und 180 Sekunden, so dass unter Berücksichtigung der Probenhandlingzeiten nahezu jede Minute ein Datensatz zur Verfügung stehen kann.

Die einzelnen Komponenten werden in Oxide umgerechnet und anschliessend aufaddiert. Dieser Wert bildet den von SOLAS bestimmten Aschegehalt.

Entwicklungen

Im Laufe der letzten Jahre wurden einige wesentliche Weiterentwicklungen vorgenommen:

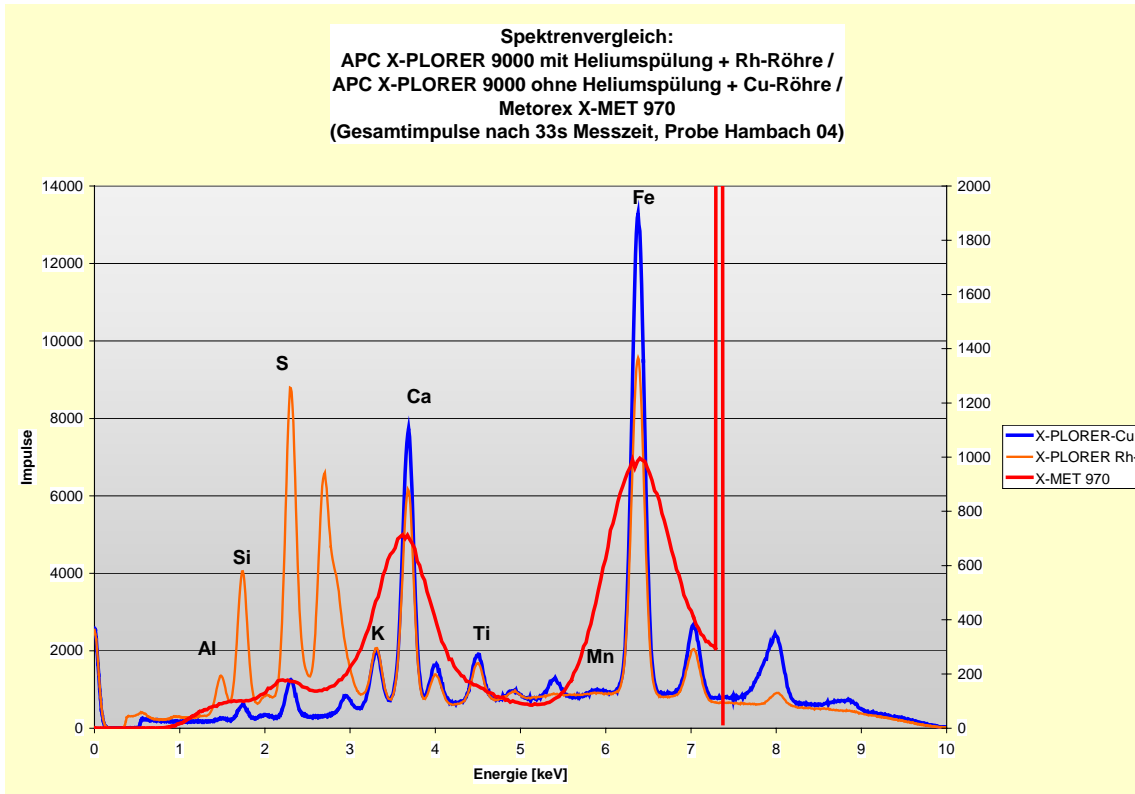
- Entwicklung einer für den Online-Betrieb tauglichen Feinstmühle
- Ersatz der bisher eingesetzten Röntgenfluoreszenzdetektor (Proportionalzählrohre) durch Halbleiterdetektoren
- Optionale Ausrüstung der Analysatoren mit Heliumspülung

Die feine Aufmahlung des Probenmaterials durch die Feinstmühle gewährleistet, dass die einzelnen Beimengungen in der Probe homogen verteilt und von der nachfolgenden RF-Analyse genauer als ohne Aufmahlung erfasst werden. Sogenannte Korngrösseneffekte, wie sie in der Röntgenfluoreszenzanalyse bekannt sind, werden durch die feine Aufmahlung deutlich vermindert. So konnte z.B. die Bestimmung des Eisengehaltes in Kohlen mit sideritischen Beimengungen bzw. die Si-Bestimmung für Sande mit unterschiedlichen Korngrössen erheblich verbessert werden.

Durch den Einsatz des Halbleiterdetektors wurde die Auflösung (Breite eines Peaks) ca. um den Faktor 8 verbessert. Dadurch können Elemente, die nur geringfügig voneinander abweichende Röntgenfluoreszenzenergien aufweisen und deren RF-Linien bisher interferierten, getrennt voneinander aufgelöst werden und daher genauer bestimmt werden (Beispiel Kalium / Calcium).

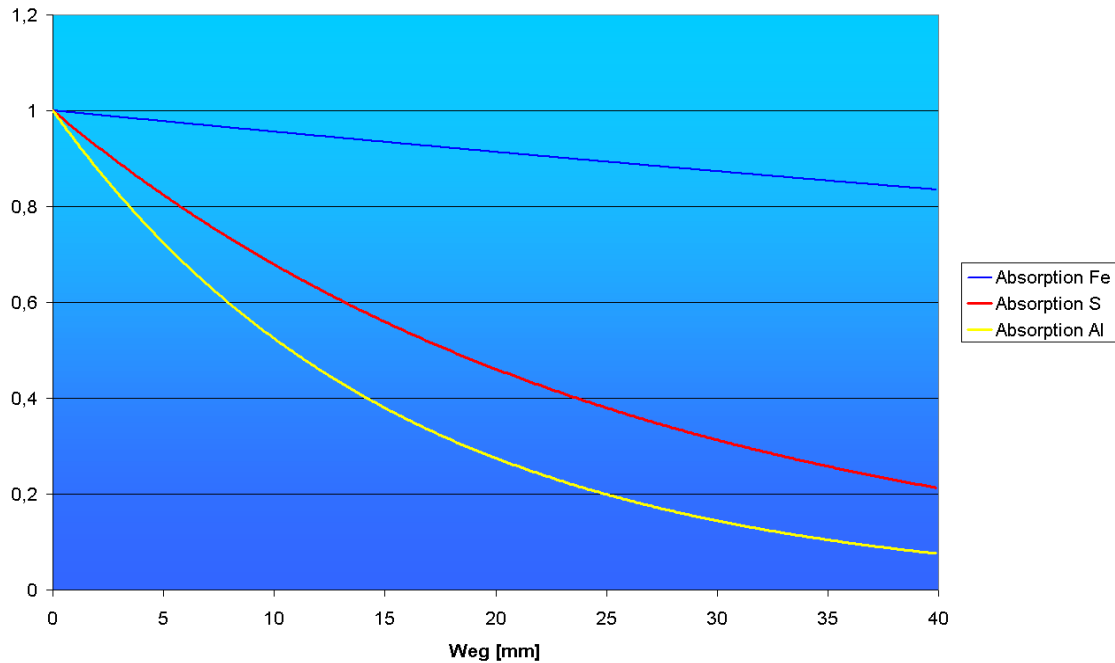
Weiterhin konnten mit dem neuen Detektortyp die Zählraten (Anzahl von registrierten Röntgenquanten pro Sekunde) um den Faktor 5 gesteigert werden, was sich ebenfalls als verbesserte Analysengenauigkeit auswirkt und kurze Messzeiten möglich macht.

Durch die Heliumspülung wird die Absorption der Röntgenfluoreszenzstrahlung auf dem Weg von der Probe zum Detektor, der normalerweise durch Luft zurückgelegt wird, verringert. Da die Absorption in Luft umso grösser ist, je niedriger die charakteristische RF-Energie ist, bewirkt die Heliumspülung besonders für die sogenannten „leichten“ Elemente mit niedrigen RF-Energien wie z.B. Aluminium und Silizium eine Verbesserung der Empfindlichkeit.



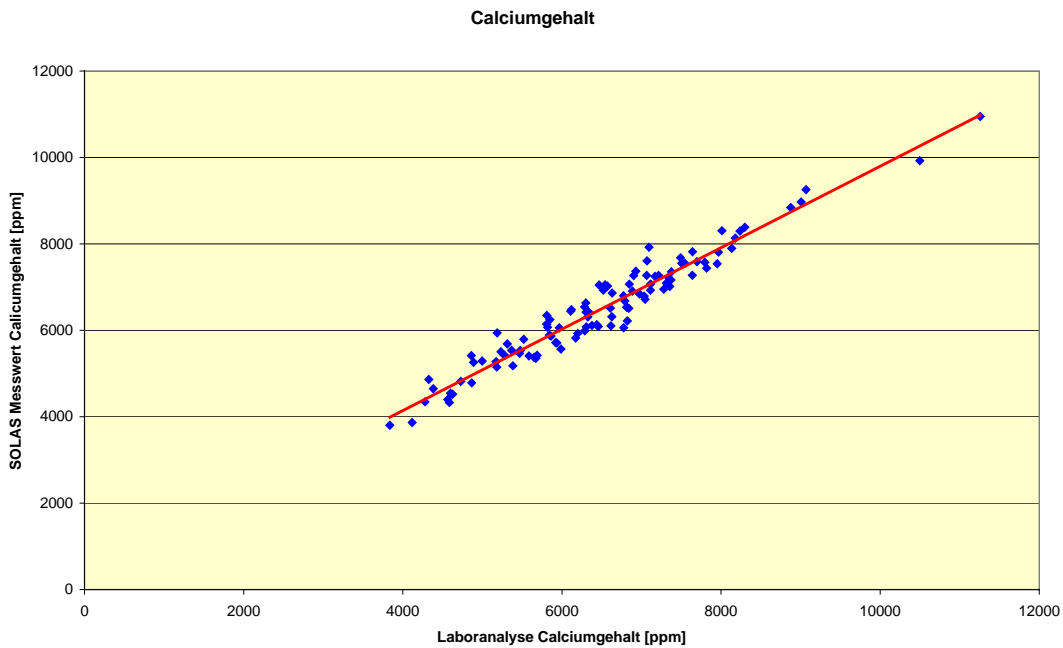
Vergleich von Röntgenfluoreszenzspektren: Verschiedene Detektoren, Einfluss Heliumspülung

Absorption von RF-Strahlung verschiedener Elemente in Luft



Absorption von Röntgenstrahlung unterschiedlicher Energien in Luft

Insgesamt werden in der aktuellen Generation von SOLAS Geräten Genauigkeiten von ca. 10 % relativ für die in der Braunkohle relevanten Analysenparameter Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn und Fe sowie den Aschegehalt erreicht. Die folgende Grafik zeigt als Beispiel die Ergebnisse des Calciumgehaltes für einen Satz Rohkohleproben, ermittelt vom Labor und von SOLAS.



Vergleich Analysenwerte Labor / SOLAS

Die Daten der Online-Analytik werden an die übergeordnete Leittechnik weitergegeben oder in der Leitwarte von einem eigenen Visualisierungssystem (siehe nachstehendes Beispiel) angezeigt.

START AUTO
F1

START HAND
F2

STOP
F3

ENDE
F4

ÜBERSICHT F5

SERVICE F8

03.01.03 11:51:33

BALKENDIAGRAMME F6

PROBENAHMEORT F9

Standort
SOLAS:
BLOCK A-D

EINZELERGEBNISSE F7

KALIBRIERKURVE F10

Anlage
AKTIV

Betriebsart
AUTO

Phasen
SAMMLUNG RUECKBLASEN

Analyse
INAKTIV

Förderung
EIN

Band
POSITION 1

Messung_vom_S_ASCHE_FE

100 %

49 s

146

+100
+80
+60
+40
+20
+0

+200
+160
+120
+80
+40
+0

250
220
190
160
130
100

Relative Saug-Zeit Aktuelle Saug-Zeit Gain-1/ve.t

Kurvenauswahl

S_ASCHE_FE

HEIZW_K_CA

AL_SI

Schwefel
0.35

Asche
4.3

Fe
2503

Heizwert
8647

K
25

Anzahl Proben seit Störung: **9912**

Datum	Uhrzeit	Schwefel	Asche	Eisen	Heizwert	Kalium	Calcium	Aluminium	Silicium	Meldung	SAUGZEIT	CODE
03.01.03	11:49:34	0.354979	4.55356	2562.93	8519.52	25	7881.86	378.938	6586.76	Ergebnis Band 1	31	11111317
03.01.03	11:49:51	0.385405	4.2741	2498.65	8721.06	25	7809.45	326.548	6589.58	Mittelwert Anzahl: 4		
03.01.03	11:50:41									EIN		

9

Fazit

Mit der jetzigen Generation von Online-Analysatoren stehen robuste, zuverlässige und leistungsfähige Geräte zur zeitnahen Überwachung der Elementgehalte wie auch von summarischen Grössen wie dem Aschegehalt der Braunkohle zur Verfügung. Durch die Anpassungsfähigkeit von SOLAS[®] kann den spezifischen Anforderungen des Betreibers bzw. den örtlichen Gegebenheiten Rechnung getragen werden, wobei sogar die Beprobung verschiedener Probenahmestellen möglich ist. Der Einsatzbereich der Online-Analysatoren deckt die gesamte Breite von der Braunkohlegewinnung bis zur Verwertung im Kessel ab.

Statistische Daten

Einige Daten zu APC Online-Analysatoren:

- Erste Installation 1988 im Tagebau Garzweiler.
- Insgesamt 16 Online-Analysatoren ausgeliefert.
- APC Online-Analysatoren haben bisher ca. 10 Millionen Proben analysiert.