Lehrstuhl für ökologische Chemie und Umweltanalytik
der Technischen Universität München

Verbrennung biogener Brennstoffe in stationären Wirbelschichtfeuerungen

Michael Ottmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff

Prüfer der Dissertation:
1. Univ.-Prof. Dr. rer.nat., Dr. h.c. (RO) Antonius Kettrup, em.
2. Univ.-Prof. Dr. rer.nat., Dr. agr.habil., Dr. h.c. (Zonguldak University / Türkei) Harun Parlar
3. Priv.-Doz. Dr.-Ing. Jürgen M. Karl

Die Dissertation wurde am 26.10.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 13.03.2007 angenommen.

Danksagung

Die Messungen und Versuche zur vorliegenden Arbeit wurden von Februar 2000 bis September 2003 am Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen (LTK) der TU München / Forschungsgelände Garching unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dietmar Hein im Fachbereich von Priv. Doz. Dr.-Ing. Jürgen Karl durchgeführt. Mein Betreuer im naturwissenschaftlichen Bereich war Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Antonius Kettrup, Leiter des Instituts für Ökologische Chemie der GSF in Neuherberg, und des Lehrstuhls für ökologische Chemie und Umweltanalytik im Wissenschaftszentrum Weihenstephan.

Prof. Hein danke ich für meine Etablierung in der Energietechnik und die ständige Förderung dieser Arbeit - Jürgen danke ich für die Initiierung der Projekte und die vielen weiterführenden Ideen und Diskussionen - Prof. Kettrup danke ich für die geduldige Betreuung und verantwortliche Leitung der Dissertation und Prüfung. Ohne Eure Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Für die praktische Unterstützung - nicht nur im Rahmen der Forschung - danke ich allen Mitarbeitern der Werkstätten, besonders Jürgen Knösch und Albert Daschner.

Bei der Durchführung und Auswertung der zahlreichen Versuche haben mich vor allem meine Diplomanden Elisa Alonso-Herranz, Anneli Persson und Franz Brugger, sowie Nemanja Djokic unterstützt.

In meiner Zeit am LTK habe ich viel gelernt und durfte viele unterschiedliche Charaktere und Kulturen kennen lernen. Es sind sogar einige Freundschaften entstanden. Hier möchte ich Rupert Stocker, Markus Goldbrunner, Stephan Kuhn und Sotiris Karellas erwähnen. Außerdem danke ich auch allen nicht namentlich erwähnten Kollegen und Kolleginnen für das familiäre Arbeitsklima.

Ohne meine Geburt und einem Elternhaus mit vielen Extras hätte ich es natürlich nicht so weit gebracht, und deswegen danke ich meiner Mäm und meiner Oma in Reit im Winkl vor allem für die Vermittlung traditioneller Wertvorstellungen.

Und nicht zuletzt gibt’s da a liabs Diandl, das alle Hoch- und Tiefpunkte mitgemacht hat - mein Katl.

Verbrennung biogener Brennstoffe in stationären Wirbelschichtfeuerungen

1 EINFÜHRUNG 3

1.1 Energetische Nutzung von Biomasse 3

1.2 Probleme der thermischen Biomasseverwertung 4

2 STAND DES WISSENS, LITERATUR 6

2.1 Wirbelschichttechnik 6
2.1.1 Physikalische Grundlagen 6
2.1.2 Verwendete Bettmaterialien 10
2.1.3 Brennstoffeintrag 11

2.2 Eigenschaften des Brennstoffs Biomasse 14
2.2.1 Einteilung der Biomasse 14
2.2.2 Ursprung der Biomasse 14
2.2.3 Primäre und sekundäre Biomasse 14
2.2.4 Charakteristische Eigenschaften 15
2.2.5 Inhaltsstoffe der Biomassen 16
2.2.6 Verbrennung von Biomasse-Brennstoffen 22

2.3 Ascheschmelzverhalten und Agglomeration 25

2.4 Hochtemperatur-Chlorkorrosion 28
2.4.1 Chemische Reaktionen bei der Hochtemperatur-Chlorkorrosion 30
2.4.2 Reaktionen im Rauchgasstrom 30
2.4.3 Reaktionen an den Wärmeübertragern 32
2.4.4 Reaktionen in den Belägen an den Wärmeübertragern 32
2.4.5 Chlorangriff unter reduzierenden Bedingungen 33
2.4.6 Einfluss des Schwefelgehaltes bei der Verbrennung von Biomasse 34
2.4.7 Eigenschaften der Heatpipe 35

2.5 Aufgabenstellung 36

3 UNTERSUCHUNGEN ZUR VERTEILUNG UND WÄRMEENTBINDUNG VON BIOBRENNSTOFFEN IM REAKTOR 38

3.1 Verteilung der Biomasse im Wirbelbett 38
3.1.1 Aufbau und Durchführung zur Messung der Durchmischung 39
3.1.2 Versuchsparameter 40
3.1.3 Ergebnisse der Kaltgasversuche 40

3.2 Wärmeentbindung bei stationärem Betrieb 43
3.2.1 Aufbau und Durchführung der Messungen zur Wärmeentbindung 45
3.2.2 Versuchsparameter 48
3.2.3 Ergebnisse der Wärmeentbindung (stationär) 48

3.3 Wärmeentbindung bei instationärem Betrieb 52
3.3.1 Aufbau und Durchführung 56
3.3.2 Versuchsparameter 56
3.3.3 Ergebnisse der Wärmeentbindung (instationär) 57

3.4 Einfluss der Brennstoffverteilung auf die CO-Bildung 59

3.5 Schlussfolgerungen zur Verteilung und Wärmeentbindung 62

4 UNTERSUCHUNGEN ZUM AGGLOMERATIONSVERHALTEN VON BIOMASSEASCHEN 63

4.1 Phasendiagramme relevanter Stoffsysteme 63

4.2 Bestehende Methoden der Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens 68
4.2.1 Asche-Schmelzverhalten 68
4.2.2 Veraschung der Biobrennstoffe 68
4.2.3 Herstellung der Probekörper 69
4.2.4 Erhitzungsmikroskop 70
4.2.5 Auswerteverfahren 71
4.2.6 Versuche zu den Probenkörpern 76

4.3 Beschreibung eines standardisierten Vorgehens zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens 77
4.3.1 Veraschung der Biobrennstoffe 77
4.3.2 Präparation der Asche 79
4.3.3 Probekörperform 79
4.3.4 Pressdruck 81
4.3.5 Auswerteverfahren 82

4.4 Einfluss von Verfahrensschritten auf das Ergebnis 84
4.4.1 Blähen von Brennstoffaschen 84
4.4.2 Schmelzverhalten bei reduzierender Atmosphäre 85

4.4.3 Schmelzverhalten von Asche hergestellt bei 850°C ... 86

4.5 Schlussfolgerungen für eine Präzisierung zur Standardisierung ... 87

4.6 Messungen mit diesem System ... 88

4.7 Ergebnisse der Aschecharakterisierung ... 89
4.7.1 Ascheanalyse ... 89
4.7.2 Schmelzverhalten reiner Brennstoffaschen ... 91
4.7.3 Schmelzverhalten bei Vermischung mit Quarzsand ... 93
4.7.4 Schmelzverhalten von Strohasche mit Bettmaterialien ... 94
4.7.5 Schmelzverhalten bei Zugabe von Additiv ... 95
4.7.6 Zusammenfassung ... 96

4.8 Verbrennungsversuche zum Agglomerationsverhalten ... 98
4.8.1 Versuchsaufbau, Messverfahren und Parametervariationen ... 98
4.8.2 Ergebnisse der Verbrennungsversuche ... 101
4.8.3 Analytische Methoden zur Bestimmung der Aschebeladung des Wirbelbetts ... 104
4.8.4 Visuelle Beurteilung der Agglomerate ... 108
4.8.5 Zusammenfassung der Verbrennungsversuche ... 109

4.9 Schlussfolgerungen zur Agglomeration ... 109

5 UNTERSUCHUNGEN ZUR HOCHTEMPERATUR-CHLORKORROSION ... 111

5.1 Entwicklung der Heatpipe-Korrosionssonde ... 111
5.1.1 Festlegung der Anforderungen an die Heatpipe und ihre Kühlung ... 111
5.1.2 Auswahl und Vergabe der Heatpipe-Fertigung ... 111
5.1.3 Auslegung und Konstruktion des Sondenkastens und der Kühlung für die Heatpipes 112
5.1.4 Ermittlung eines geeigneten Beschichtungsverfahrens ... 112
5.1.5 Galvanisch hergestellte Eisenüberzüge ... 114
5.1.6 Ermittlung eines geeigneten Schichtdicken-Messverfahrens ... 117
5.1.7 Röntgenfluoreszenzanalyse ... 117

5.2 Verfahren zur Quantifizierung des Korrosions-Potentials ... 118
5.2.1 Messprogramm zur Korrosionsbestimmung ... 118
5.2.2 Herstellung von Modellbrennstoffen ... 120

5.3 Versuchseinrichtungen und Messungen ... 121
5.3.1 Korrosions-Vorversuche ... 121
5.3.2 Korrosions-Hauptversuche ... 122

5.4 Ergebnisse der Korrosionsmessungen ... 125

5.5 Bewertung der Abweichungen und Fehler ... 130

5.6 Schlussfolgerungen zur Korrosionsbestimmung 132

6 ZUSAMMENFASSUNG 133

6.1 Verteilung und Wärmeentbindung von Biobrennstoffen im Reaktor 133

6.2 Agglomerationsverhalten von Biomasseaschen 135

6.3 Hochtemperatur-Chlorkorrosion 136

6.4 Ausblick 136

7 LITERATURVERZEICHNIS 138

8 ANHANG 144

8.1 Tabellenverzeichnis 144

8.2 Abbildungsverzeichnis 144

Formelverzeichnis

A	[m²]	Querschnittsfläche
Ar	[-]	Archimedeszahl
$c_{p,Luft}$	[kJ/(kg·K)]	spezifische Wärmekapazität der Luft
$c_{p,RG}$	[kJ/(kg·K)]	spezifische Wärmekapazität
d_{SV} ?	[m]	mittlerer Partikeldurchmesser
ε, ε_L	[m³/m³]	Porosität (Lückengrad einer Feststoffschüttung)
g	[m/s²]	Gravitationskonstante
η_{WS}	[-]	Anteil der Wärmeentbindung im Wirbelbettbereich
H	[m]	Höhe
H_u	[kJ/kg]	unterer Heizwert
λ	[-]	Luftzahl
L_{min}	[kg/s]	zur stöchiometrischen Umsetzung mind. erforderliche Luftmenge
$(mc)_{WS}$	[kJ/K]	Wärmekapazität der Wirbelschichtverbrennungsanlage
$\dot{m}_B$	[kg/s]	Brennstoffmassenstrom
$\dot{m}_L$	[kg/s]	Luftmassenstrom
$\dot{m}_{Luft,ges}$	[m³/s]	Gesamtluftmassenstrom
$\dot{m}_{Luft,min}$	[m³/s]	zur stöchiometrischen Umsetzung mind. erforderlicher Luftmassenstrom
$\dot{m}_{RG}$	[kg/s]	Rauchgasmassenstrom
$\dot{M}$	[kg/s]	Massenstrom
μ	[m²/s]	kinematische Viskosität
$\dot{Q}_{ab}$	[kW]	abgeführte Wärmemenge
$\dot{Q}_{ab}$	[kW]	abgeführte Wärmemenge
$\dot{Q}_{ges}$	[kW]	Gesamtwärmestrom
$\dot{Q}_{WS}$	[kW]	im Wirbelbettbereich freigesetzter Wärmestrom
$\dot{Q}_{zu}$	[kW]	zugeführte Wärmemenge
p	[Pa]	Druck
P_{el}	[kW]	elektrische Leistung
p_{us}	[Pa]	Druck unter Siebboden
R	[J/(mol·K)]	allgemeine Gaskonstante

Re_L	[-]	Reynoldszahl am Lockerungspunkt
ρ_g	[kg/m³]	Gasdichte
ρ_p	[kg/m³]	Partikeldichte
S	[-]	Fluidisierungsfaktor
T	[K]	Temperatur
T_{ad}	[K]	adiabate Verbrennungstemperatur
T_{Luft}	[°C]	Lufttemperatur
T_{RG}	[°C]	Rauchgastemperatur
T_{WS}	[°C]	Temperatur im Wirbelbettbereich
u_L	[m/s]	Lockerungsgeschwindigkeit
u_{LR}	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit
$\dot{V}_L$	[m³/s]	Luftvolumenstrom

1 Einführung

1.1 Energetische Nutzung von Biomasse

Der weltweit ständig steigende Energiebedarf und die Umweltbelastung, die durch seine Deckung entsteht, erfordern neue Konzepte und Lösungen, um vorhandene Ressourcen sinnvoll und schonend einsetzen zu können. Die Energieumwandlung aus Biomasse kann dabei einen wichtigen Beitrag leisten. Als Biomasse bezeichnet man die Substanz aller lebenden und abgestorbenen Pflanzen und Tiere, sowie deren Abfallstoffe bzw. Nebenprodukte. Ausgenommen davon ist der Anteil an fossilen Energieträgern. Die Vorteile der Biomassenutzung liegen unter anderem in der CO_2-Neutralität, aber auch in mehr Unabhängigkeit in der Energieversorgung, sowie in einer Reduzierung von Rohstoffimporten. Verwertet man z.B. Altholz, so sind die Brennstoffkosten erheblich niedriger als bei herkömmlichen Hölzern. Da Altholz u.a. mit hohen Chlorkonzentrationen belastet ist, konnte man bis vor Kurzem erhebliche Entsorgungserlöse für die Abnahme erzielen. Bei Stromproduktion und -einspeisung nach dem gegenwärtigen Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) sind für Altholz-Einsatz - bei dessen Verbrennung - die selben Vergütungen erzielbar wie für unbelastete Brennstoffe. Die Mitte 2004 in Kraft getretene Neufassung des EEG bietet einen hohen Bonus für nachwachsende Rohstoffe („Nawaros“), zu denen beispielsweise Halmgüter und Getreideganzpflanzen zählen. Zusätzlich untersagt die Technische Anleitung Siedlungsabfall (TA-Si) die Deponierung von Klärschlamm mit bestimmten Glühverlusten, und seit 2005 die Deponierung von Stoffen, deren TOC (total organic carbon) > 1% (Deponieklasse I) bzw. TOC > 3% (Deponieklasse II) ist. Somit werden sich vermehrt Brennstoffe zur thermischen Verwertung anbieten, deren Verbrennung oft problematisch ist.

Energetische Nutzung biogener Brennstoffe hat die größten Potentiale für einen wirtschaftlichen Einsatz regenerativer Energien. Einfachste und bisher häufigste Nutzung ist die Verbrennung. Die Verbrennung von Biomasse stellt - neben der Vergasung - die wichtigste Form der Energieumwandlung dar. Das Hauptproblem von Rostfeuerungen ist die aufwändige Verbrennungsführung bei inhomogenen Brennstoffen. Es erfordert komplizierte Regelsysteme um „hot spots“ und unvollständige Verbrennung einzuschränken. Biobrennstoffe erfordern wegen ihrer stark unterschiedlichen Eigenschaften ein flexibles Verbrennungssystem. Die gleichzeitige Verwendung verschiedener und/oder inhomogener Brennstoffe ist am problemlosesten in Wirbelschicht-Systemen möglich. Aufgrund der hohen Wärmekapazität des Bettmaterials toleriert die Wirbelschicht sowohl sehr hohe, als auch schwankende Brennstofffeuchten, wie sie bei Biobrennstoffen nicht selten gegeben sind. Ein weiterer Vorteil von Wirbelschichtbrennkammern ist die gleichmäßige Temperaturverteilung im Bettbereich und die relativ geringe Reaktionstemperatur von meist unter 900°C. Ein bereits installiertes Wirbelschicht-System kann ohne große technische Änderungen zusätzliche Brennstoffe mitverwerten, oder gänzlich mit anderen Brennstoffen betrieben werden. Es gibt stationäre und zirkulierende Wirbelschichtreaktoren, beide können atmosphärisch oder unter Druck betrieben werden. Die Wirbelschicht-Technologie ist für die

Verbrennung fester Brennstoffe, insbesondere solche mit geringer Energiedichte - wie beispielsweise Biomasse-Brennstoffe - besonders geeignet. In der Wirbelschicht wird eine Partikelschüttung, bestehend aus Inertmaterial, mit Verbrennungsluft (Primärluft) durchströmt und dabei „fluidisiert“. Diesem fluidisierten Wirbelbett wird Brennstoff zugeführt und verbrannt.
Biomasse stellt jedoch auch besondere Anforderungen an die Wirbelschicht-Technologie. Für eine verstärkte Markteinführung von Anlagen zur thermischen Verwertung von Biomasse in Heizwerken und in Heizkraftwerken ist es notwendig, zu prüfen, inwieweit die bei der Kohleverbrennung gewonnenen Erkenntnisse für Wirbelschichtreaktoren auf die Verbrennung von biogenen Stoffen übertragbar sind. Vor allem ist es notwendig, die aus den besonderen Eigenschaften der Biomasse resultierenden Problemstellungen (z.B. Chlorgehalt, niedrige Ascheerweichungstemperaturen) und die, für den Betrieb einer Anlage bestehenden Risiken detailliert zu untersuchen und zu bewerten.

1.2 Probleme der thermischen Biomasseverwertung

Der Betrieb der in der thermischen Kohleverwertung bewährten Wirbelschichttechnik mit Biomasse bereitete in der Vergangenheit mehr Anpassungsprobleme als ursprünglich angenommen. Im Wesentlichen wurden in Wirbelschichten bei der Verbrennung biogener Brennstoffe drei Probleme beobachtet:

- das ungünstige Ascheschmelzverhalten
- der oft hohe Chlorgehalt der Brennstoffe
- die meist geringe Dichte der Brennstoffpartikel.

Vor allem die niedrigen Ascheerweichungstemperaturen verursachen große Probleme und Anlagenstillstände. Die Betriebstemperatur von ca. 800-900°C liegt in dem Bereich, in dem es zum Erweichen bzw. Schmelzen der Aschen einiger Biomassen, insbesondere von Halmgütern, kommen kann. Dieses Ascheerweichen führt zum Verkleben der Inertpartikel des Bettes, es bilden sich Agglomerate. Diese Agglomerate verändern das Strömungsbild des fluidisierten Wirbelschichtbettes - es kann zu einer Betriebsstörung der Wirbelschicht kommen. Verschlackungen sind auch für Rostfeuerungen ein großes Problem.
Für einige Betreiber ist es unerlässlich, korrosionsfördernde Bio-Brennstoffe mitzuverbrennen. Zum einen müssen z.B. Dänische Anlagenbetreiber gesetzlich bedingt Stroh mitverbrennen, zum anderen sollen wirtschaftliche Vorteile aus Wettbewerbsgründen genutzt werden. Anlagenbauer müssen sich dieser Herausforderung stellen und benötigen eine schnelle und reproduzierbare Methode um die dabei auftretende Hochtemperatur-Chlorkorrosion rechtzeitig zu erkennen. Für die Hochtemperatur-Chlorkorrosion sind - außer der Temperatur - bestimmte Brennstoffinhaltsstoffe verantwortlich. Diese sind hauptsächlich Alkalimetalle, Chlor und Schwefel. Der Einfluss von Chloriden und Sulfiden auf die

Korrosion sollte im Rahmen dieser Arbeit anhand von speziell entwickelten Sonden im Kurzzeitversuch bestimmt werden.
Brennstoffteilchen der einzelnen Biomassen unterscheiden sich äußerlich hauptsächlich in Form, Größe und Dichte. Diese Parameter verändern sich während der Reaktion (z.B. Verbrennung) jedoch stark. Für das Auslegen von Wirbelschichtfeuerungen ist es somit nötig, zusätzlich die Verteilung von Brennstoffteilchen im Wirbelbett, aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften zu bestimmen.
Um Messdaten aus Wirbelschichtreaktoren beurteilen zu können und die Möglichkeiten des Systems Wirbelschicht detailliert erfassen zu können, wurden Untersuchungen zur Verteilung von Brennstoffteilchen im Reaktionsraum unternommen. In weiteren Untersuchungen sind Wärmeentbindungen in Abhängigkeit von Brennstoff- und Betriebsparametern bestimmt worden.

2 Stand des Wissens, Literatur

2.1 Wirbelschichttechnik

2.1.1 Physikalische Grundlagen

Die Wirbelschichtfeuerung ist eine spezielle Verbrennungstechnologie, die einige Vorteile gegenüber anderen Technologien bietet. Es sind dies vor allem der, durch die ständige Durchmischung im Reaktor verursachte Temperaturausgleich und die, gegenüber anderen Systemen verbesserten Wärmeübertragungseigenschaften. Es besteht auch die Möglichkeit der gleichzeitigen Verbrennung unterschiedlicher Brennstoffe sowie inhomogener Brennstoffe. Die Verträglichkeit gegenüber hohen Brennstofffeuchten ist aufgrund der hohen Wärmekapazität des Wirbelschichtbettes gegeben [24]. Die relativ niedrigen Verbrennungstemperaturen sind insbesondere in Anbetracht der oft niedrigen Ascheerweichungstemperaturen von Biomasse-Aschen von Vorteil.

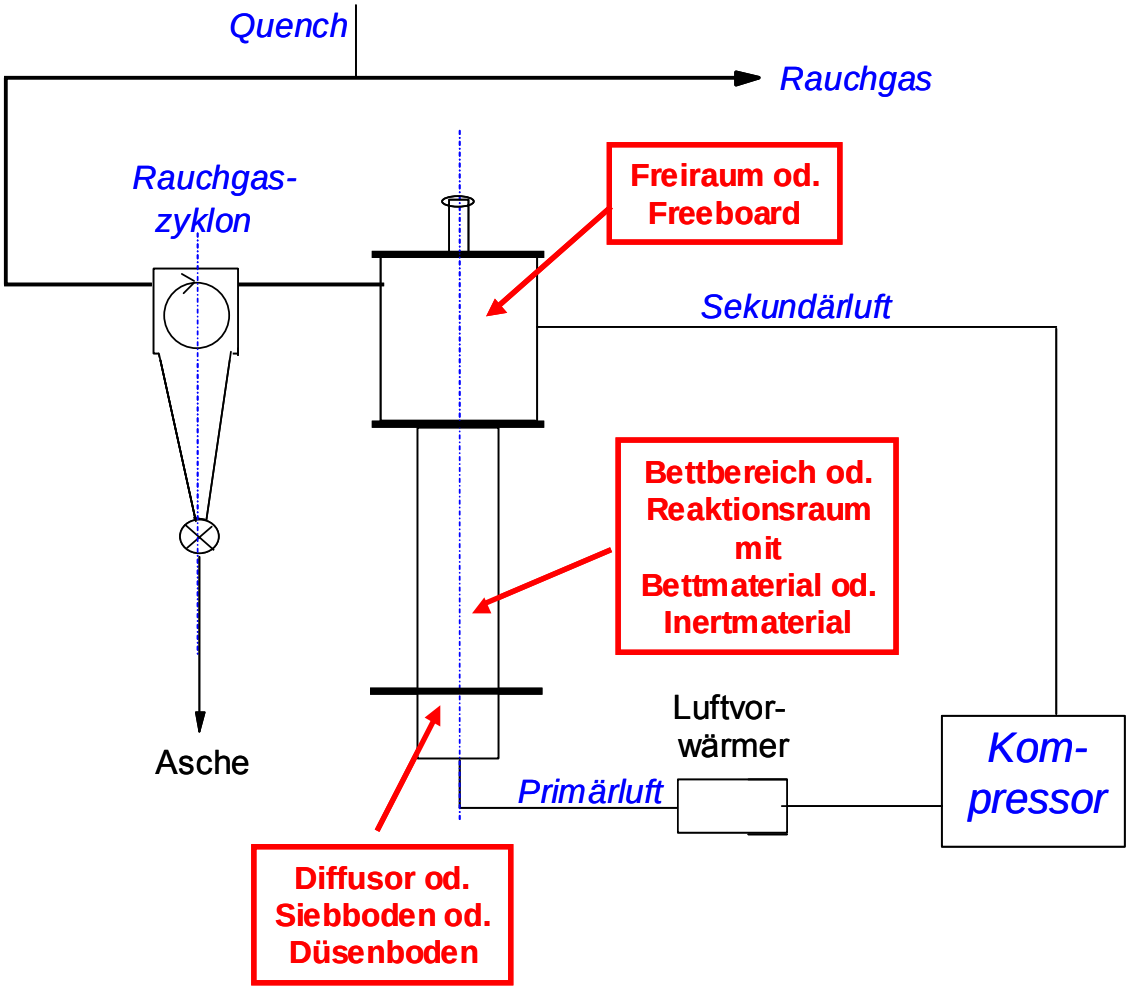

Abb. 2.1: Schema eines stationären Wirbelschichtreaktors mit üblichen Bezeichnungen der Hauptkomponenten

Der für die im Folgenden verwendete Wirbelschichtreaktor besteht aus einem zylindrischen Behälter, der mit einem körnigen Gut beladen ist, das von unten nach oben von einem Fluid (hier Gas) durchströmt wird, wobei grundsätzlich die Dichte des Gases kleiner als die Dichte des Feststoffes ist ($\rho_{Gas} < \rho_{Feststoff}$).

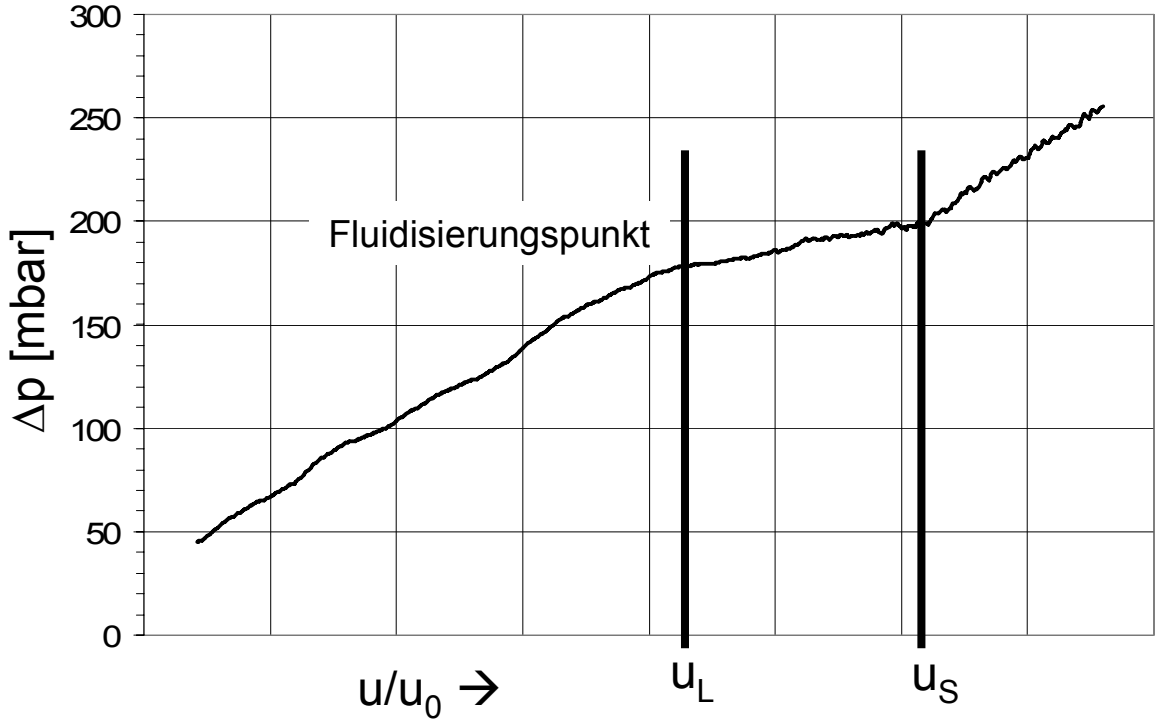

Abb. 2.2: Druckverlauf über einer Wirbelschicht

Kennzeichnend für eine Wirbelschicht ist das Erreichen des Fluidisierungspunktes bei einer bestimmten Anströmgeschwindigkeit (Abb. 2.2). Dieser ist dadurch ersichtlich, dass bei weiterer Erhöhung des Gasdurchflusses nur noch eine geringe Erhöhung des Druckverlustes über der Schicht erfolgt. Unter Fluidisierung versteht man, dass sich die Bettpartikel von der Strömung mitgerissen bewegen, dadurch in einen fluidähnlichen Zustand übergehen und so das „feste“ Materialbett aufgelöst wird. Die Bettpartikel werden dabei von der Strömung angehoben und bleiben in Schwebe, das Bett ist in einen fluidähnlichen Zustand übergegangen. Dies gilt - bei einem bestimmten Betriebszustand - jedoch nur für Partikel einer bestimmten Größe. Werden die Partikel wie im Falle einer Agglomeration zu groß, können diese von der Strömung nicht mehr in Schwebe gehalten werden. Dadurch kann es zu einem Zusammenbruch der Wirbelschicht kommen.

Beim Übergang zwischen Festbett und Wirbelschicht spricht man von der Lockerungsgeschwindigkeit u_L. Die Grenzgeschwindigkeit zwischen Wirbelschicht und pneumatischem Transport wird als Schwebe- oder auch Austragsgeschwindigkeit u_S

bezeichnet. Sie ist diejenige Strömungsgeschwindigkeit des Fluides, die gerade ausreicht um die Bettpartikel aus dem Reaktor auszutragen.
Ganz entscheidend für den Betrieb der Anlage ist, dass die Strömungsgeschwindigkeit die Lockerungsgeschwindigkeit zuverlässig überschreitet. Deshalb wurde bei den Messungen das Verhältnis aus Strömungsgeschwindigkeit und Lockerungsgeschwindigkeit, der so genannte Fluidisierungsfaktor während des Betriebs kontinuierlich ermittelt. Zur Bestimmung des Fluidisierungsfaktors S ist die Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr

$$u_{LR} = \frac{\dot{M}}{\rho_g \cdot A} = \frac{\dot{M}}{\frac{p}{RT} \cdot A} \tag{1}$$

aus dem gemessenen Massendurchfluss, dem Druck und der Temperatur am, beziehungsweise im Bett, und der Querschnittsfläche des Reaktors nach (1) zu bestimmen und ins Verhältnis mit der Lockerungsgeschwindigkeit (2) zu setzen.

$$S = \frac{u_{LR}}{u_L} \tag{2}$$

Nach [27] wird die Reynoldszahl am Lockerungspunkt Re_L von der Archimedeszahl der angeströmten Partikel bestimmt:

$$Ar = C1 \cdot \mathrm{Re}_L + C2 \cdot \mathrm{Re}_L^2 \tag{3}$$

wobei:

die Archimedeszahl mit $Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{SV}^3 \left(\rho_p - \rho_g\right) \cdot g}{\mu^2}$

C1 mit $C1 = \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3}$

und C2 mit $C2 = \frac{1{,}75}{\varepsilon_L^3}$

Materialeigenschaften und den physikalischen Zustand des Bettes beinhalten, während

Re mit $\mathrm{Re}_L = \frac{\rho_g \cdot d_{SV} \cdot u_L}{\mu}$

den Strömungszustand des Gases darstellt und die gesuchte Lockerungsgeschwindigkeit u_L enthält.
Zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit ist diese implizite Form aber unhandlich, deshalb werden für die Porosititität des Bettes am Lockerungspunkt (u_L) experimentell Werte bestimmt und Gleichung (3) nach u_L aufgelöst. Für Reynoldszahlen zwischen 0,001 und 4000 erhält man Gleichung (4)

$$u_L = \frac{\mu}{\rho_g \cdot d_{SV}} \sqrt{33{,}7 + 0{,}0408 \cdot Ar} - 33{,}7 \qquad (4)$$

die sich für verschiedenste Materialien und Korndurchmesser bewährt hat [24].
Der Druckverlust des Partikelbettes steigt im Festbett an und bleibt im Bereich der Wirbelschicht annähernd konstant (Abb. 2.2).
Im Bereich der stationären Wirbelschicht gilt

$$\Delta p = (1 - \varepsilon) \cdot (\varphi_p - \varphi_g) \cdot g \cdot H \qquad (5)$$

Dieser Druckverlust ist unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, er bleibt daher im Operationsbereich der Wirbelschicht konstant.

Wirbelschichtfeuerungssysteme sind verfahrenstechnisch zwischen der Rostfeuerung (Festbett) und der Staubfeuerung (Flugstrom) angesiedelt und existieren in unterschiedlichen Ausführungen.
Man unterscheidet bei Wirbelschichten zwischen atmosphärisch und druckaufgeladen arbeitenden Wirbelschichten, sowie zwischen stationären und zirkulierenden Wirbelschichten.
Druckaufgeladene Wirbelschichten erlauben höhere Feuerungsleistungen und den Einsatz direkt befeuerter Gasturbinen.
Stationäre Wirbelschichten arbeiten mit typischerweise niedrigen Gasgeschwindigkeiten und dadurch bedingter ausgeprägter Blasenbildung. Der Reaktorinnenraum besteht aus dem mit Inertmaterial gefüllten Bett, das eine ausgeprägte Bettoberfläche aufweist und einem darüber angeordneten Freiraum.
Zirkulierende Wirbelschichten arbeiten mit im Vergleich dazu höheren Luftgeschwindigkeiten (6-10m/s). Dies führt dazu, dass der gesamte Reaktor mit einer Gas-Feststoff-Suspension aufgefüllt ist und es keine definierte Bettoberfläche und auch keine Gasblasen mehr gibt.
Um den bei hohen Geschwindigkeiten auftretenden Materialaustrag zu kompensieren, muss ein Abscheider vorgesehen und das ausgetragene Material in den Reaktor zurückgeführt werden.

2.1.2 Verwendete Bettmaterialien

Die Wirbelschicht enthält bei Feuerungsanlagen meist nur 1-3 Gew.% Brennstoff, der überwiegende Teil ist Inertmaterial (z.B. Quarzsand), dem zur Schadstoffbindung ein Additiv beigemengt werden kann.
Als Inertmaterial oder Bettmaterial sind je nach Anforderung unterschiedliche Substanzen geeignet. Preisgünstig ist die Verwendung von Quarzsand, welcher jedoch in Verbindung mit Brennstoffaschen niedrig schmelzende Eutektika bildet. Thermisch beständigere Varianten sind Mullit oder Molochit. Beide sind Mischoxide von Silicium und Aluminium mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Eine Substanz, welche sich als Inertmaterial in Verbindung mit Biomassen besonders hervorgetan hat ist Olivin. Olivin ist ein Mischsilikat mit Eisen und Magnesium. Bei thermischen Reaktionen wird auch eine katalytische Wirkung der im Olivin enthaltenen Schwermetalle (Nickel, Eisen) als vorteilhaft bewertet [44]. Die Verwendung von Korund (Aluminiumoxid) hat zwar Vorteile, die v.a. den hohen Schmelzpunkt betreffen, es zählt jedoch aufgrund seiner Härte und den scharfen Kanten zu den Schleifmitteln. Zusätzlich entstehen - entgegen den Abrundeffekten der anderen Bettmaterialien - beim Bruch jedes Kornes neue, schärfere Kanten. Diese abrassive Eigenschaft ist von Nachteil für die Kesselwerkstoffe. Im Gegensatz dazu wäre Kalkstein (Calciumcarbonat) oder Dolomit (Calcium-Magnesium-Mischcarbonat) als Bettmaterial zu weich, was aufgrund der sich dadurch ändernden Bettpartikelgröße Nachteile für einen stabilen Betrieb der Wirbelschicht hätte. Außerdem entcarbonisieren die Carbonate bei Temperaturen über 500°C, sodass bei 850°C nur noch Calciumcarbonat und Magnesiumoxid vorliegen. Bei fortschreitender Entcarbonisierung liegt nur noch ein Calcium-Magnesium-Mischoxid vor. Eine weitere wichtige Eigenschaft von Inertmaterialien ist deren Dichte, da sich daraus direkt die Gasmenge ergibt, die erforderlich ist um das Bett zu fluidisieren und somit auch zu durchmischen. Tab. 2.1 zeigt eine Übersicht von Bettmaterialien und deren Eigenschaften.

Material	*Bestandteile*	*Partikel-Dichte [kg/m³]*	*Schmelzpunkt [°C]*	*Härte nach Mohs*
Quarz	SiO_2	2650	1200-1500	7
Molochit	SiO_2 (55%) • Al_2O_3 (45%)	2700	1770	7-8
Mullit	Al_2O_3 (75%) • SiO_2 (25%)	3100	1870	8
Olivin	$Mg_2[SiO_4]$ • $Fe_2[SiO_4]$ (8%)	3300-4200	1760	6,5-7
Korund	Al_2O_3	3920	2050	9
Dolomit	$CaCO_3$ • $MgCO_3$	2750	> 2000 (als Oxide)	3,5-4

Tab. 2.1: Eigenschaften einiger Vertreter von verwendeten Bettmaterialien

2.1.3 Brennstoffeintrag

2.1.3.1 Allgemeines

Biobrennstoffe haben sehr unterschiedliche Erscheinungsformen. Hölzer werden als Scheitholz, Hackschnitzel oder pelletierte beziehungsweise brickettierte Presslinge verwendet. Halmgüter werden zu Ballen gepresst oder gehäckselt und ebenfalls pellettiert bzw. brickettiert. Klärschlamm wird als Granulat verwendet oder pelletiert.
Für die verschiedenen Formen und Größen von Biobrennstoffen wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Fördersysteme getestet. Hauptsächlich handelt es sich dabei um Schneckenförderung, pneumatische Förderung und hydraulische Kolbenpressen. Je nach Position der Brennstoffeintragsstelle und Betriebsdruck des Reaktors sind verschiedene Druckniveaus zu berücksichtigen, um z.B. Rückbrand durch heisses Gas zu verhindern. Der Betriebsdruck sinkt in Wirbelschichten vom Siebboden aus in Richtung Freeboard. Entsprechend den Zulassungsvorschriften für atmosphärische Verbrennungsanlagen herrscht im Freeboard Unterdruck. Dieser Umstand erlaubt zwar „sorgloses“ Einfördern des Brennstoffs im Freeboard, im Bettbereich ist es jedoch abhängig von der Einförderhöhe, welcher Differenzdruck zur Umgebung herrscht. Bei Überdruck gegen die Umgebung (Brennstoffvorlagebehälter) ist es für die technische Realisierung sinnvoll, die Regelung des Brennstoffmassenstromes und den Eintrag des Brennstoffes in den Reaktor zu trennen. Das heißt, diejenige Fördereinheit, die den Massenstrom regelt ist der „druckdichten“ Fördereinheit vorgeschalten und kann auch atmosphärisch betrieben werden.
Für den Brennstoffeintrag werden prinzipiell drei Systeme eingesetzt:

- Schneckenförderer
- Fallschacht oder Wurfbeschickung
- Pneumatische Förderung

Die zuverlässigste Methode Brennstoffmassenströme für Versuchs- und Kleinanlagen zu regeln bieten Schneckenförderer. Da diese Art der Förderung nicht druckdicht arbeitet, muss bei ihrer Verwendung für Wirbelschichtsysteme eine Förderkomponente nachgeschaltet werden, die als Druckschleuse agiert, jedoch keine, den Massenstrom regulierende Funktion mehr aufweisen muss. Solche Drucksperren sind z.B. Zellenradschleusen, oder mit mehreren hintereinander geschalteten, aus schnell öffnenden und schließenden Schiebern und/oder anderen Ventilen bestehende Schleusensysteme. Im Anschluss an das Schleusensystem kann ein Fallschacht eingesetzt werden, der je nach Länge, den Brennstoff in unterschiedliche Reaktorbereiche gelangen lässt. Ähnlich wie ein Fliessbett wird der Fallschacht von unten fluidisiert, um den Brennstoff in die Hauptreaktionszone einzutragen. Die für Wirbelschichtbetrieb erforderliche Untermischung der Brennstoffteilchen im Bett bei verschiedenen Fallrohrlängen wird an späterer Stelle besprochen. Im Fall von Stopfschnecken wäre eine Förderung des Brennstoffes in den unteren Bettbereich zwar direkt möglich, in der Praxis ergeben sich jedoch einige Probleme, wie z.B. erhöhte Geruchsbelastung durch austretende Gase.

Bei der pneumatischen Einbringung von Brennstoff ist der erforderliche Gasmassenstrom relevant, der entweder aus kühlendem Inertgas oder aus einem ebenfalls zusätzlich kühlendem Oxidant (die Verbrennung unterstützend, sauerstoffhaltig) besteht. Da zur pneumatischen Förderung eines nicht staubförmigen Schüttgutes jeweils eine bestimmte Gasgeschwindigkeit erforderlich ist, kann diese Geschwindigkeit sehr bald einen - für die optimale Verbrennung zu hohen - Gasmassenstrom verursachen. So ist diese Art der Brennstoffförderung nur in einem kleinen Betriebsbereich möglich, ohne die Abgasverluste unnötig zu erhöhen. Um den durch die hohe Gasgeschwindigkeit verursachten Gasmassenstrom auszunutzen, gibt es zwar in seltenen Fällen die Möglichkeit, diesen - wie bei Kohle - als Primärluft zu verwenden, Biomasse liegt aber nur selten staubförmig vor.
Die Verwendung einer zwar kräftigen, aber auch leistungsaufwendigen hydraulischen Kolbenpresse für Festbrennstoffe ist für Versuchszwecke gut realisierbar. Aufgrund der hohen Kraft ist es damit sogar möglich, Festbrennstoffe in den unteren Bettbereich zu fördern. Diese Fördermethode ist jedoch für den Dauerbetrieb nur bedingt geeignet. Ein Grund hierfür ist die erhöhte Störanfälligkeit, der Energieaufwand und der nicht kontinuierliche Betrieb.
Um bei stationären Wirbelschichtfeuerungen den Brennstoff in das Bett fördern zu können, hat man also die Möglichkeit, diesen im Bettbereich gegen Druck und Bettmaterial zu fördern oder von oben auf das Bett zu werfen. Letzteres würde die Fördertechnik enorm erleichtern. Diesem oft umstrittenen Brennstoffeintrag von oben auf das Bett wird jedoch angelastet, dass Brennstoffteilchen nicht „im“, sondern „auf dem“ Bett verbrennen. Ein Diskussionspunkt besteht also in der möglicherweise veränderten Wärmeentbindung im Reaktionsbereich. Um diesen Sachverhalt zu bewerten, waren sowohl Messungen zur Brennstoffverteilung als auch zur Wärmeentbindung im Bettbereich im Rahmen dieser Arbeit nötig.

2.1.3.2 Pellets

Die erfolgreiche Verwendung von Förderschnecken zur Brennstoffmassenstromregelung bei Versuchs- und Kleinanlagen stellt auch Anforderungen an die Form, Dichte und Größe der Brennstoffteilchen. Es wurden verschiedene Produkte hinsichtlich ihrer Eignung zur Förderung in einer Förderschnecke getestet (siehe Abb. 2.3). Dazu gehören z.B. Sägemehl, Hobelspäne, Hackschnitzel, gehäckseltes und ungehäckseltes Stroh, sowie verschieden große Pellets aus Grass, Stroh, und einigen Hölzern. Diese Versuche zeigten in den meisten Fällen schon nach kurzer Zeit Verstopfungen aufgrund der langen Fasern (z.B. Stroh ungehäckselt) oder ihrer Kompressibilität. Keine Probleme gab es bei allen Pellets. Ihre definierten Dimensionen ermöglichen eine problemlose Förderung und Massenstromregelung. Weitere Vorteile von Pellets sind ihre relativ hohe Dichte, der geringe Wassergehalt, sowie der aus dieser Eigenschaft resultierende hohe Heizwert und ihre hohe Beständigkeit gegenüber Mikroorganismen, da z.B. ein fortschreitender mikrobieller Abbauprozess wertvolle Brennstoffenergie aufbrauchen würde. Diese Beständigkeit wird durch die geringe Wasseraktivität erreicht. Zusätzlich entsteht bei der Pressung eine äußere Schutzschicht aus Ligninen und anderen phenolischen Verbindungen. Somit kann auf geringem Raum über lange Zeit, Brennstoff mit einer relativ hohen Energiedichte gelagert werden. Im Gegensatz dazu sind in der näheren Umgebung von (auch kleinen) Hackschnitzellagern gesundheitliche

Nebenwirkungen aufgrund von austretenden Pilzsporen bekannt. Aufgrund der hohen Förderleistung reduziert sich mit Pellets auch der Aufwand für die Brennstoffförderung.

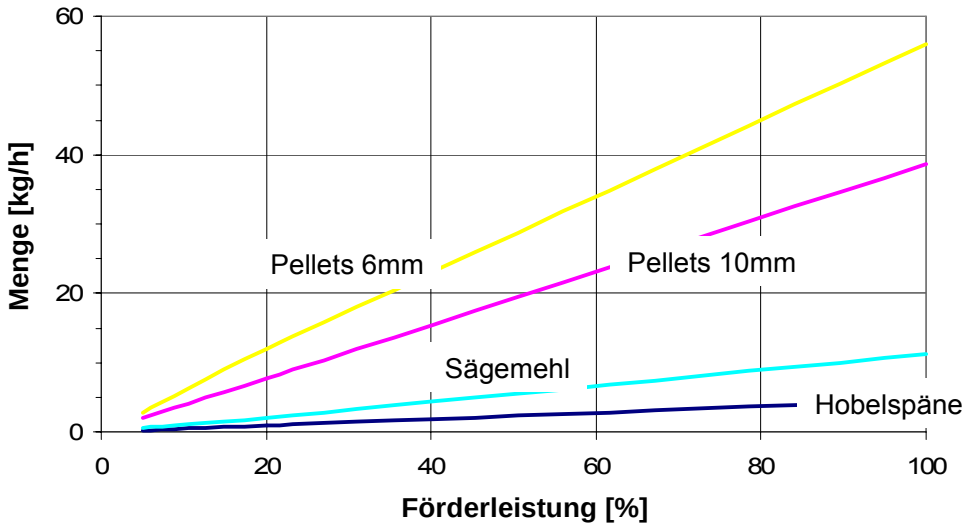

Abb. 2.3: Massenströme einer Förderschnecke mit 80mm Durchmesser (30mm Seele)

Nach dem Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft sind Holzpellets „genormte, zylindrische Presslinge aus getrocknetem, naturbelassenem Restholz (Sägemehl, Hobelspäne, Waldrestholz) mit einem Durchmesser von ca. 6-8mm und einer Länge von 10-30mm“. Sie werden ohne Zugabe von chemischen Bindemitteln unter hohem Druck hergestellt und haben einen Heizwert von ca. 4,9 kWh/kg. Damit entspricht der Energiegehalt von einem Kilogramm Pellets ungefähr dem eines halben Liters Heizöl.

	DIN 51 731	*Önorm M 7135*
Länge [mm]	10 - 30	< 100
Durchmesser [mm]	6 - 8	4 – 10
Dichte [g/cm^3]	1,0 - 1,4	1,12
Heizwert [kWh/kg]	4,9 - 5,4	4,9 - 5,4
Wassergehalt [%]	< 12	10
Aschegehalt [%]	< 1,5	0,5
Schüttgewicht [kg/m³]	650	650
Presshilfsmittel bzw. Bindemittel [%]	keine	2
N - Gehalt [%]	< 0,30	< 0,30
Cl - Gehalt [%]	< 0,03	< 0,02
S - Gehalt [%]	< 0,08	< 0,04

Tab. 2.2: Gegenüberstellung der normativen Anforderungen an Holzpellets

Die Qualitätsanforderungen für den genormten Brennstoff sind in Deutschland in der **DIN 51731** [14] und in Österreich in der **ÖNORM M 7135** [42] festgelegt. Im Gegensatz zur deutschen Norm ist in der Österreichischen die Zugabe von bis zu 2% Kartoffel- oder Maisstärke als Presshilfsmittel erlaubt.

2.2 Eigenschaften des Brennstoffs Biomasse

2.2.1 Einteilung der Biomasse

Biomasse lässt sich nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale sind dabei:

- Ursprung der Biomasse
- primäre oder sekundäre Biomasse
- Eigenschaften der Biomasse

2.2.2 Ursprung der Biomasse

Biomasse kann pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sein, wobei tierische Biomasse ebenfalls aus pflanzlicher hervorgegangen ist. Des weiteren unterscheidet man, ob es sich bei Biomasse um die Substanz der Pflanzen und Tiere oder aber deren Rest- und Abfallstoffe handelt.
Während bei der energetischen Umsetzung pflanzlicher Biomasse sowohl die Substanz der Pflanzen (z.B. Energiepflanzen), als auch Abfall- und Reststoffe der Biomassen (z.B. Sägemehl, Ernterückstände, Holzanfall aus Durchforstung) zum Einsatz kommen, sind es bei der tierischen Biomasse überwiegend Abfall (z.B. Dung und Gülle) sowie Reststoffe (z.B. Metzgereirückstände). Dies ist vor allem für die Wirtschaftlichkeit von Biomasseanlagen von Bedeutung, da der Betreiber für den Brennstoff entweder bezahlen muss oder aber - falls es sich um Abfall und Reststoffe handelt - für die Entsorgung finanziell entschädigt wird.

2.2.3 Primäre und sekundäre Biomasse

Die Begriffe primäre und sekundäre Biomasse werden in der Literatur unterschiedlich verwendet. Primäre Biomasse kann demzufolge Biomasse sein, die noch keiner biochemischen, thermochemischen oder physikalisch-chemischen Behandlung unterworfen wurde (z.B. Gülle), ehe sie der energetischen Nutzung zugeführt wird. Sekundäre Biomasse bezeichnet dann Biomasse, die einer solchen Behandlung unterworfen wurde (z.B. Biogas)

[19]. Solche „Umwandlungen“ von primärer in sekundäre Biomasse machen eine Nutzung oft erst möglich, oder erleichtern Lagerung, Transport und Einsatz.
Es findet sich aber auch Literatur, in der Biomasse - die speziell zur energetischen Nutzung angebaut wurde (Energiepflanzen) - als primäre Biomasse bezeichnet. Entsprechend nennt man Abfall- und Reststoffe dort sekundäre Biomasse [54].

2.2.4 Charakteristische Eigenschaften

In Bezug auf die energetische Verwertung von Biomasse sind aber vor allem Klassifikationen nach den charakteristischen Eigenschaften wichtig, da sie die Art der energetischen Verwertung beeinflussen. Man betrachtet

- Zustand (fest/flüssig/gasförmig)
- Feuchte (relativer Wassergehalt)
- Elementarzusammensetzung
- chemische Stoffgruppen
- Dichte (Logistik, Fördertechnik)
- thermisches Ascheverhalten (enthaltene Mineralien)
- Heizwert

des Brennstoffes [28]. In Abhängigkeit von diesen Eigenschaften sind unterschiedliche Verwertungsverfahren vorteilhaft oder notwendig. In

Tab. 2.3 sind einige dieser oben angeführten Eigenschaften im Vergleich zu Heizöl tabellarisch aufgelistet.

	Wassergehalt [Gew% d. FS]	*Brennwert [kWh / kg TS]*	*Unterer Heizwert [kWh / kg TS]*	*Schüttdichte [kg FS / m³]*	*Energiedichte [kWh / m³]*
Holzpellets	10	5,5	4,6	600	2756
Hackgut Hartholz vorgetrocknet	30	5,5	3,4	320	1094
Hackgut Hartholz	50	5,5	2,2	450	1009
Hackgut Weichholz vorgetrocknet	30	5,5	3,4	250	855
Hackgut Weichholz	50	5,5	2,2	350	785
Heu (Dauerwiese) - Hochdruckballen	18	5,1	3,8	200	750
Rinde	50	5,6	2,3	320	727
Triticale (Ganzpfl.) - Hochdruckquaderballen	15	5,2	4,0	175	703
Sägespäne	50	5,5	2,2	240	538
Stroh (Winterweizen) - Hochdruckquaderballen	15	5,2	4,0	120	482
Heizöl EL	0	12,7	11,9	860	10200

Tab. 2.3: Brennwerte, Wassergehalte, untere Heizwerte, Schüttdichten und Energiedichten von Biomassebrennstoffen im Vergleich zu Heizöl [40]

2.2.5 Inhaltsstoffe der Biomassen

Kohlenstoff ist in der Luft in Form des Gases Kohlendioxid enthalten. Pflanzen produzieren durch Photosynthese aus Kohlendioxid und Wasser zunächst das Monosaccharid Glucose, und daraus polymere Zuckermoleküle wie Cellulosen, die den Hauptbestandteil der pflanzlichen Biomassen ausmachen. Lebewesen aus dem Tierreich erzeugen durch die Nahrungsaufnahme unter teilweiser Veratmung (Kohlendioxid-Produktion) zelleigene Substanzen und damit ebenfalls Biomasse.
In Biomasse sind die enthaltenen chemischen Elemente für eine Generation gebunden. Nach dem Absterben der Organismen werden sie in der Regel durch zersetzende Bakterien wieder dem allgemeinen Stoffkreislauf zurückgeführt.
Je nach Vorbehandlung, Verarbeitung und Größe der Brennstoffteilchen ist es unter Umständen möglich, diese in charakteristische Bestandteile aufzuteilen und so getrennt zu betrachten. Als Beispiel seien hier Baumwollreste angeführt, die in Stengel (94%), Hülsen mit Restblüten (4%) und Blätter (2%) fraktioniert werden können. Für die großtechnische Anwendung macht es wenig Sinn, etwas anderes als die gemittelte Bestandteilanalyse des Gesamtbrennstoffes anzugeben. Versucht man aber, Unregelmäßigkeiten oder unschlüssige Phänomene zu untersuchen, kann es hilfreich sein, die Unterschiede der Fraktionen zu bestimmen. Hier sind hauptsächlich der Wassergehalt, der Aschegehalt und die Bestandteile der Asche, sowie verfahrenstechnisch wichtige Inhaltsstoffe wie Chlor und Schwefel interessant. Nachdem der Wassergehalt bestimmt wurde, beziehen sich alle weiteren Ergebnisse aufgrund der Vergleichbarkeit auf die Trockensubstanz oder Trockenmasse (TM). Lediglich der obere Brennwert H_o wird oft auf den feuchten Brennstoff bezogen. Er unterscheidet sich vom unteren Heizwert H_u nur durch die Verdampfungswärme des im Brennstoff enthaltenen, sowie des bei der Verbrennung entstehenden Wassers. Da bei der Bestimmung des Wassergehaltes die Probe bis zur Massenkonstanz auf 105°C erhitzt wird, werden außer Wasser auch leichtflüchtige organische Substanzen entfernt. Diese Substanzen (Terpene, etc.) sind mit herkömmlichen Bestimmungsmethoden nicht vom Wasser trennbar und erhöhen den Wassergehalt beziehungsweise erniedrigen die Trockenmasse. Zusätzlich fehlt deren Energieinhalt bei der Bestimmung des unteren Heizwertes aus der Trockenmasse mittels Kalorimeter. Da die Auswirkungen dieser Änderungen nur gering ausfallen, wird dieser Sachverhalt in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt.
Der größte Teil der Trockensubstanz besteht aus organischem Material. Die primäre Zellwand pflanzlicher Biomassen besteht in den meisten Fällen hauptsächlich aus Glycanen und Proteoglycanen. Glycane sind Polysaccharide wie hier z.B. Cellulosen, Chitin, Hemicellulosen oder durch zweiwertige Metallionen verknüpfte Pectine. Diese primäre Zellwand kann - um ihre phytologische Funktion erfüllen zu können - sekundär verstärkt werden. Diese massiven, sekundären Verdickungsschichten der Wände von Faserzellen bestehen überwiegend aus dicht gepackten Mikrofibrillen, der Cellulose. Ihr

Trockenmasseanteil kann 90% erreichen. Sie reißen auch bei starker Dehnungsbeanspruchung nicht ab (siehe Probleme bei der Brennstoffförderung, Kap. 2.1.3), sind aber trotzdem flexibel. Druckfeste Zellwände ergeben sich dadurch, dass die Gerüstfibrillen zusätzlich in formfeste Substanzen eingepackt werden. Solche formfesten Substanzen sind neben Mineralien (Silikate, Calciumcarbonat) vor allem Lignine. Es gibt drei chemisch verschiedene Lignin-Formen für Monocotyledonen (einkeimblättrige Pflanzen), Laub- und Nadelhölzer (Abb. 2.4). Lignine entstehen in der Zellwand durch Polymerisation von Phenolen.

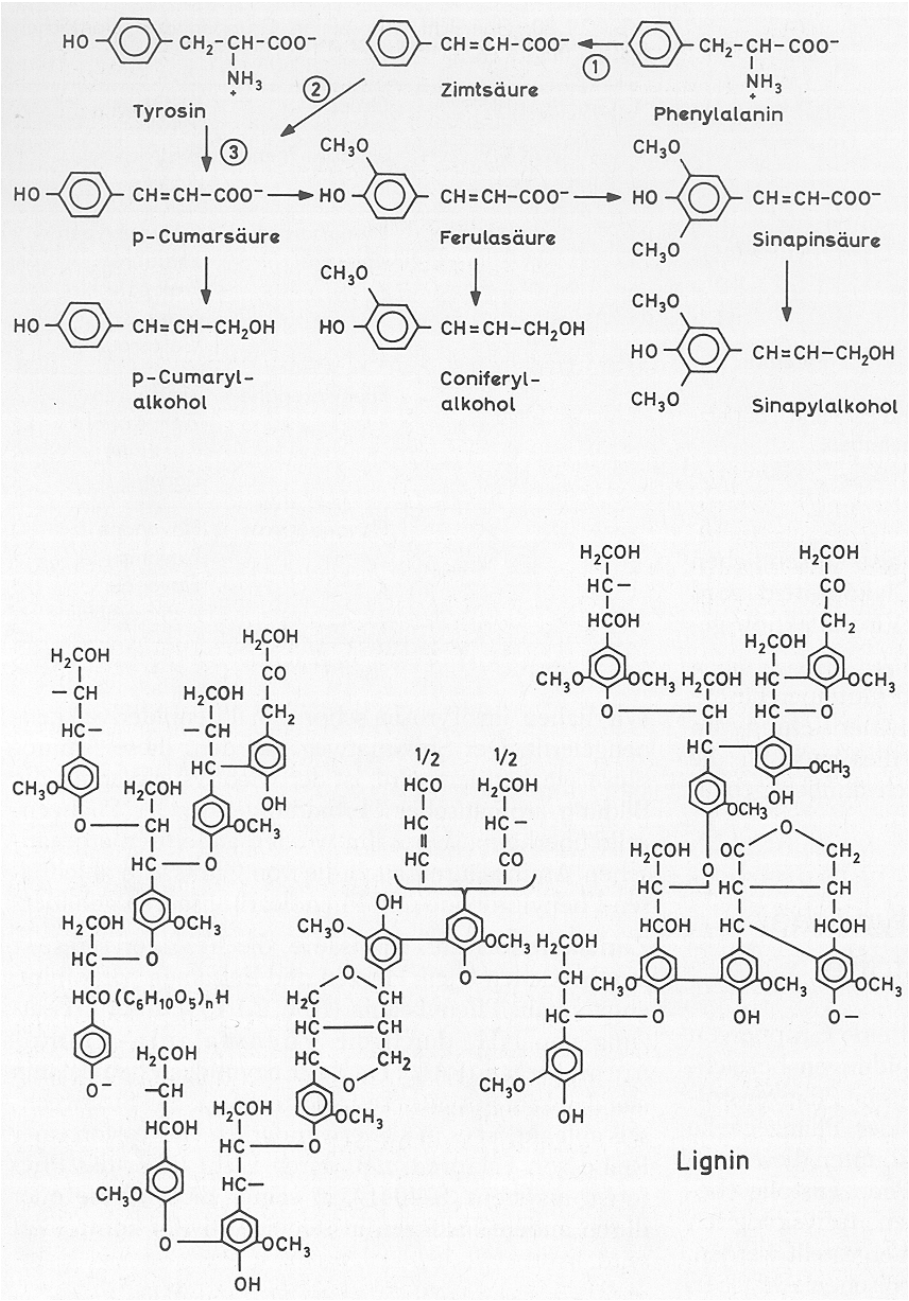

Abb. 2.4: Biosynthese von Ligninbausteinen [61]

Die nach allen Raumdimensionen wachsenden Riesenmoleküle durchwuchern das Gerüst der Zellwände. Lignine können sekundär zu großen Einheiten verwachsen, die sich über die Mittellamellen (den Wänden zwischen den Zellen) interzellulär verbinden. So kann die gesamte Ligninmasse eines Baumstammes einem riesigem Polymermolekül entsprechen, dessen Molekülmasse im Tonnenbereich liegt. Verholzte Zellwände bestehen im typischen Fall aus Cellulose, Hemicellulosen (überwiegend Xylane) und aus Lignin. Der Rest sind Harze, Wachse und Salze (siehe Abb. 2.5). Halmgüter (Gräser) werden nicht von Ligninen, sondern von Hemicellulosen und Pectinen verstärkt [61].

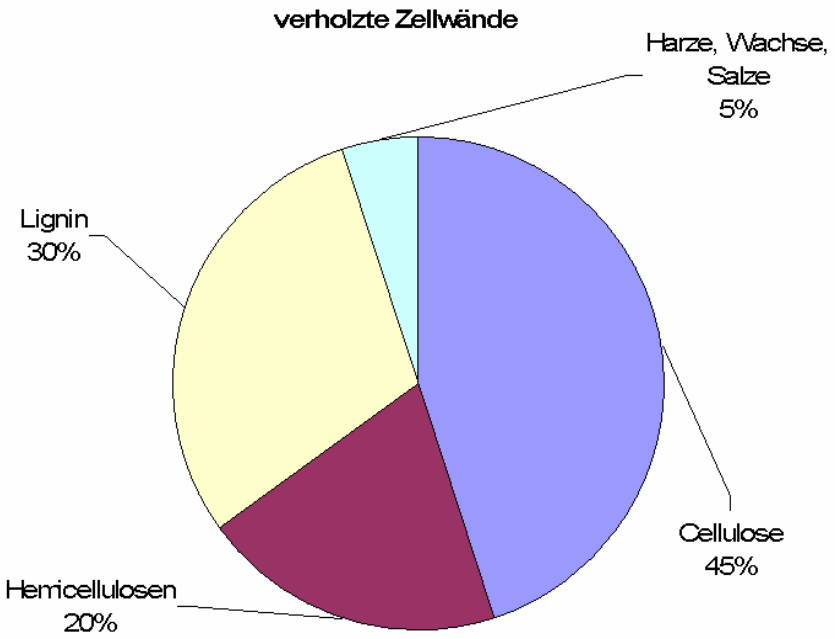

Abb. 2.5: Bestandteile der Zellwand von Hölzern

Die Hauptbestandteile von Biomasse sind Wasser, organische Substanz (alle Verbindungen aus hauptsächlich Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff) und Mineralien (Asche) (Abb. 2.6).

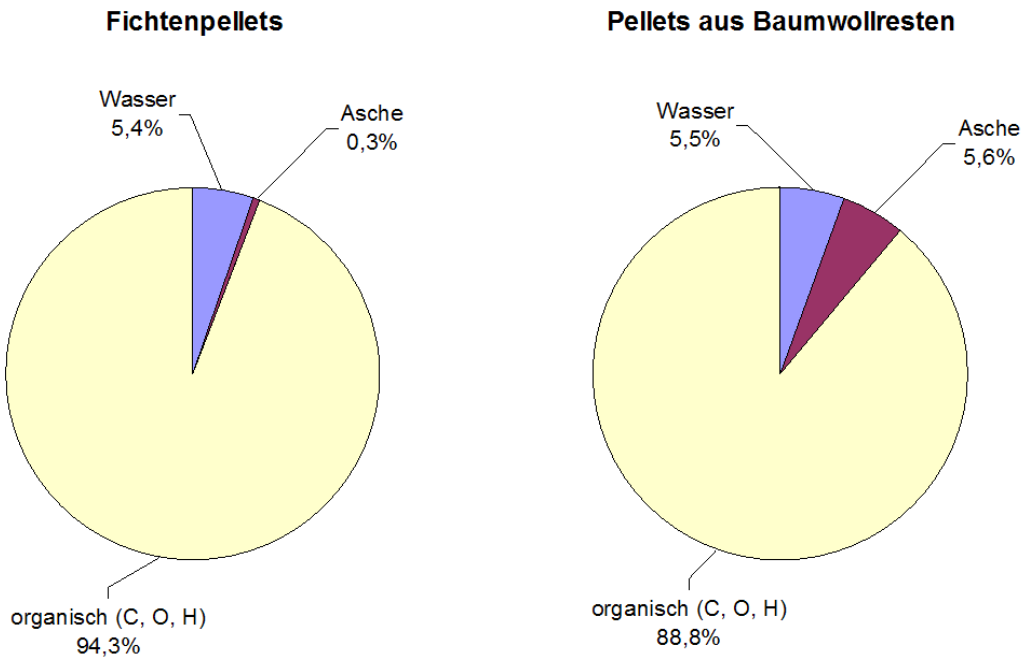

Abb. 2.6: Hauptbestandteile von Biomassen am Beispiel sehr trockener Pellets

Für einige Betrachtungen sind Elementaranalysen notwendig, um den Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und durch Differenzrechnung Sauerstoff, zu erhalten (Abb. 2.7). Diese Werte werden z.B. zur Berechnung des Sauerstoffbedarfs, der daraus folgenden Luftbedarfsberechnung, der Rauchgasgrößen (u.a. maximal mögliche Schadstoffkonzentration) oder des Heizwertes benötigt.

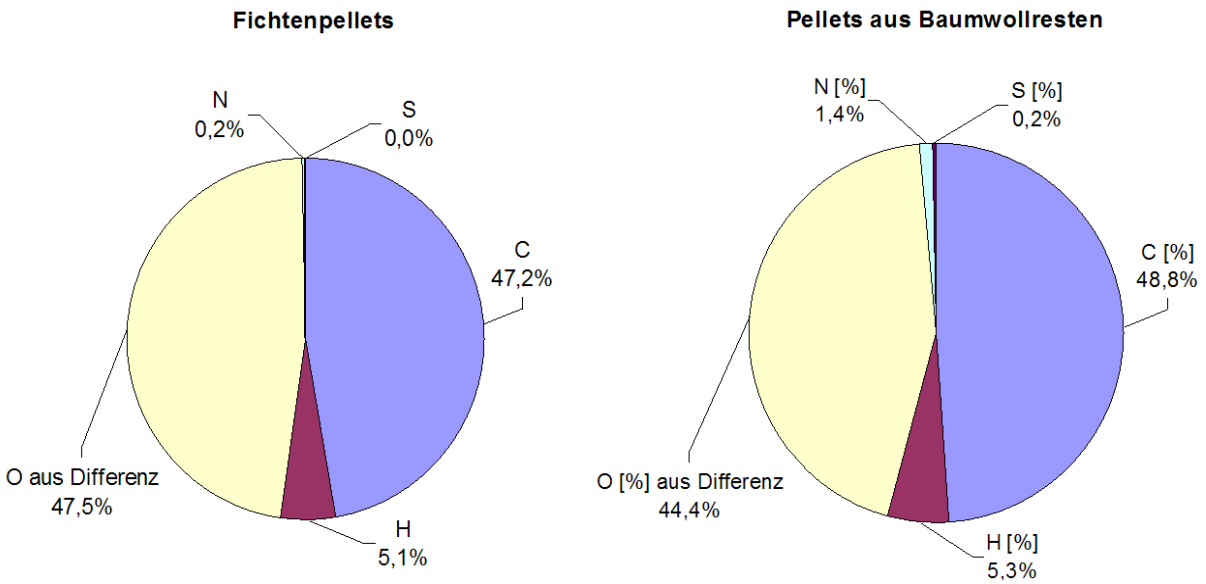

Abb. 2.7: Verteilung der Bestandteile der organischen Komponente von Biomassen am Beispiel von Pellets

Die Trockenmasse fester pflanzlicher Biomasse besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O). Die Komponente biogener Festbrennstoffe, durch deren Oxidation die freigesetzte Energie weitgehend bestimmt wird, ist der Kohlenstoff. Betrachtet man die Bestandteile von Fichtenpellets in Abb. 2.7, ergibt sich eine Summenformel von

$$C_1\ H_{1,3}\ O_{0,75}$$

zur Charakterisierung dieses Brennstoffs.

Andere wichtige Elemente in Biomasse sind Stickstoff, Schwefel, Silicium, Chlor, Phosphor sowie die Metalle Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Aluminium. Der Stickstoff im Brennstoff geht während der Verbrennung unter Bildung von molekularem Stickstoff (N_2) und Stickoxiden (NO_X), sowie minimal Cyanwasserstoff (HCN) fast gänzlich in die Gasphase über. In die Asche wird kaum Stickstoff eingebunden. Kalium, Schwefel und Chlor haben bei der Verbrennung einen großen Einfluss auf Korrosionsvorgänge. Der im Brennstoff enthaltene Schwefel geht während der Verbrennung unter Bildung von SO_2, SO_3 und Alkalisulfaten, zum Grossteil in die Gasphase über. Als mitgeführte Flugaschepartikel lagern sich Sulfate an Wärmeübertragern ab. In Kap. 5 werden die daraus folgenden Einflüsse näher beschrieben. Erdalkalimetalle (Ca, Mg), Alkalimetalle (K, Na) und Silicium haben Einfluss auf das Ascheschmelzverhalten. Kap. 4 befasst sich mit dieser Problemstellung näher.

Chlor (Cl) ist ein bedeutender Begleitstoff in Düngemitteln (insbesondere in Kaliumdüngern) und kommt in Biomasse aus gedüngten Feldkulturen in deutlich höheren Anteilen vor als im Holz, da im Waldbau und in Kurzumtriebsplantagen meist keine Düngemittel eingesetzt werden. Holzbrennstoffe zeigen folglich mit ca. 0,005% bis 0,02% Chlor in der Trockenmasse so niedrige Gehalte, dass oft die Nachweisgrenze der Bestimmungsverfahren unterschritten wird. Dagegen ist der Chlorgehalt im Getreidestroh mit ca. 0,1% bis 0,5% (1000 - 5000 mg/kg TM) um ein Vielfaches höher. In küstennahen Gebieten sind sogar Werte über 1% bekannt. Auffällig sind auch die relativ hohen Spannweiten, innerhalb der die Chlorgehalte in den Nichtholzbrennstoffen streuen können. Diese Variationen werden zum einen durch Chlorfrachten, die über die ausgebrachten Düngmittel auf die Anbaufläche eingetragen werden, und zum anderen durch Chlor-Auswaschung infolge von Niederschlägen aus dem bereits abgestorbenen Pflanzenmaterial beeinflusst. Durch eine solche Auswaschung kann der Chlorgehalt um 60% bis 80% gesenkt werden. Aus verbrennungstechnischer Sicht ist deshalb ausgewaschenes „graues“ Stroh gegenüber frischem „gelbem“ Stroh zu bevorzugen [1].

Wie die Chlor- und Schwefelgehalte verschiedener Biobrennstoffe variieren, ist aus Abb. 2.8 und Abb. 2.9 zu ersehen.

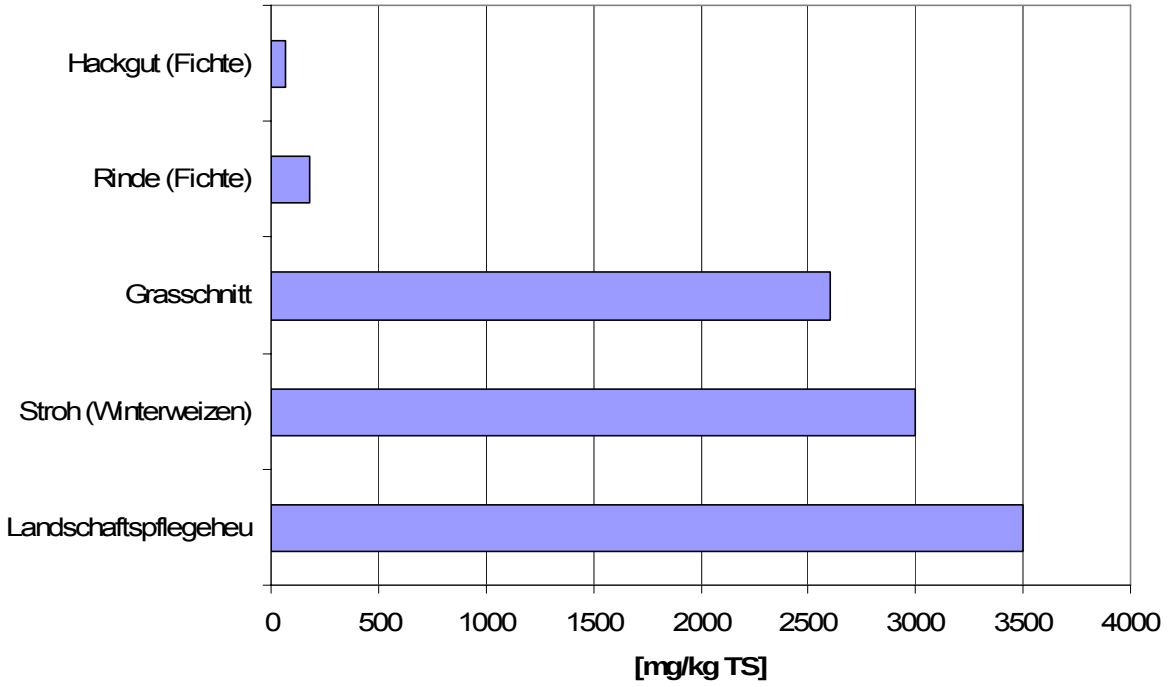

Abb. 2.8: Chlor-Gehalte von Biomasse-Brennstoffen [41]

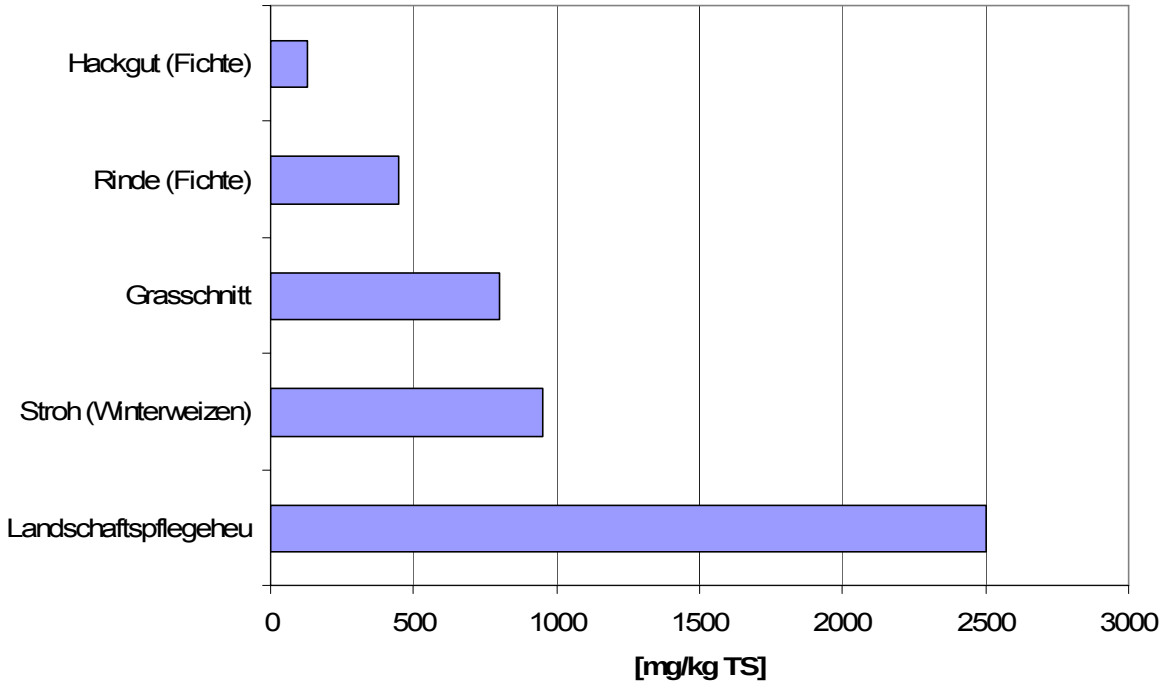

Abb. 2.9: Schwefel-Gehalte von Biomasse-Brennstoffen [41]

Die in Biobrennstoffen enthaltenen Schwermetalle (z.B. Vanadium, Chrom, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Quecksilber und Blei) sowie andere Schadstoffe (z.B. Arsen) sind den Pflanzen durch äußere Einflüsse „aufgezwungen“ worden. Es handelt sich dabei um lokal bedingte Konzentrationen umweltbelastender Elemente, die der Pflanze entweder äußerlich anhaften, oder durch die Wurzeln aus dem belasteten Boden aufgenommen werden. Diese Aufnahme erfolgt im Austausch für ladungsgleiche Komponenten wie z.B. Calcium, dessen Platz in Komplexen eingenommen wird. Bei Cadmium wirkt sich die Bodenbelastung direkt proportional auf die Belastung der Pflanze aus [8]. Schwermetalle finden sich nach der Verbrennung als Asche je nach Flüchtigkeit in den verschiedenen Aschefraktionen wieder.

2.2.6 Verbrennung von Biomasse-Brennstoffen

Kohlenstoff (C) wird in Gegenwart von Sauerstoff (O_2) unter Energiefreisetzung zu Kohlendioxid (CO_2) oxidiert. Diesen Vorgang beschreibt Gleichung (6) exemplarisch für die stöchiometrische Verbrennung von Biomasse (Summenformel $C_xH_yO_z$).

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O \qquad (6)$$

Entgegen oft publizierten Aussagen kann in Gleichung 6 bei Biobrennstoffen nur der Kohlenstoff und nicht der Wasserstoff oxidiert (verbrannt) werden. Auch trägt der Brennstoffeigene Sauerstoff nichts zur Oxidation (Verbrennung) bei. Der Grund für diesen Sachverhalt liegt in der Oxidationsstufe, in der das jeweilige Element im Brennstoff vorliegt.
Grundsätzlich können folgende, in Brennstoffen vorwiegend auftretenden Elemente nur oxidiert (verbrannt) werden, wenn ihre Oxidationsstufen die in Tab. 2.4 angegebene Werte erfüllen.

Element	*Oxidationsstufe*
C Kohlenstoff	< +4
H Wasserstoff	< +1
N Stickstoff	< +5
S Schwefel	< +6

Tab. 2.4: Anforderungen an die Oxidationsstufen für oxidierbare Elemente

Außerdem kann Sauerstoff nur als Oxidator bei Verbrennungsprozessen verwertet werden, wenn seine Oxidationsstufe > –**2** ist.

Zum Vergleich sind in Tab. 2.5 einige Substanzen unter Angabe der Oxidationsstufen ihrer Elemente aufgeführt.

Substanz	*Element*	*Oxidationsstufe*
Wasser	O	–2
Wasser	H	+1
Wasserstoff	H	0
Luft	O	0
Luft	N	0
Biomasse	O	–2
Biomasse	H	+1
Biomasse	C	zwischen –3 und –1
Biomasse	N	–3 (vorwiegend)
Biomasse	S	zwischen –2 und +6
Methan	C	–4
Methan	H	+1
Ethanol	C	–2
Ethanol	O	–2
CO	C	+2
CO	O	–2
CO_2	C	+4
CO_2	O	–2
reiner Kohlenstoff	C	0

Tab. 2.5: Oxidationsstufen der Elemente in verschiedenen Verbindungen

Für die Berechnung des Luftbedarfs und des Brennwerts können allerdings sowohl der Wasserstoff, als auch der Sauerstoff nützlich sein. Je höher die Menge an brennstoffeigenem Wasserstoff ist, desto gesättigter ist das Biomassemolekül, d.h. desto niedriger ist die mittlere Oxidationsstufe der Kohlenstoffatome. Steigt jedoch der Sauerstoffgehalt, so erhöht sich die mittlere Oxidationsstufe des Kohlenstoffs im Molekül. Ungeachtet der Energien, die notwendig sind, um den Kohlenstoff aus seinem Molekülverband zu lösen (Bindungsenergien), wird bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen umso mehr Energie pro Kohlenstoffatom frei, je weiter die Ausgangsoxidationsstufe des Kohlenstoffatoms vom Endprodukt (CO_2) entfernt ist.

Um eine vollständige Oxidation der im Brennstoff enthaltenen oxidierbaren Verbindungen sicherzustellen, wird dem Verbrennungsprozess in der Regel Verbrennungsluft im Überschuss zugeführt. Das heißt, der Reaktion wird mehr Sauerstoff zur Verfügung gestellt, als zur stöchiometrisch vollständigen Oxidation aller im Brennstoff befindlichen Komponenten notwendig wäre. Dies ist nötig, wenn sich die räumliche Vermischung des Sauerstoffs mit dem Brennstoff bei gegebenem Zeitraum nicht vollständig realisieren lässt. Eine vollständige Verbrennung ist somit selbst bei hohem Luftüberschuss nicht garantiert, und Unverbranntes wird aus dem Reaktor ausgetragen. Ist die Verweilzeit der unverbrannten Komponenten im

Reaktionsbereich zu kurz und/oder die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Temperatur zu gering, so wird ebenfalls trotz Luftüberschuss Unverbranntes ausgetragen. Abb. 2.10 zeigt den Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Glühverlust der entstehenden Aschefraktionen bei gleich bleibendem Luftüberschuss von λ=2. Der Einfluss der geringfügig unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten ist hier nicht berücksichtigt.

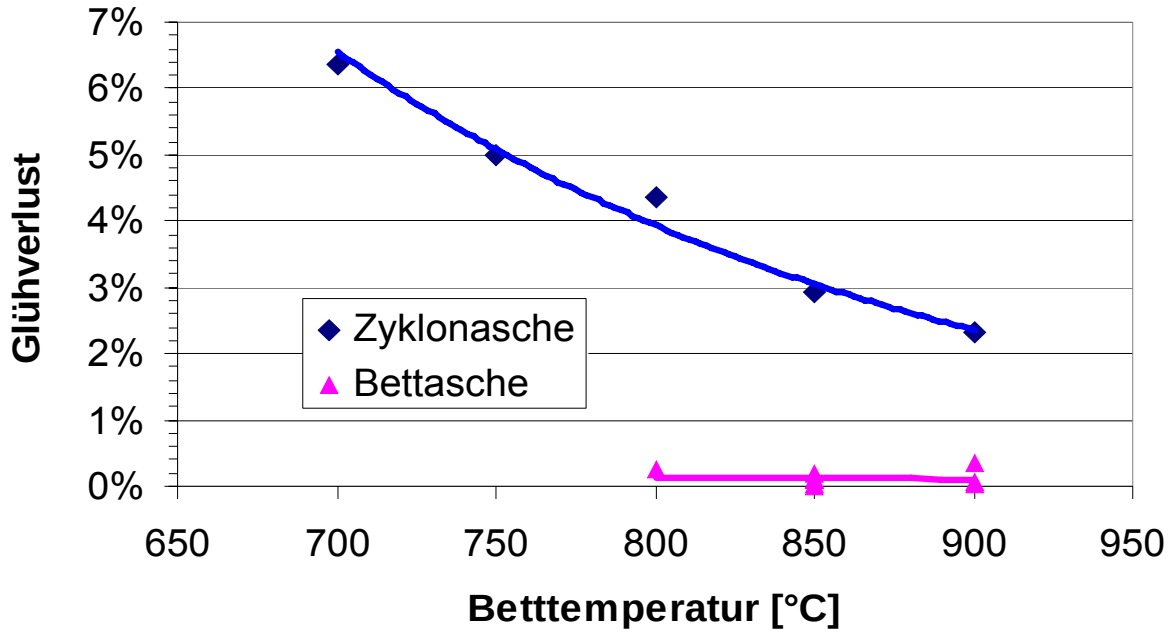

Abb. 2.10: Glühverluste der Bett- und Zyklonaschefraktion entstanden bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen mit gleich bleibendem lambda von 2

Der Grad des Luftüberschusses wird mit der Luftüberschusszahl λ beschrieben. Sie ist nach Gleichung (7) definiert als das Verhältnis zwischen der innerhalb eines bestimmten Zeitraumes einem Oxidationsvorgang insgesamt zugeführten Luftmenge $m_{Luft,ges}$ zu der für die vollständige Oxidation minimal benötigten Luftmenge $m_{Luft,min.}$

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{Luft,ges}}{\dot{m}_{Luft,\min}} \qquad (7)$$

Für eine vollständige Oxidation muss somit die Luftüberschusszahl mindestens 1 betragen. Es gibt aber auch thermochemische Prozesse, bei denen die Luftüberschusszahl deutlich kleiner als eins, aber größer als null ist. Bei Festbrennstoffen spricht man dann von Vergasung [41]. Die bei der Vergasung stattfindenden Reaktionen lassen sich jedoch nicht mehr nur nach den in Tab. 2.5 angegebenen Werten als treibende Kraft beschreiben.

2.3 Ascheschmelzverhalten und Agglomeration

Die anteilig meist kleinste der in Kap. 0 aufgeführten Biomassekomponenten ist die Mineralstofffraktion. Sie wird allgemein als Asche bestimmt. Mineralien sind nicht brennbar. Je nach chemischen und physikalischen Eigenschaften verbleiben sie im Brennraumbereich, oder werden als Staub mit dem Rauchgas ausgetragen und sammeln sich in Zyklonen und Feistaubfiltern an [54]. Leichtflüchtige Mineralien verdampfen im Brennraum und kondensieren an kalten Stellen im Rauchgasweg oder verlassen als Aerosole den heißen Reaktionsbereich.

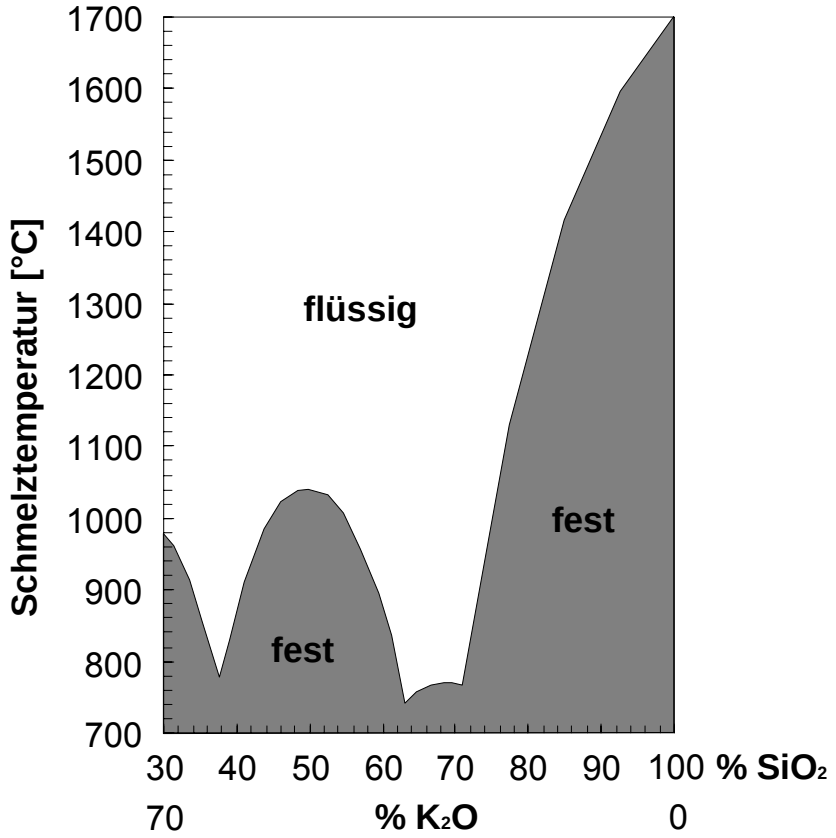

Abb. 2.11: Phasendiagramm für das Stoffgemisch K_2O-SiO_2

Diejenigen Mineralien, die im Wirbelbettbereich verbleiben, werden als Bettasche bezeichnet. Je nach Aschebestandteile ergeben sich unterschiedliche Erweichungs- und Schmelztemperaturen. Während Holz eine sehr hohe Ascheerweichungstemperatur (ca. 1400°C bis 1500°C) aufweist, schmelzen Aschen von Halmgütern oder verschiedenen biogenen Rückständen aus lebensmittelverarbeitenden Betrieben schon bei sehr niedrigen Temperaturen (unter 900°C) [41]. Zusätzlich können Gemische aus Brennstoffasche und Bettmaterial Eutektika bilden, die noch niedriger als die Asche schmelzen. Abb. 2.11 Zeigt das Phasendiagramm des Gemisches von SiO_2 (Bestandteil von Bettmaterialien) und K_2O

(Bestandteil von Biomasseasche). Liegt die Erweichungstemperatur nahe oder sogar unter der Reaktionstemperatur des Bettes, so entstehen Verklebungen der Asche mit Inertmaterial (Coating und Agglomeration) und es kommt zu Anbackungen an kalten Anlagenteilen wie Düsenböden (Abb. 2.12), Brennkammerwänden und anderen Heizflächen [2], [38]. Bei höheren Temperaturen entstehen Sinterprodukte des Wirbelschichtbettes. Die als Agglomeration bezeichnete Entstehung von Verklebungen kann zu schweren Betriebsstörungen führen (Abb. 2.13).
Um problematische Temperaturbereiche verschiedener Brennstoffe zu bestimmen, werden Schmelzversuche im Labor durchgeführt. Bei diesen Ascheschmelzversuchen werden die zu untersuchenden Brennstoffe zunächst verascht und zu definierten Formen gepresst. Anschließend wird der Aschekörper erhitzt. Über ein Mikroskop wird die Formänderung beobachtet und aufgezeichnet [12], [13].

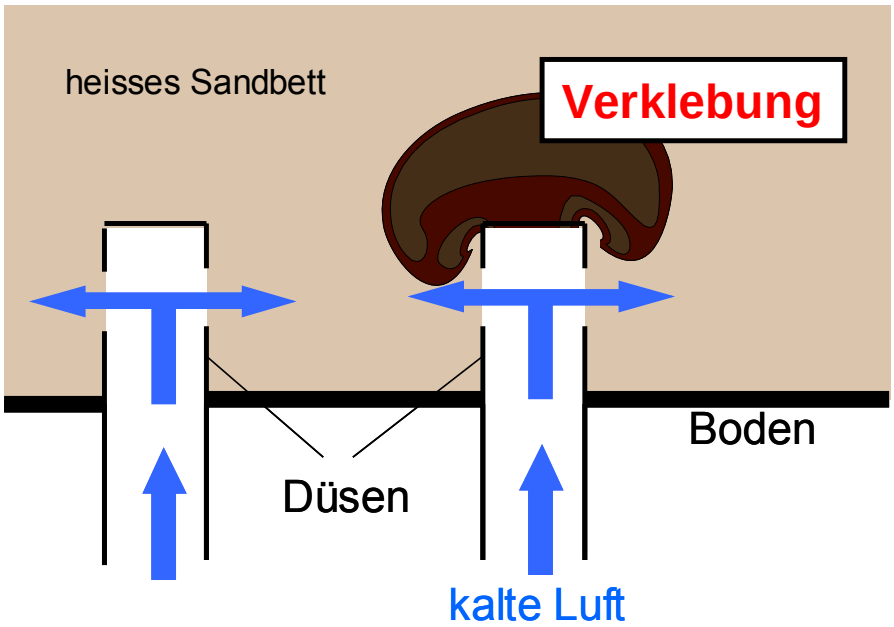

Abb. 2.12: Schema der Agglomeratbildung an den kalten Düsen der Wirbelschichtdiffusoren

Unerwartete Störungen treten aber auch trotz vorbeugender Charakterisierung des thermischen Ascheverhaltens auf. Dies liegt zum einen an der Ausrichtung der Labornormen zur Charakterisierung des thermischen Ascheverhaltens (für fossile Energieträger) und zum anderen an der schlechten Übertragbarkeit dieser Laborergebnisse auf beliebige Feuerungssysteme. Beim Betrieb von Wirbelschichtbrennkammern mit Kohle ist die grobkörnige Asche das Bettmaterial. Da Biomasseasche jedoch sehr fein ist und zu einem großen Teil ausgetragen wird, muss zusätzlich ein inertes Bettmaterial verwendet werden. Das Schmelzverhalten von Biomasse-Aschen in Verbindung mit Bettmaterialien und Zusätzen muss deshalb getrennt untersucht werden.

Abb. 2.13: Beispiele für Agglomerate aus dem Bettmaterial (links) und einer Agglomeration über den gesamten Reaktorquerschnitt (rechts)

Die bisher verwendeten Verfahren zur Bestimmung der Charakterisierung von thermischen Ascheeigenschaften wurden für Kohle entwickelt. Betrachtet man die typische Zusammensetzung von Biomasse-Asche mit acht der wichtigsten Inhaltsstoffe und vergleicht diese mit den Inhaltsstoffen von Kohlenasche (Abb. 2.14), erkennt man, dass eine direkte Übertragung von Charakterisierungsverfahren zu Ungenauigkeiten führen muss.

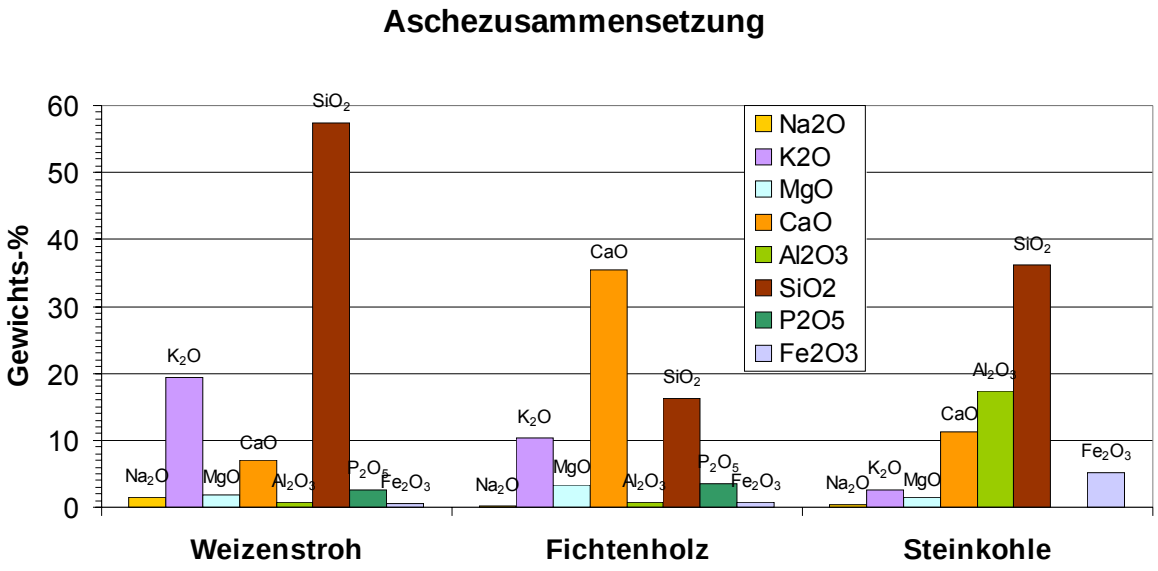

Abb. 2.14: Typische Werte für die Zusammensetzung von Aschen, berechnet als Oxide [54], [66]

In der Praxis sind jedoch verschiedene Verfahrens-Variationen zur Bestimmung des thermischen Ascheverhaltens verbreitet. Auch fehlen in vorhandenen Normen verfahrenstechnisch interessante Werte, z.B. die Sintertemperatur. Es ist also erforderlich, die

gebräuchlichen Normen auf ihre Eignung für biogene Brennstoffe zu überprüfen, sowie unterschiedliche Verfahrensschritte auf ihre Auswirkungen zu überprüfen. In Kap. 4 sind Anpassung und Standardisierung von Verfahren beschrieben, die die Bestimmung des thermischen Ascheverhaltens von Biomasse-Aschen verbessern.
Ergebnis ist ein umfassendes Konzept mit validierten Parametern zur Charakterisierung des thermischen Ascheverhaltens von biogenen Aschen.

2.4 Hochtemperatur-Chlorkorrosion

Eine der in Kap. 0 als Schadstoff bezeichneten Substanzen ist das Chlor. Es kommt in Biomassen ausschließlich in reduzierter Form - als organisches und hauptsächlich anorganisches Chlorid - also in der Oxidationsstufe -1 vor. Der hohe Chlorgehalt vieler Brennstoffe ist verantwortlich für eine der häufigsten Schadensursachen an Wärmeübertragern von Biomassefeuerungen [1], [41], [50]. Die Hochtemperatur-Chlorkorrosion ist neben wasserdampfseitigen Korrosionsschäden und der Erosionskorrosion die wichtigste Schadensursache in Dampfkraftwerken [35], [49].
Systemisch untersucht wurde die Hochtemperatur-Chlorkorrosion vor allem für Müllverbrennungen. Die Rauchgase in Müllverbrennungsanlagen zeichnen sich durch einen besonders hohen Chlorgehalt aus, der vor allem aus der Verbrennung PVC-haltiger Abfälle resultiert. Ein hoher Anteil von Chlor im Brennstoff ist daher die Hauptursache von Korrosionsschäden in Müllverbrennungsanlagen (vor allem im Überhitzerbereich). In den Müllverbrennungsanlagen werden deshalb an besonders gefährdeten Stellen mechanische Vorrichtungen zum Schutz der Berohrung, wie keramische Halbschalen oder keramische Formsteine, eingesetzt. Auch der Einsatz von Additiven, die die Bildung von Ablagerungen vermindern, wurde getestet. Der wesentliche Unterschied der Müllverbrennungsanlagen zu konventionellen Kohlekraftwerken besteht darin, dass besonders an hochbelasteten Stellen hochtemperaturkorrosionsbeständige Werkstoffe (z.B. AC66, Incoloy 625, Incoloy 825) eingesetzt werden [46]. Zwar wurde die Hochtemperatur-Chlorkorrosion – vor allem im Zusammenhang mit Rostfeuerungen – bei Müllverbrennungsanlagen in der Vergangenheit bereits eingehend untersucht [25], [55], die Korrosionsproblematik hängt allerdings auch wesentlich von der Zusammensetzung der Brennstoffe und den Reaktionsbedingungen ab und muss daher für Biomasse gesondert untersucht werden [30], [32], [33], [48], [51].
In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Einfluss der Chlorkonzentration auf das Hochtemperatur-Chlorkorrosions-Potential von Biobrennstoffen bestimmt. Hier ist es auch von Interesse, den Einfluss von Schwefel, hinsichtlich seiner Eigenschaft, die Chlorkorrosion zurückdrängen zu können, zu untersuchen. Da auch die Temperatur der Wärmeübertrager einen großen Einfluss auf die Hochtemperatur-Chlorkorrosion hat, wurde für diese Bestimmungen eine geeignete Korrosionssonde entwickelt.

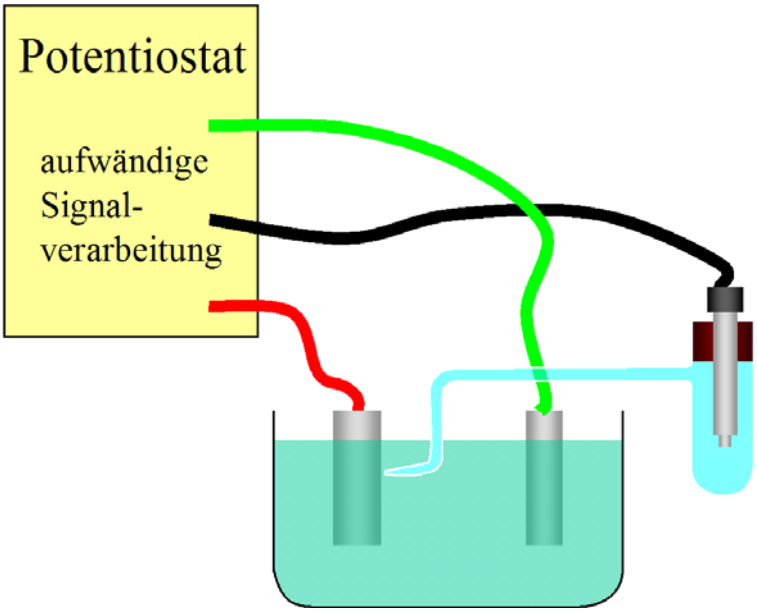

Abb. 2.15: Schema einer Korrosionsmessung mittels schleifender Referenzelektrode zur Messung direkt an der Werkstoffoberfläche [9]

Die bisher verfügbaren Messmethoden für Korrosion dauern sehr lange, sind sehr aufwändig oder besitzen Laborcharakter. Auch entsprechen einige der Korrosionsbestimmungsmethoden aufgrund ihrer Parameter nicht realen Anforderungen und sind nur bedingt übertragbar.
Werkstoffseitige Korrosionsmessverfahren bestimmen meist elektrochemisch die Unterschiede der Materialbeständigkeit. Dazu werden Elektroden der zu untersuchenden Materialien anhand einer Referenzelektrode in verschiedenen Medien (Flüssigkeiten) mit aufwändiger Signalverarbeitung vermessen (Abb. 2.15). Solche Methoden eignen sich z.B. für die Bestimmung der Seewasserbeständigkeit unterschiedlicher Materialien.
Korrosionsmessungen für Materialien mit unterschiedlichen Anwendungsgebieten erfordern jeweils die möglichst realitätsnahe Nachbildung der erforderlichen Bedingungen. Ziel der Messungen ist die Bestimmung der Materialbeständigkeiten. Von der Hochtemperatur-Chlorkorrosion sind hauptsächlich Verbrennungsanlagen betroffen. Gespräche mit Teilnehmern von Tagungen für Verbrennungstechnik und VGB-Verantwortlichen ergaben, dass verschiedene Lösungsansätze bisher jedoch die Vielfalt dieser komplexen Reaktionsmechanismen vernachlässigten und nur die Reaktion konkreter Werkstoffe in definierten Gasatmosphären bestimmten. Anlagenbauer bringen zu prüfende Werkstoffe als luftgekühlte Rohre, oder nur montiert auf luftgekühlten Rohren in Reaktoren ein. Um hier messbaren Materialabtrag zu erhalten erfordert dies Zeiträume von mehreren Wochen bis zu einigen Monaten. Des weiteren sind die Wärmeübergänge in luftdurchströmten Nachbildungen von Wärmeübertragern nicht mit den realen Bedingungen zu vergleichen. Hinzu kommt, dass werkstoffbezogene Korrosionsmessungen nur unwesentlich auf brennstoffseitige Einflüsse Bezug nehmen. Dies ist aber hinsichtlich der Vielfalt der unbekannten, aber oft korrosionsfördernden Biobrennstoffe dringend erforderlich. Daher

wurde eine Methode entwickelt, mit der das Korrosionspotential von Brennstoffen bestimmt werden kann (siehe Kap. 5.1).
Die Einflussfaktoren auf die Hochtemperatur-Chlorkorrosion lassen sich unterteilen in Einflüsse, die auf das Korrosionsmedium, den Werkstoff und das Korrosionsprodukt zurückzuführen sind. Dies sind vor allem die Temperatur des Mediums, dessen Zusammensetzung, Geschwindigkeit im Fall von Gasen und bei Anwesenheit von Partikeln deren Größe, Form, Geschwindigkeit, Konsistenz und Auftreffwinkel. Werkstoffseitig ist es vor allem die Oberflächentemperatur und die Zusammensetzung des Werkstoffs. Das Reaktionsprodukt des Mediums mit dem Werkstoff (das Korrosionsprodukt) beeinflusst den Ablauf der Korrosion ebenfalls in entscheidender Weise, da es An- und Abtransport des Mediums bzw. des entstehenden Korrosionsproduktes entscheidend bestimmt. Wichtige Kriterien sind hier die mechanisch/physikalischen Eigenschaften des Korrosionsproduktes: z.B. Schmelzpunkt, Dampfdruck, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Wärmeleitfähigkeit. Ebenso wichtig sind Diffusiongeschwindigkeiten in den Korrosionsschichten und die Bildungsenthalpien.

2.4.1 Chemische Reaktionen bei der Hochtemperatur-Chlorkorrosion

Die Umsetzung von Chlor aus dem Brennstoff in den Rauchgasstrom findet im Brennraum statt. Bei der Verbrennung wird organisches und anorganisches Chlor praktisch vollständig in Cl_2, HCl sowie in Alkali und Erdalkalichloride, insbes. KCl umgesetzt [65]. Der dominierende Anteil sind die Metallchloride. Sie gehen überwiegend, eingebettet in Mikropartikel oder als Aerosole, in den Rauchgasstrom über.
Folgende Mechanismen beschreiben den Ablauf der Hochtemperatur-Chlorkorrosion:

- Reaktionen im Rauchgasstrom
  → Sulfatierung von Alkali- und Erdalkalichloriden im Rauchgas
- Reaktionen an den Wärmeübertragern
  → Direkter Angriff von Cl_2 auf die Rohrwand
  → Sulfatierung von Alkali- und Erdalkalichloriden in Belägen auf der Rohrwand
  → Chlorangriff unter reduzierenden Bedingungen

Bei allen Reaktionen und Umlagerungen entstehen Chloratome (in statu nascendi), welche hinsichtlich der Korrosion besonders aggressiv sind.
Im Folgenden werden aufgrund der Komplexität der Vorgänge bei der Hochtemperatur-Chlorkorrosion nur Leitreaktionen aufgeführt.

2.4.2 Reaktionen im Rauchgasstrom

Bei der Verbrennung entstehendes HCl wird durch den Sauerstoff im Rauchgas in, für die Korrosion relevantes Chlor umgesetzt. Dies kann auch erst an Wärmeübertragern mit anderen

Elektronenrezeptoren erfolgen. Für die Hochtemperatur-Chlorkorrosion ist diese Oxidation erforderlich, da HCl hier (< 400°C) ein geringes Korrosionspotential hat.

$$4\ HCl + O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ Cl_2 \qquad (8)$$

Bei ausreichendem SO_2-Gehalt im Rauchgas werden Chloride bereits im Rauchgasstrom sulfatisiert.

$$2\ KCl + SO_2 + O_2 \rightarrow K_2SO_4 + Cl_2 \qquad (9)$$

Dadurch erhöht sich der Anteil an Cl_2 gegenüber den Chloriden. Andererseits führen niedrige Schwefelgehalte in der Brennkammer zu einer verstärkten Bildung von Alkali- und Erdalkalichloriden bei der Verbrennung, da eine frühzeitige Sulfatbildung im Rauchgaspfad unterbleibt. Diese „mangelnde Sulfatierung im Rauchgas“ [46] führt daher zu erhöhten Alkalichloridanteilen im Rauchgas, die an den Heizflächen kondensieren und Chlorkorrosion auslösen.

Der Anteil der Alkali- und Erdalkalichloride, der im Rauchgas sulfatiert werden kann, hängt von einer Reihe verschiedener Einflüsse ab, wie z.B. konkurrierende Sulfatierungsreaktionen, Rauchgaszusammensetzung, Temperatur usw. Als konkurrierende Sulfatierungsreaktion der Alkalien steht besonders die Calciumsulfatbildung. Die Calciumgehalte können in Wirbelschichtfeuerungen nicht nur von den Brennstoffinhaltstoffen bestimmt werden, sondern auch durch die Wahl des Bettmaterials oder Additivs.

$$2\ CaO + 2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ CaSO_4 \qquad (10)$$

Bei experimentellen Untersuchungen [3], [4] wurde bestätigt, dass ein erhöhter SO_2-Gehalt im Rauchgas die Chlorkorrosion nicht nur durch eine verbessere Sulfatierung der Alkalichloride bereits im Rauchgas mindert, sondern zusätzlich auch das Eindringen von HCl in bereits bestehende Ablagerungen reduziert.
Die Chlorgehalte, und damit die Abtragsraten in konventionellen, fossil befeuerten Kraftwerken sind mit 100-500nm/h geringer als in Müllverbrennungsanlagen (bis 1000nm/h, das entspricht einigen mm/Jahr). Allerdings traten in der Vergangenheit auch hier besonders im Verdampferbereich Schäden durch Hochtemperatur-Chlorkorrosion auf. Ursachen sind neben dem erhöhtem Chlorgehalt im Brennstoff vor allem reduzierende Bedingungen durch Flammenberührung, unvollständige Verbrennung, überhöhte Wandtemperaturen durch unzureichende Durchströmung und mechanische Belastungen durch Temperaturänderungen oder Verformung von Rohrschlangen [41].

2.4.3 Reaktionen an den Wärmeübertragern

2.4.3.1 Cl_2 und HCl

Das gasförmige Cl_2 und HCl werden zwar mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf den Wärmeübertragern adsorbiert als die Chloride, aber bei hohen Chlorgehalten kann der Angriff auch direkt durch Cl_2 erfolgen. Nach der Adsorption kann Cl_2 in die Belagschicht diffundieren („direkter Angriff“). An der Rohrwand bildet sich Eisenchlorid.

$$Cl_2 + Fe \rightarrow FeCl_2 \quad \text{(unter reduzierender Atmosphäre)} \qquad (11)$$
$$3\,Cl_2 + 2\,Fe \rightarrow 2\,FeCl_3 \qquad (12)$$

$FeCl_2$ ist weniger flüchtig als $FeCl_3$ und wird in O_2- oder Cl-reicher Atmosphäre in $FeCl_3$ umgewandelt.

2.4.3.2 Alkali- und Erdalkalichloride

Die bei der Verbrennung entstehenden oder bereits im Brennstoff vorhandenen Alkalichloride gehen aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit in die Gasphase über und lagern sich an den kühleren Heizflächen ab. Dort wird durch die Sulfatierung der Alkalichloride mit SO_2 Chlor freigesetzt.
Chlor-Bildung (analog Gleichung 9):

$$2\,KCl + SO_2 + O_2 \rightarrow K_2SO_4 + Cl_2$$

Das hierbei freiwerdende Chlor diffundiert in die Belagschicht und kann auch in dicken Schichten mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Fe-Grenzfläche treffen. Somit ergibt sich ein hohes Korrosionspotential („Belag-Sulfatierungs-Angriff“).
Die Korrosionsprozesse in den Ablagerungen laufen vereinfacht dargestellt durch die Eisenchloridbildung wie oben und die aktive Oxidation ab [25], [41]. Wegen der zahlreichen, in Ablagerungen vorhandenen Verbindungen, ist eine Vielzahl von unüberschaubaren Reaktionen und Komplexbildungen denkbar.

2.4.4 Reaktionen in den Belägen an den Wärmeübertragern

Die bei der Chlorkorrosion entstehenden Eisenchloride diffundieren von der Rohroberfläche in den Belag, wo sie unter zunehmendem O_2-Partialdruck Fe-Oxide bilden.

$$2\,FeCl_2 + O_2 \rightarrow 2\,FeO + 2\,Cl_2 \quad \text{(Wüstit, Eisen(II)-Oxid)} \qquad (13)$$
$$3\,FeCl_2 + 2\,O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3\,Cl_2 \quad \text{(Magnetit, lockeres Eisenmischoxid)} \qquad (14)$$
$$4\,FeCl_3 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 6\,Cl_2 \quad \text{(Hämatit, Eisen(III)-Oxid)} \qquad (15)$$

Hierbei wird Cl_2 im Belag regeneriert, kann - ausreichende Verweilzeit in der Schicht vorausgesetzt - erneut die Eisengrenzfläche erreichen und Eisenchlorid bilden („katalytische Wirkung“). So kann es auch bei niedrigen äußeren Cl_2- und HCl-Partialdrücken zu erheblicher Chlor-Korrosion kommen.
Voraussetzung dafür ist

- ein ausreichend dicker Belag, der als „Cl-Speicher“ wirkt und
- ein Temperaturfenster: T = 350°C - 600°C

Das Eisenchlorid verdampft in Abhängigkeit der lokalen Temperatur und wird schließlich im Belag durch Reaktion mit Sauerstoff und SO_2 wieder zersetzt. Das entstehende Eisenoxid bildet eine Zunderschicht, die leicht erodiert oder durch mechanische Belastungen abgetragen werden kann.
Dadurch, dass das Chlor nicht chemisch gebunden bleibt, sondern sich bei der Eisenoxidbildung ständig regeneriert, kann der Korrosionsprozess, nachdem er einmal begonnen hat, nur dadurch gestoppt werden, dass die Ablagerungen aufwendig entfernt werden. In Großanlagen bleibt allerdings oft nur der Austausch der Heizflächen, weshalb die Vermeidung/Verringerung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion stets oberstes Ziel ist.

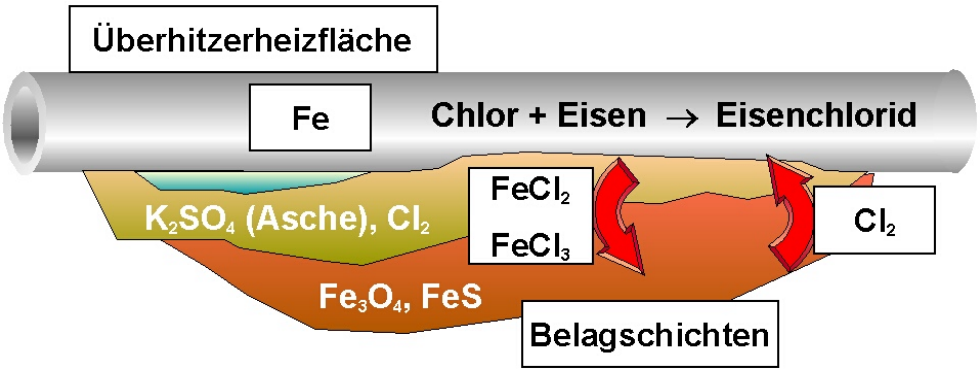

Abb. 2.16: Schema der Hochtemperatur Chlorkorrosion [29]

Entscheidend für das Entstehen der Hochtemperatur-Chlorkorrosion ist also neben der Temperatur an den Heizflächen vor allem die Konzentration an SO_2 im Rauchgas und die Menge, an aus der Feuerung ausgetragenen Alkalichloriden (z.B. KCl).

2.4.5 Chlorangriff unter reduzierenden Bedingungen

Reduzierende Bedingungen verringern die Bildung festhaftender Oxide (Schutzschicht) an der Rohroberfläche und begünstigen daher den direkten Chlorangriff. Hohe Wandtemperaturen verursachen einen erhöhten Dampfdruck des Eisen(II)chlorids, führen deshalb zum verstärkten Verdampfen von Eisenchloriden und beschleunigen daher den Korrosionsvorgang. Mechanische oder thermische Belastungen führen zum verstärkten

Abtrag der sich bildenden Zunderschicht und erleichtern daher die Diffusion von SO_2 und O_2 in der Ablagerung.
Die bei reduzierenden Bedingungen leicht messbare, erhöhte CO-Konzentration ist der Grund für die häufig benutzte aber falsche Bezeichnung „CO-Korrosion“.

2.4.6 Einfluss des Schwefelgehaltes bei der Verbrennung von Biomasse

Ergebnisse von Chlorkorrosionsversuchen am Heizkraftwerk in Falun haben die Theorie der Verschiebung des KCl-Gleichgewichts bestätigt. Statt KCl werden bei Zugabe von Schwefel K_2SO_4 und HCl gebildet. Diese Messungen haben auch gezeigt, dass KCl bei Temperaturen, die auf den Überhitzerrohren üblich sind, kondensiert. Die Versuche wurden in einer zirkulierenden Wirbelschichtanlage durchgeführt und als Brennstoff wurden Holzspäne, Rinde, Hackschnitzel und Wurzeln eingesetzt [52].

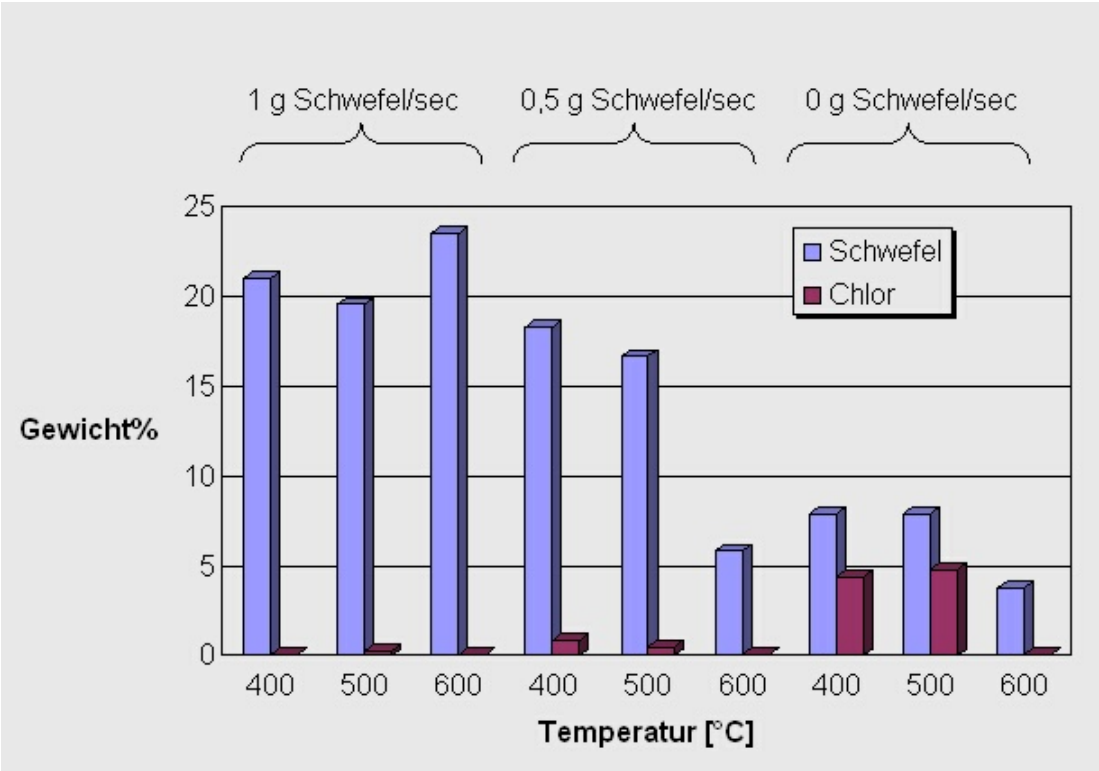

Abb. 2.17: Schwefel- und Chlorkonzentrationen von Ablagerungs-Proben [52]

Abb. 2.17 zeigt eine Zusammenstellung der Schwefel- und Chlorgehalte der Ablagerungen in Abhängigkeit von der Temperatur und Schwefeldosierung (als Granulat der Oxidationsstufe 0). Der Einfluss des Schwefels ist deutlich zu sehen. Bei den Versuchen ohne Schwefeldosierung wird Chlor in den Ablagerungen in hohen Konzentrationen gefunden, aber schon bei einem Zusatz von 0,5g Schwefel/sec. sind die Ablagerungen fast chlorfrei.

2.4.7 Eigenschaften der Heatpipe

Die Verwendung von Heatpipes als Basis für die Entwicklung einer Hochtemperatur-Korrosionssonde ist auf ihre guten Wärmeübergangseigenschaften zurückzuführen [63]. In einem geschlossenen Behälter befindet sich eine Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem eigenen Dampf. Die Heatpipe ist somit über ihre gesamte Oberfläche nahezu isotherm. Aufgrund der Temperaturübertragung durch Verdampfen und Kondensieren ist eine hohe Wärmestromdichte bei niedrigen Temperaturgradienten gewährleistet [16]. Der Rücktransport des Arbeitsfluids erfolgt mittels Schwerkraft (Thermosyphon) und/oder einer Kapillarstruktur (Docht) (siehe Abb. 2.18).

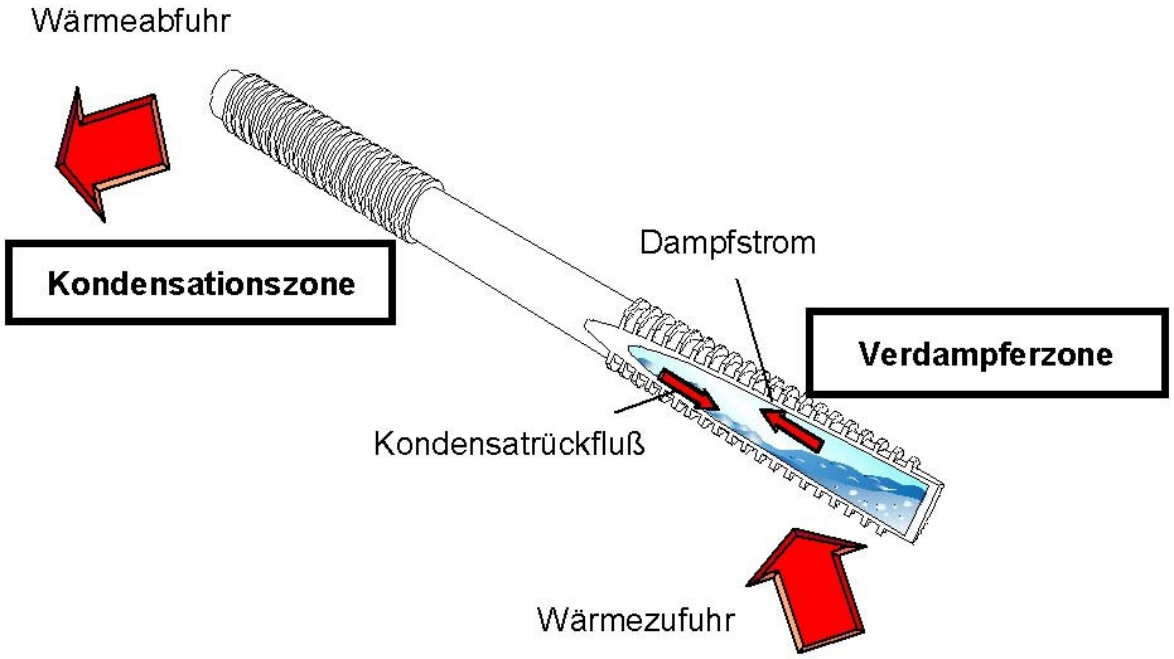

Abb. 2.18: Aufbau einer Heatpipe

Die Anwendung des Heatpipe-Prinzips ist äußerst vielfältig. Während Heatpipes mit Wasser als Arbeitsmedium vor allem im Bereich der Klimatisierung und bei der solaren Heißwassererzeugung [5] eingesetzt werden, werden Hochtemperatur-Heatpipes bisher vor allem in Solarreceivern oder im Ofenbau [68] eingesetzt. Besonders bekannt ist auch die Verwendung von Heatpipes beim Bau der Trans-Alaska-Pipeline. Um in den Sommermonaten ein Versinken der Fundamente der Trans-Alaska-Pipeline im auftauenden Permafrostboden zu verhindern, werden die Fundamente in den Wintermonaten mit Hilfe von Heatpipes so weit unterkühlt, dass der Boden auch in den Sommermonaten gefroren bleibt [67]. Heatpipes zeichnen sich zum einen dadurch aus, dass kostengünstig hohe Wärmestromdichten bei geringen Temperaturgradienten realisiert werden können. Dies ist insbesondere bei der Kühlung elektronischer Bauteile erforderlich, weshalb Heatpipe-Kühler in diesem Bereich weit verbreitet sind [58]. Die zweite wesentliche Eigenschaft ist, dass eine

isotherme Temperaturverteilung erreicht werden kann. Dies wird zum Beispiel genutzt um isotherme Rohröfen zu realisieren [21].
In der Energie- und Kraftwerkstechnik wurden Heatpipes bisher vor allem in Wärmeverschiebesystemen (Luftvorwärmer, regenerative Gasvorwärmer) eingesetzt [15], [17].

2.5 Aufgabenstellung

Im Vergleich, gegenüber konventionellen Brennstoffen, weist Biomasse einige entscheidende Nachteile auf. Neben der geringeren Energiedichte ist dies bei festen Biomassebrennstoffen vor allem die oft hohe relative Feuchte, niedrig schmelzende Aschen und der relativ hohe Chlorgehalt, was zu Problemen bei der Verbrennung führen kann.
Bereits vorhandene Informationen über Agglomerationsverhalten von Brennstoffaschen stammen meist von Kohle-Reaktoren. Hochtemperatur-Chlorkorrosion ist am eingehendsten in Müllverbrennungsanlagen (Rostfeuerung) untersucht worden. Biomasse erfordert eigene Untersuchungen für Agglomeration und Korrosion aufgrund der zwar ähnlichen, aber doch unterschiedlichen Brennstoffeigenschaften. Dies ist auch hinsichtlich des Auftretens von Problemen in Wirbelschichtfeuerungen von Nöten.
Folgende Fragestellungen werden zur Untersuchung der wichtigsten Auswirkungen und Schadenspotentiale chemischer und physikalischer Eigenschaften von Biobrennstoffen im Folgenden beschrieben:

In Kap. 3 wird die Verteilung und Wärmeentbindung von Biobrennstoffen im Wirbelbett untersucht.

Ziel der in Kap. 3 beschriebenen Untersuchungen ist die Beurteilung der Brennstoffeinbringung in Wirbelschichten. Hierfür wurden in verschiedenen Wirbelschicht-Brennkammern Untersuchungen zur Wärmeentbindung (Heat Release) im Bett von stationären, atmosphärischen Wirbelschichtfeuerungen vorgenommen.
Zum einen wurde die Durchmischung des Brennstoffes mit dem Wirbelbett im Kaltgasmodell (Plexiglas) untersucht. Hierbei wurden die Größe, die Form und die Dichte des Brennstoffes, sowie der Fluidisierungsfaktor als Kennwert der Wirbelschicht variiert.
Weiterhin wurden jeweils in der Versuchs-Feuerungsanlage am Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen (Kap. 5.3.2), sowie an einer Wirbelschichtbrennkammer in Griechenland die Wärmeentbindung im stationären Betrieb untersucht. Als variable Parameter dienten bei diesen Versuchen die Betttemperatur und der Fluidisierungsfaktor des Wirbelbettes.
Abschließend wurde die Wärmeentbindung im instationären Betrieb untersucht. Bei diesen Versuchen wurde der von einer vorgegebenen Betttemperatur abkühlenden Wirbelschicht über einen festgelegten Zeitraum eine festgelegte Menge Brennstoff zugeführt und der Temperaturverlauf in diesem Zeitraum ausgewertet. Der Versuch wurde mit verschiedenen

Anfangstemperaturen, Fluidisierungsfaktoren und Brennstoffen, die sich in Größe, Form, Dichte und Heizwert unterscheiden, durchgeführt.

In Kap. 4 wird das Agglomerationsverhalten von Biomasseaschen untersucht.

Die im Brennraum verbleibende Mineralstofffraktion der Brennstoffe (Asche) wird bei Wirbelschichtreaktoren als Bettasche bezeichnet. Die unterschiedlichen Aschen zeigen unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer Schmelz- und vor allem Sinterbereiche. Liegen diese Parameter im Bereich der Reaktortemperaturen kann dies zu Problemen beim Betrieb führen. Wenn weiche oder geschmolzene Aschepartikel die Bettmaterialpartikel coaten und diese dann miteinander verkleben, entstehen sogenannte Agglomerate. Um Brennstoffe hinsichtlich ihrer Ascheeigenschaften zu charakterisieren gibt es Laborverfahren zur Bestimmung des thermischen Verhaltens von Aschen fossiler Festbrennstoffe. Da diese Vorschriften jedoch Ungenauigkeiten in der Beschreibung der Durchführung und der Auswertung aufweisen und die Übertragung auf Biomasse nur eingeschränkt möglich ist, wird in Kap. 4 die Entwicklung eines standardisierten Verfahrens für die Bestimmung des thermischen Ascheverhaltens von Biobrennstoffen beschrieben.
Um den Einfluss des Bettmaterials zu ermitteln, wurden bei Schmelzversuchen geeignete Mischungen mit veränderlichen Anteilen von Asche und Bettmaterialien untersucht.
Außerdem wurden Daten über Mehrstoffgemische im Bezug auf eutektisches Verhalten gesammelt, um damit zu prüfen, ob eine Annäherung an diese Werte auf Grenzflächenreaktionen (Bettmaterial / Brennstoffasche / Zusatzstoffe) hinweist. Dies wäre eine Erklärung für die unerwartet niedrigen Reaktionstemperaturen, bei denen bereits Agglomerate gebildet werden [2], [38].
Die Bestimmung von Ascheerweichungs- und Schmelztemperaturen in Schmelzmikroskopen kann jedoch nur bedingt Aufschluss über das Verhalten eines Brennstoffes in Wirbelschichten geben. Deshalb werden Ergebnisse von Ascheschmelzversuchen mit dem Agglomerationsverhalten einer Wirbelschicht-Verbrennungsanlage verglichen.

In Kap. 5 werden Messung des Hochtemperatur-Chlorkorrosions-Potentials von Biobrennstoffen beschrieben.

Die Chlorkorrosion hängt wesentlich von der Zusammensetzung der Brennstoffe und den Reaktionsbedingungen am Ort der Korrosion ab.
Ziel der in Kap. 5 Beschriebenen Untersuchungen ist der Nachweis des Einflusses der Chlorkonzentration auf das Hochtemperatur-Chlorkorrosions-Potential von Biobrennstoffen, mittels einer zu diesem Zweck entwickelten einfachen Messmethode. Hier ist es auch von Interesse, den Einfluss des Schwefels, hinsichtlich seiner Eigenschaft, die Chlorkorrosion zu verringern, zu untersuchen. Da auch die Temperatur der Wärmeübertrager einen großen Einfluss auf die Hochtemperatur-Chlorkorrosion hat, wurde für diese Bestimmungen eine Korrosionssonde auf Heatpipe-Basis entwickelt.

3 Untersuchungen zur Verteilung und Wärmeentbindung von Biobrennstoffen im Reaktor

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden in 3 Bereiche unterteilt:

- Bestimmung der Brennstoffverteilung in einem Kaltgasmodell,
- Wärmeentbindung bei stationärem Betrieb und
- Wärmeentbindung bei instationärem Betrieb.

3.1 Verteilung der Biomasse im Wirbelbett

Die Wärmeentbindung im Bett der Wirbelschichtfeuerung hängt maßgeblich vom Anteil des Brennstoffes ab, der im Bett verbrennt. Durch den Dichteunterschied zwischen Brennstoff und Bettmaterial, durch die Größe des Brennstoffes und durch die Körnung des eingesetzten Sandes kann dieser jedoch aufschwimmen und es kommt zur Verbrennung auf der Wirbelschicht und somit zum Austrag des Rauchgases ohne Wärmeübertrag ans Bett. Eine hohe Wärmeentbindung im Bett lässt sich also - unter anderem - durch eine gute Durchmischung von Brennstoff in der Wirbelschicht realisieren.

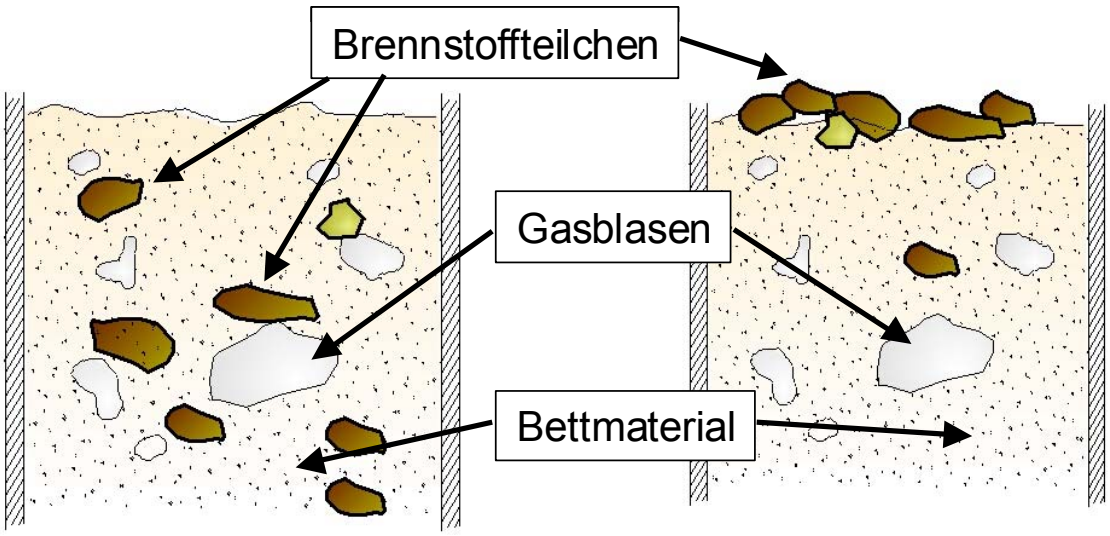

Abb. 3.1: Gut durchmischte (links) und aufschwimmende (rechts) Brennstoffteilchen in der pulsierenden Wirbelschicht

Wichtige Parameter bei der Durchmischung sind, wie schon erwähnt, die Körnung des Inertmaterials, die Größe und Dichte des Brennstoffes sowie der Fluidisierungsfaktor der Wirbelschicht. Die am Lehrstuhl durchgeführten Kaltgasversuche dienen der Untersuchung

der tendenziellen Abhängigkeiten der Durchmischung von Brennstoff und Bettmaterial von den genannten Parametern.

3.1.1 Aufbau und Durchführung zur Messung der Durchmischung

Der Versuchsaufbau (Abb. 3.2) besteht im Wesentlichen aus einem zylindrischen Plexiglasbehälter in den über einen Siebboden die zur Fluidisierung notwendige Luft eingeströmt wird. Bei diesem Versuch wurden zwei Quarzsande verschiedener Körnung als Bettmaterial gewählt. Da diese Versuche bei Umgebungstemperatur und nicht bei für Wirbelschichtfeuerungen üblichen Betriebstemperaturen durchgeführt werden, ist es notwendig ein Bettmaterial zu wählen, das der Dichte des Wirbelbettes bei Betrieb möglichst nahe kommt. Diese Bedingung wird von den Quarzsanden erfüllt. Die Luftmenge wird mittels Motorventil und Schwebekörper-Durchflussmesser geregelt und so der gewünschte Fluidisierungsfaktor der Wirbelschicht eingestellt. Der „Brennstoff“ wird als definierte Masse über eine Fördereinrichtung am oberen Ende des Behälters eingebracht. Abb. 3.2 zeigt den Versuchsaufbau im Ganzen und den Blick von oben in den geöffneten Behälter. Zur Messung der Durchmischung wird jeweils nach einer festgelegten Zeit die Menge der Feststoffkörper auf der Wirbelschicht gemessen und anhand dieser und der Ausgangsmenge der prozentuale Anteil der Teilchen in der Wirbelschicht berechnet. Danach beginnt ein neuer Versuch.

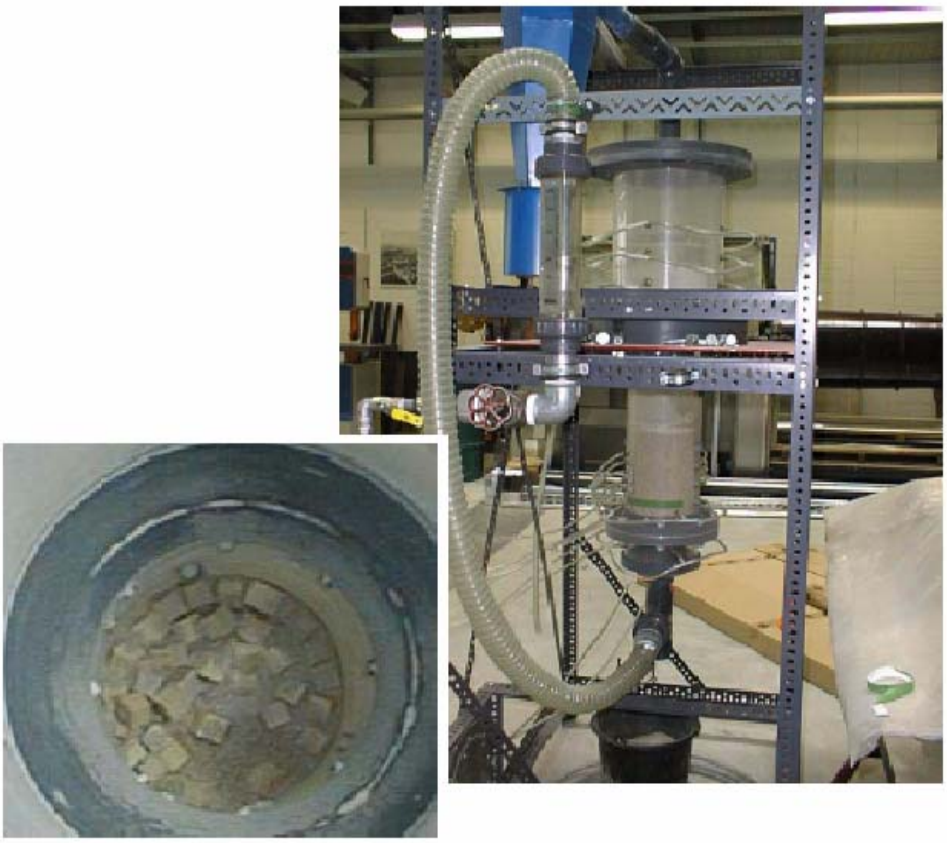

Abb. 3.2: Kaltgasversuch mit Blick auf die Wirbelschicht

3.1.2 Versuchsparameter

Bettmaterial:	Quarzsand, Mittlerer Durchmesser d = 0,33 mm Quarzsand, Mittlerer Durchmesser d = 1,00 mm
Modellwirbelschicht:	Durchmesser d = 200 mm Höhe h = 300 mm d/h = 0,67 Volumen V = ~10 Liter
Brennstoff:	Holzwürfel, Kantenlänge: l = 5 mm, 9 mm, 18 mm, 27 mm Holz-Pellets, Durchmesser d = 6 mm, 10 mm
Fluidisierungsfaktor:	0,9 ; 1,1 ; 1,3 ; 1,4 ; 2,0 ; 2,8 ; 3,6 ; 4,4
Zeitintervalle:	10 s; 20 s; 40 s; 80 s; 160 s; 300 s

Die Fluidisierungsfaktoren 1,5 – 2,3 wurden mit Sand der Körnung 1,00 mm realisiert, die Faktoren 2,4 bis 4,8 mit der feineren Variante.
In den Versuchsreihen mit dem gröberen Bettmaterial wurden alle Holzwürfel in jedem Zeitintervall getestet. Ausnahme bildet hier die Reihe zum Fluidisierungsfaktor 1,5 bei dem nur Würfel der Kantenlänge 5 mm und 9 mm verwendet wurden. Bei der Konfiguration mit dem feineren Sand wurden nur Würfel der Kantenlänge 9 mm und 18 mm zu den Zeitintervallen 10 s, 40 s und 160 s getestet.
Die Versuche mit Pellets wurden in beiden Bettkonfigurationen, in beiden Größen, zu den Zeitintervallen 10 s, 40 s und 160 s durchgeführt.

3.1.3 Ergebnisse der Kaltgasversuche

Die Ergebnisse der Versuche lassen sowohl für Würfel als auch für Pellets auf zwei grundlegende Abhängigkeiten schließen. Der prozentuale Anteil des Brennstoffes im Wirbelbett, also die Durchmischung, steigt, wenn

- das Volumen der Feststoffkörper sinkt,
- der Fluidisierungsfaktor steigt.

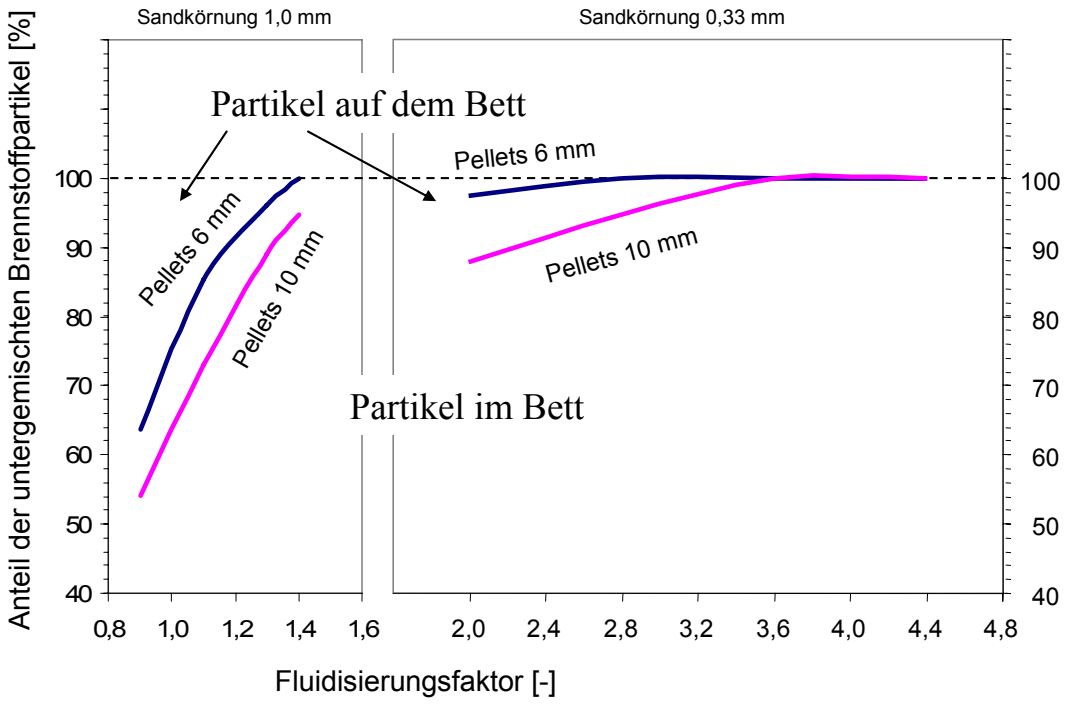

Abb. 3.3: Prozentualer Anteil Pellets im Wirbelbett nach 40s Fluidisierung

Abb. 3.3 zeigt dies gut erkennbar für Pellets. Geringfügig weniger signifikant ist dies in Abb. 3.4 für Würfel erkennbar.

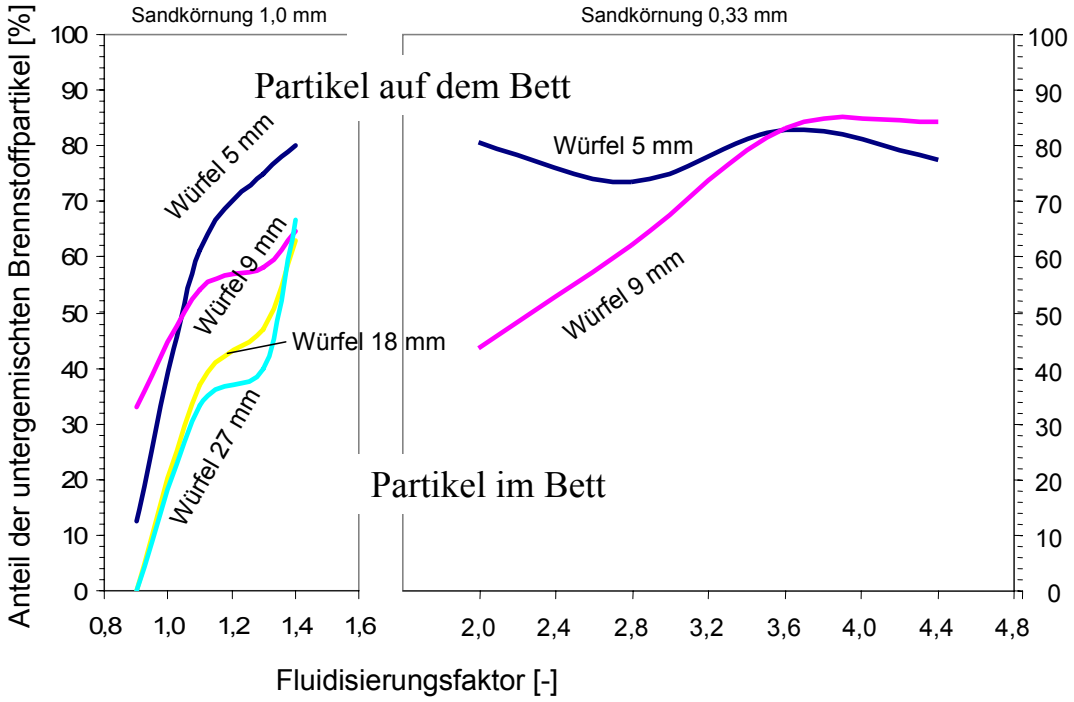

Abb. 3.4: Prozentualer Anteil Würfel im Wirbelbett nach 160s Fluidisierung

Weiterhin lässt sich erkennen, dass Pellets im Vergleich zu Würfeln bei gleichen Zeiten besser in der Wirbelschicht untergemischt werden und auch schneller eine Untermischung von 100% erreicht wird. Dies liegt daran, dass Pellets eine höhere Dichte aufweisen als Würfel. Somit kann auf eine weitere Abhängigkeit geschlossen werden. Die Durchmischung steigt, wenn

- die Dichte des Brennstoffes bei gleichem Bettmaterial steigt.

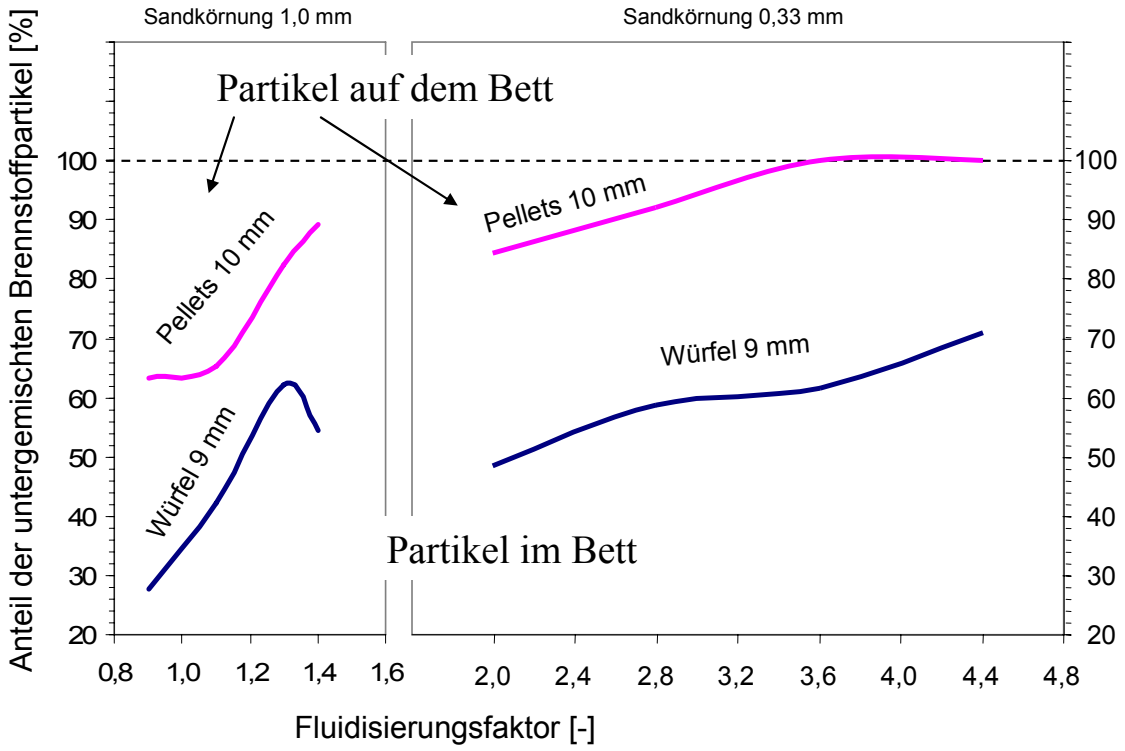

Abb. 3.5: Prozentualer Anteil Brennstoff im Wirbelbett nach kurzer (10s) Fluidisierung

Hinsichtlich des Ortes der Einbringung zeigen diese Ergebnisse, dass auch in den unteren Bereich von Wirbelschichten geförderte Brennstoffteilchen innerhalb kurzer Zeit nach oben getragen werden und aufschwimmen, wenn sie groß sind und/oder niedrige Dichte aufweisen. Dies würde die in Abb. 3.6 gezeigte Abbrandsituation bedeuten.

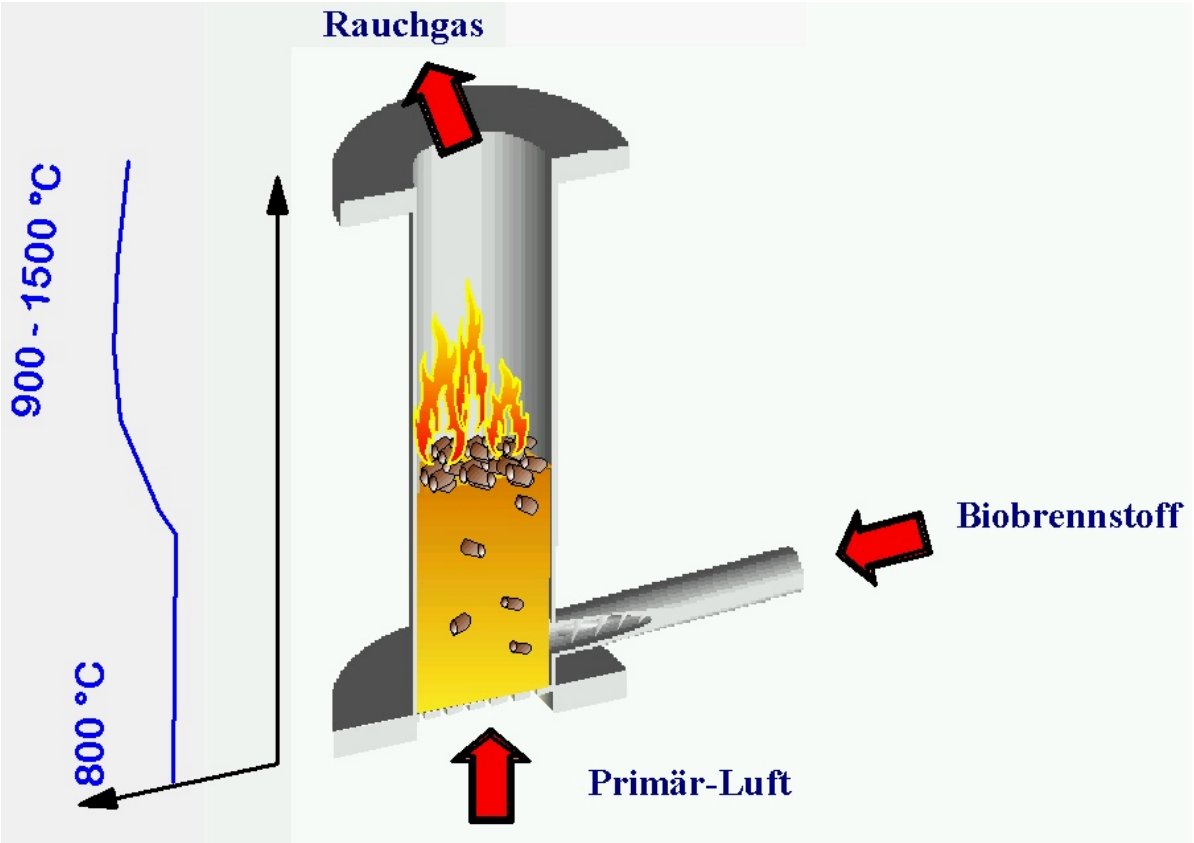

Abb. 3.6: Schema der Abbrandsituation bei ungünstigen Betriebsparametern: Grössere Brennstoffteilchen und solche mit geringerer Dichte schwimmen auf

Im Folgenden wird durch Messungen der Wärmeentbindung der Brennstoffe im Bettbereich, dieser Sachverhalt näher betrachtet.

3.2 Wärmeentbindung bei stationärem Betrieb

Bei der Verbrennung in einer Wirbelschicht wird ein Teil der freigesetzten Wärmeenergie vom Bett aufgenommen, d.h. das Bett wird beheizt. Dabei stellt sich je nach Brennstoffmassenstrom, Fluidisierungsfaktor und den Wärmeverlusten der Anlage eine Betttemperatur ein. Daraus folgt, dass nur ein bestimmter Teil der im Brennstoff gespeicherten Energie auch als im Rauchgas enthaltene Wärmeenergie freigesetzt und an das Bett abgegeben wird. Dieser Anteil wird im Folgenden als „Wärmeentbindung“ oder „heat release“ bezeichnet.
Für eine stationäre Wirbelschicht kann der Anteil der im Bett freigesetzten Brennstoffwärme mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik bestimmt werden (Abb. 3.7).
Von der, der Wirbelschicht zugeführten Wärme

$$\dot{Q}_{ges} = \dot{m}_B \cdot H_u = \dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot T_{RG} + \Delta Q \tag{16}$$

wird nur der Anteil

$$\dot{Q}_{WS} = \dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot T_{WS} \tag{17}$$

im Wirbelschichtbett freigesetzt. Der Rest führt durch die Nachverbrennung im Freeboard zu einer weiteren Temperaturerhöhung.
Daraus kann die Wärmeentbindung

$$\eta_{WS} = \frac{\dot{Q}_{WS}}{\dot{Q}_{ges} - \Delta Q} = \frac{\dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot T_{WS}}{\dot{m}_B \cdot H_u - \Delta Q} \tag{18}$$

abgeleitet werden. Mit

$$T_{RG} = \frac{\dot{m}_B \cdot H_u - \Delta Q}{\dot{m}_{RG} \cdot c_p} \tag{19}$$

folgt daraus

$$\eta_{WS} = \frac{T_{WS}}{T_{RG}} \tag{20}$$

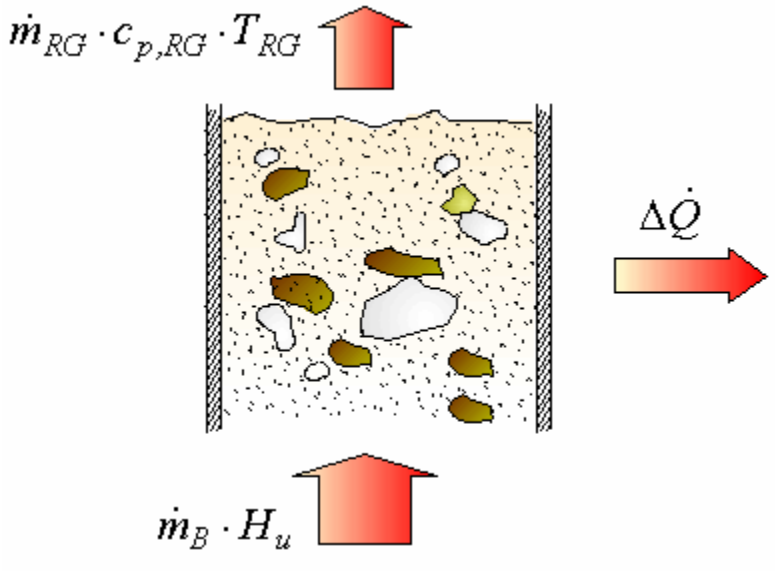

Abb. 3.7: Energiebilanz am System „Verbrennung im Wirbelbett“

Abb. 3.8 zeigt am Beispiel der adiabat betriebenen Versuchsanlage exemplarisch den Einfluss der Wärmeentbindung. Hier würden nur etwa 70% der Brennstoffwärme im Bett freigesetzt werden. Der Rest bei der Nachverbrennung im Freeboard.

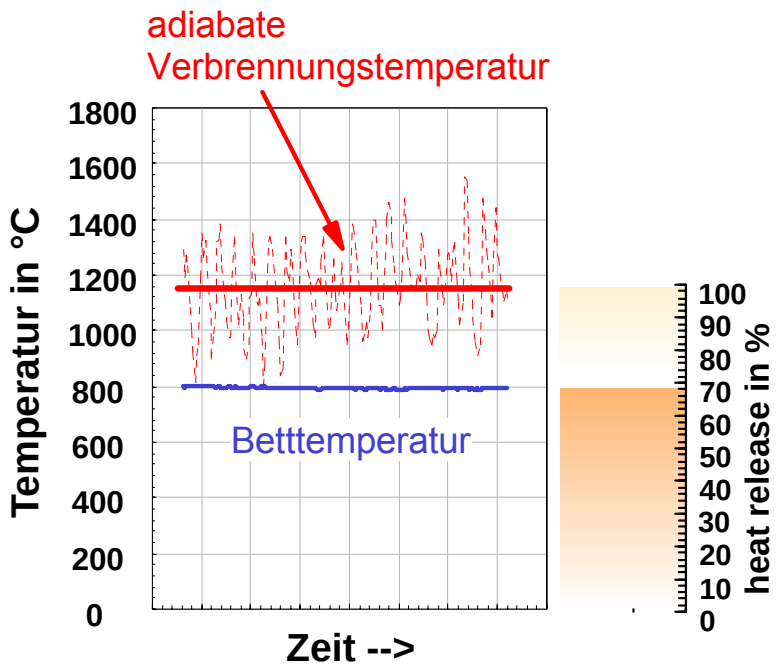

Abb. 3.8: Definition der Wärmeentbindung (heat release) bei stationärem Betrieb, anhand der adiabaten Verbrennungstemperatur

Die Wärmeentbindung ist ein entscheidender Parameter für die Prozess- und Anlagenauslegung.
Um konventionelle Anlagen miteinander vergleichen zu können ist es notwendig, die Abhängigkeit der Wärmeentbindung von Parametern zu untersuchen, die leicht messbar und möglichst Anlagen-unabhängig sind. Hierfür kommen die Betttemperatur, die sich nach ausreichend langer Zeit in stationärem Betrieb einstellt, und der Fluidisierungsfaktor S als dimensionslose Kennzahl in Frage. Ziel ist, diese Abhängigkeiten herauszustellen um das tendenzielle Verhalten der Wärmeentbindung bei Veränderung dieser Parameter beschreiben zu können.
Des weiteren soll untersucht werden, in welchem Wertebereich sich die Wärmeentbindung bewegt, um Aussagen über die Qualität einer Konfiguration machen, bzw. Lösungen bei Problemen bestehender Anlagen erarbeiten zu können. Diese Wertebereiche sollen auch als Anhaltspunkte für die Auslegung neuer Anlagen dienen.

3.2.1 Aufbau und Durchführung der Messungen zur Wärmeentbindung

Für diesen Versuch standen zwei Anlagen zur Verfügung, eine 50 kW Laborversuchsanlage (Abb. 3.9), sowie eine 150 kW Wirbelschicht-Brennkammer in Griechenland. Die Anlage in

Griechenland wurde im Rahmen des EU-Projektes CoBER (Cotton Biomass Energy Recovery) JOR3 CT 98 0308 aufgebaut. Unterscheidungsmerkmale der beiden Anlagen sind die Brennstoffzufuhr, das Höhe-Durchmesser-Verhältnis der Wirbelschicht und die Luftvorwärmung mittels Strömungskanälen in der Reaktorwand bei der griechischen Anlage. Auf die Berechnung der Wärmeentbindung hat dies jedoch keinen Einfluss, da die Wärmemenge zur Luftvorwärmung der Verbrennung im Bett entzogen wird und sich somit aufhebt.

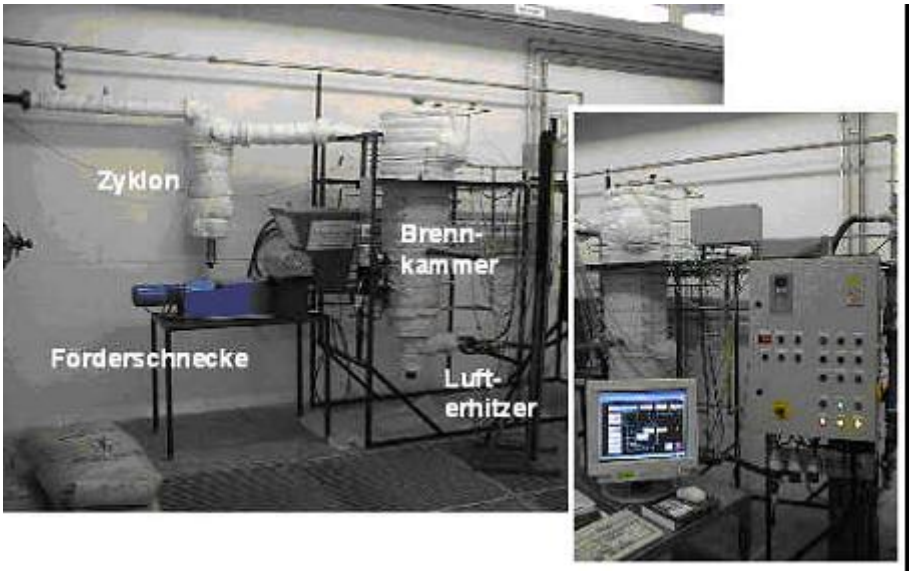

Abb. 3.9: 50 kW Wirbelschicht-Brennkammer mit Steuerung

Abb. 3.11 zeigt das Gesamtschema der Verbrennungseinrichtung. Für die Agglomerationsversuche (Kap. 4.8.1) wurde der Heatpipe-Sensoren-Kasten entfernt und ein Rohr dazwischengeflanscht.

Prinzipiell bestehen beide Anlagen aus einem nach Außen hin vollisolierten Reaktor, in dem sich das Wirbelbett befindet. Über einen Diffusor wird von unten der Luftvolumenstrom zugeführt. Der Brennstoff wird der Laboranlage über ein Fallrohr, das bis 50 mm über dem Diffusor in die Wirbelschicht hineinreicht, von oben zugeführt. In der Anlage in Griechenland wird die Brennstoffzufuhr mittels eines seitlich angebrachten Schubrohres und einem druckbeaufschlagten Kolben, der den Brennstoff aus einem Reservoir durch das Rohr in den Bettbereich der Wirbelschicht presst, realisiert. Aufgrund der Ergebnisse des Kaltgasversuches wurden als Brennstoff Pellets (aus Baumwollresten) mit 6 mm Durchmesser gewählt, da diese eine vergleichsweise hohe Dichte und eine geeignete Form und Größe aufweisen. Der Heizwert der Baumwoll-Pellets beträgt 18500 kJ/kg. Als Bettmaterial wurde Quarzsand mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm gewählt. Um den Einfluss einer unregelmäßigen Fluidisierung der Wirbelschicht zu erfassen wurden in der Labor-Versuchsanlage zwei unterschiedliche Diffusoren verwendet. Einer mit vollständiger Verteilung der Strömungsöffnungen über der Kreisfläche zur Voll-Fluidisierung und einer nur mit außenliegend ringförmig verteilten Öffnungen zur Teil-Fluidisierung (siehe Abb. 3.10).

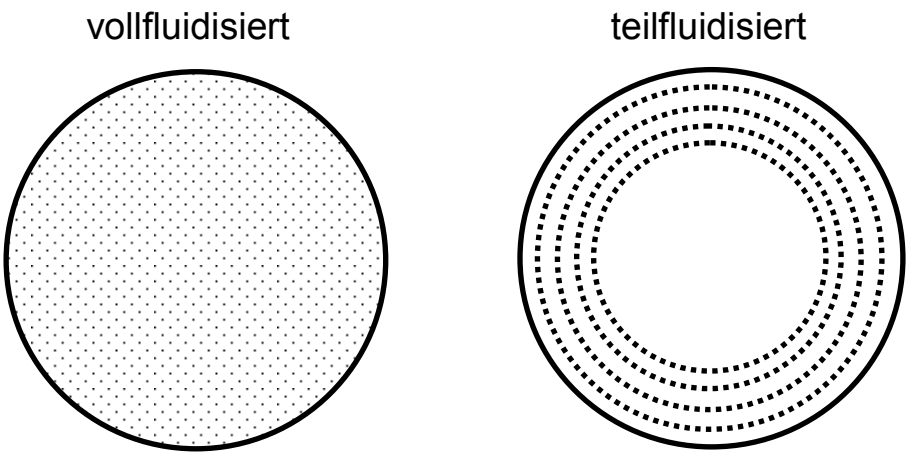

Abb. 3.10: Schema der Diffusoren für unterschiedliche Anströmbedingungen des Bettes

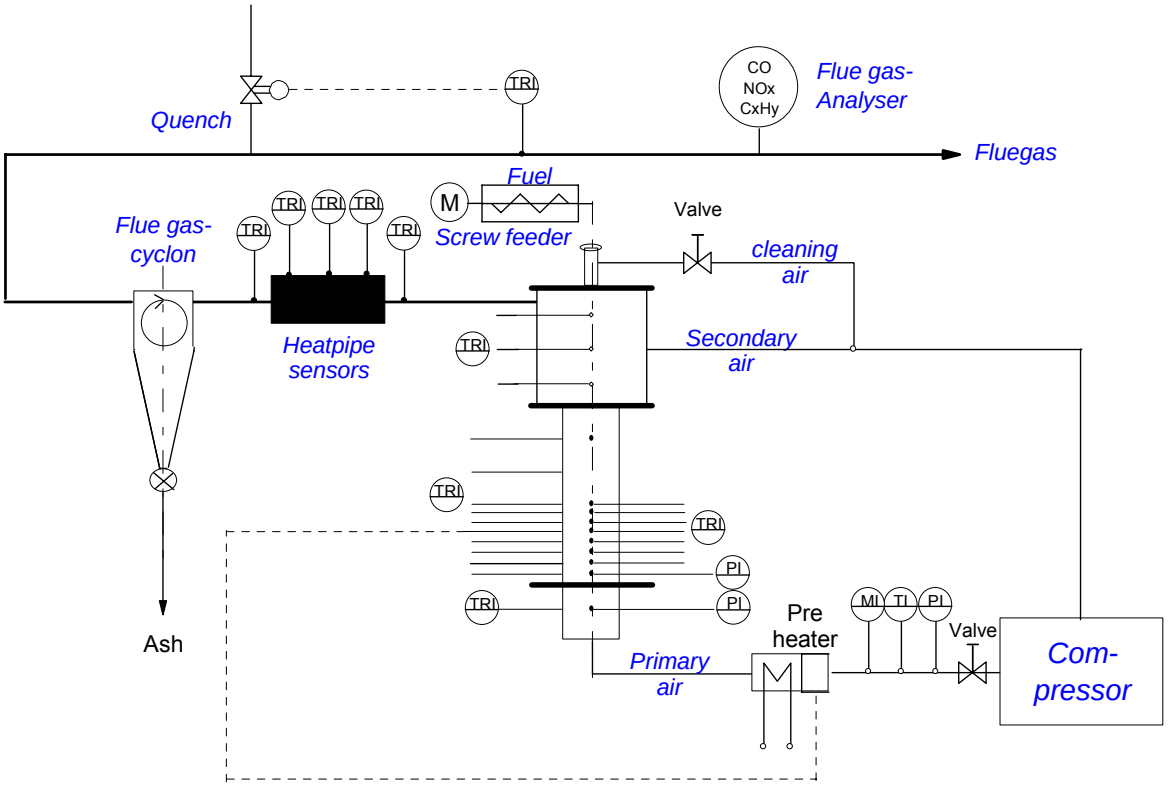

Abb. 3.11: Schema der Labor-Wirbelschicht-Verbrennungsanlage

Zur Versuchsdurchführung wird der Brennstoffmassenstrom so angepasst, dass sich bei gegebenem Fluidisierungsfaktor die gewünschte Betttemperatur einstellt (stationärer Betrieb). Anschließend werden die Betttemperatur T_{Bett} , die Temperatur im Freeboard $T_{Freeboard}$, der

Brennstoffmassenstrom $\dot{m}_B$, der Luftvolumenstrom $\dot{V}_L$, das Luftverhältnis λ und der Druck am Diffusor gemessen.

3.2.2 Versuchsparameter

Bettmaterial:	Quarzsand, Mittlerer Durchmesser d = 1,00 mm
Labor-Versuchsanlage:	Durchmesser d = 200 mm Höhe h = 300 mm d/h = 0,67 Volumen V = ~10 Liter Leistung = ~50 kW
Anlage in Griechenland:	Durchmesser d = 340 mm Höhe h = 600 mm d/h = 0,57 Volumen V = ~55 Liter Leistung = ~150 kW
Brennstoff:	Baumwoll-Pellets mit Durchmesser d = 6 mm, Heizwert H_u= 18500 kJ/kg L_{min}= 4,8723 $kg_{Luft}/kg_{Brennstoff}$ Zusammensetzung in $kg/kg_{Brennstoff}$: c=0,4617 h=0,0466 s=0,0015 o=0,4243 w=0,0690 a=0,0530
Fluidisierungsfaktor S:	2,5 – 5,0 in Schritten von 0,5
Betttemperatur T_{Bett}:	700°C – 900°C in Schritten von 50 Kelvin
Umgebungstemperatur T_0:	20°C

3.2.3 Ergebnisse der Wärmeentbindung (stationär)

Aus den gemessenen Daten wird mit der Gleichung

$$\dot{m}_L = \frac{p_{us} \cdot \dot{V}_L}{R \cdot T_0} \tag{21}$$

der Luftmassenstrom berechnet. Daraus lässt sich, mit λ und L_{min} über die Gleichung

$$\dot{m}_B = \frac{\dot{m}_L}{\lambda \cdot L_{min}} \tag{22}$$

der Brennstoffmassenstrom nachrechnen.
Um die adiabate Verbrennungstemperatur T_{ad} einfach bestimmen zu können, wird das kommerzielle Kraftwerksberechnungs-Tool IPSE Pro eingesetzt. Die hierfür notwendigen Daten sind aus den Versuchsbedingungen, den Messungen und den obigen Berechnungen vorhanden.
Die Wärmeentbindung läst sich für die adiabate Versuchsanlage nun mit der Gleichung

$$\eta_{WS} = \frac{T_{Bett}}{T_{ad}} \tag{23}$$

berechnen.
Aus den Ergebnissen der voll– und teilfluidisierten Versuche lassen sich folgende Abhängigkeiten erkennen:

Fluidisierungsfaktor S

Die Wärmeentbindung bei Vollfluidisierung weist ein Maximum in einem Fluidisierungsbereich S von 3,5-4,5 - je nach Betttemperatur - auf (Abb. 3.12). Die Ergebnisse der Teilfluidisierung sind in dieser Hinsicht nicht ganz so aussagekräftig, weisen jedoch die gleiche Tendenz auf (Abb. 3.13).

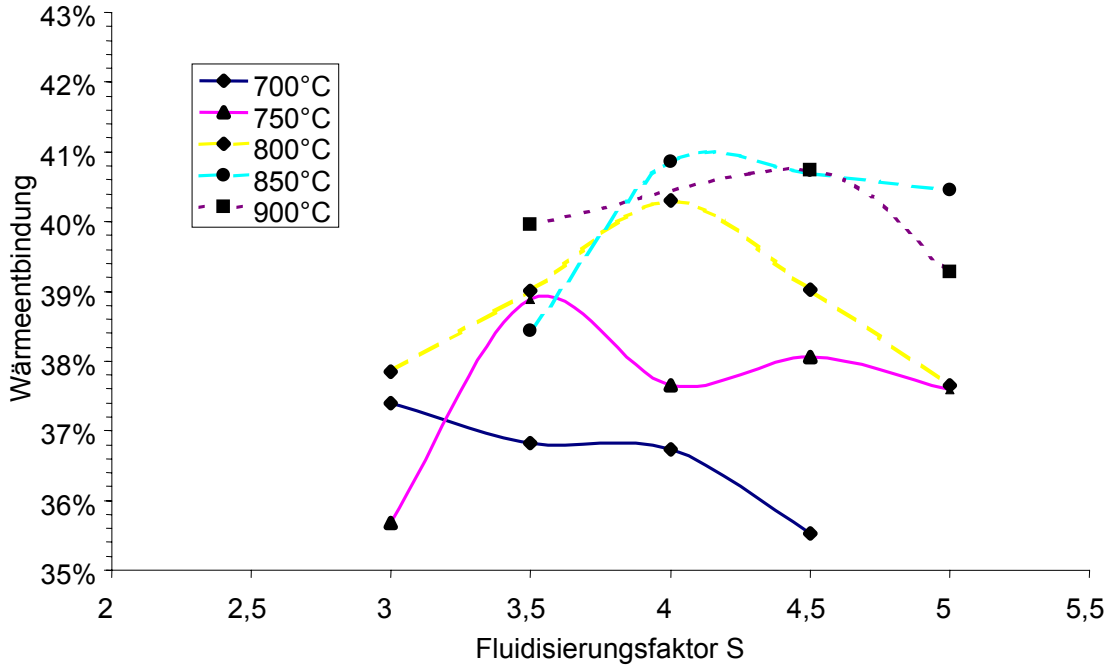

Abb. 3.12: Wärmeentbindung in der vollfluidisierten 50 kW Versuchsanlage in Abhängigkeit vom Fluidisierungsfaktor S

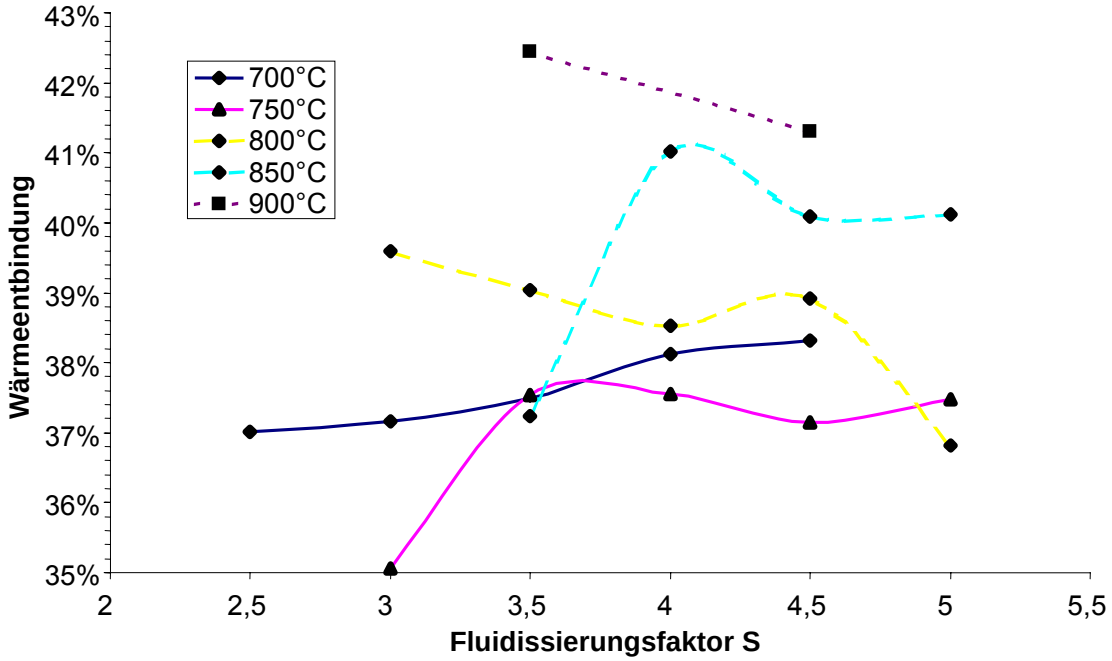

Abb. 3.13: Wärmeentbindung in der teilfluidisierten 50 kW Versuchsanlage in Abhängigkeit vom Fluidisierungsfaktor S

Betttemperatur T_{Bett}

Beide Versuchsreihen zeigen deutlich, dass das Niveau der Wärmeentbindung η_{WS} mit der Erhöhung der Betttemperatur T_{Bett} im gemessenen Bereich deutlich ansteigt. Mögliche Erklärungen hierfür sind

- bessere Durchmischung (⇒ gleichmäßigere Verbrennung) bei höheren Temperaturen
- und vor allem schnellere Reaktionskinetik bei höheren Temperaturen.

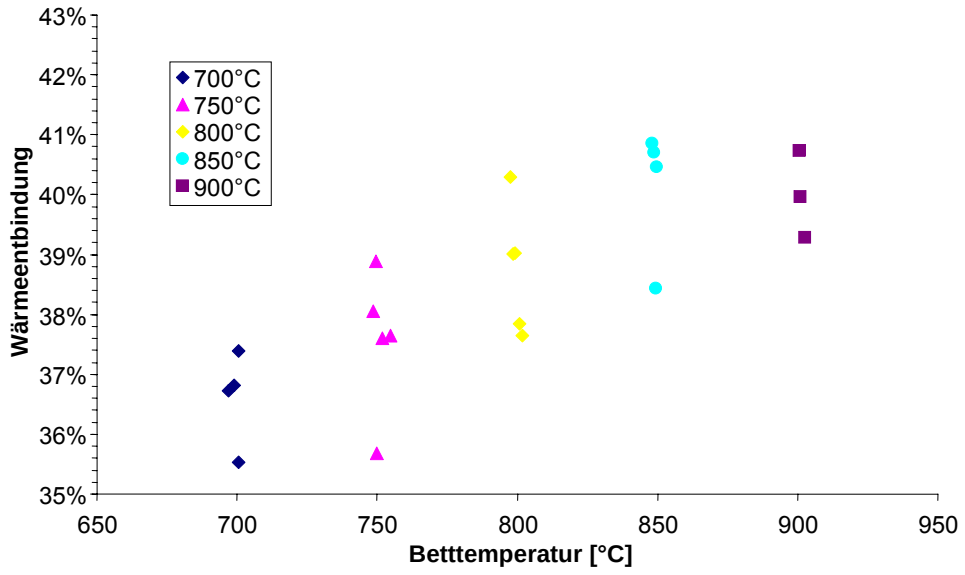

Abb. 3.14: Wärmeentbindung in Abhängigkeit von T_{Bett} vollfluidisiert

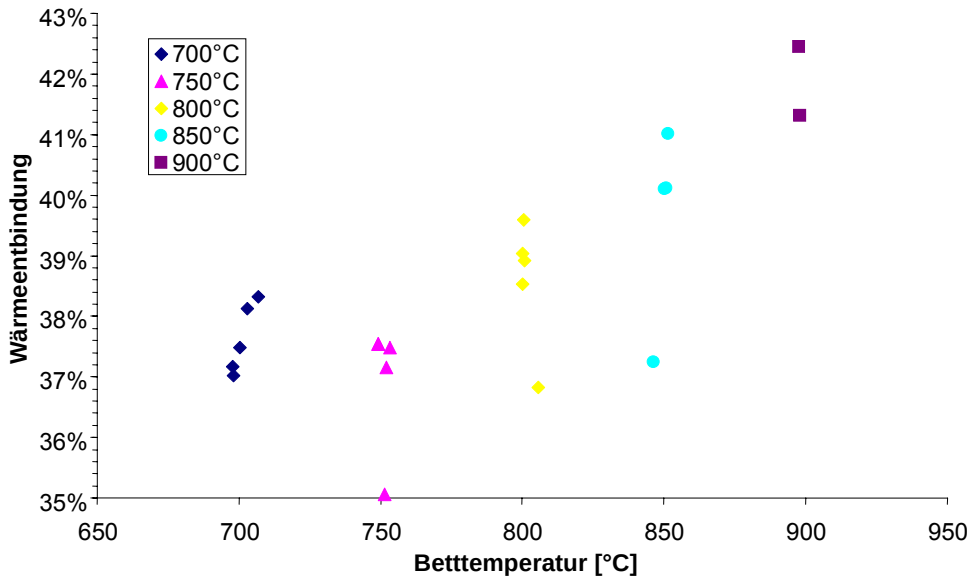

Abb. 3.15: Wärmeentbindung in Abhängigkeit von T_{Bett}, teilfluidisiert

Der in Griechenland durchgeführte Versuch bestätigt dieses Ergebnis (Abb. 3.16). Diese Versuchsreihe wurde mit ansteigender Betttemperatur durchgeführt, wobei alle anderen Parameter frei waren. Auch hier zeigt sich, dass mit ansteigender Betttemperatur die Wärmeentbindung höher wird, die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung steigt und somit bereits im Bettbereich ein höherer Ausbrand der Brennstoffpartikel erfolgt.

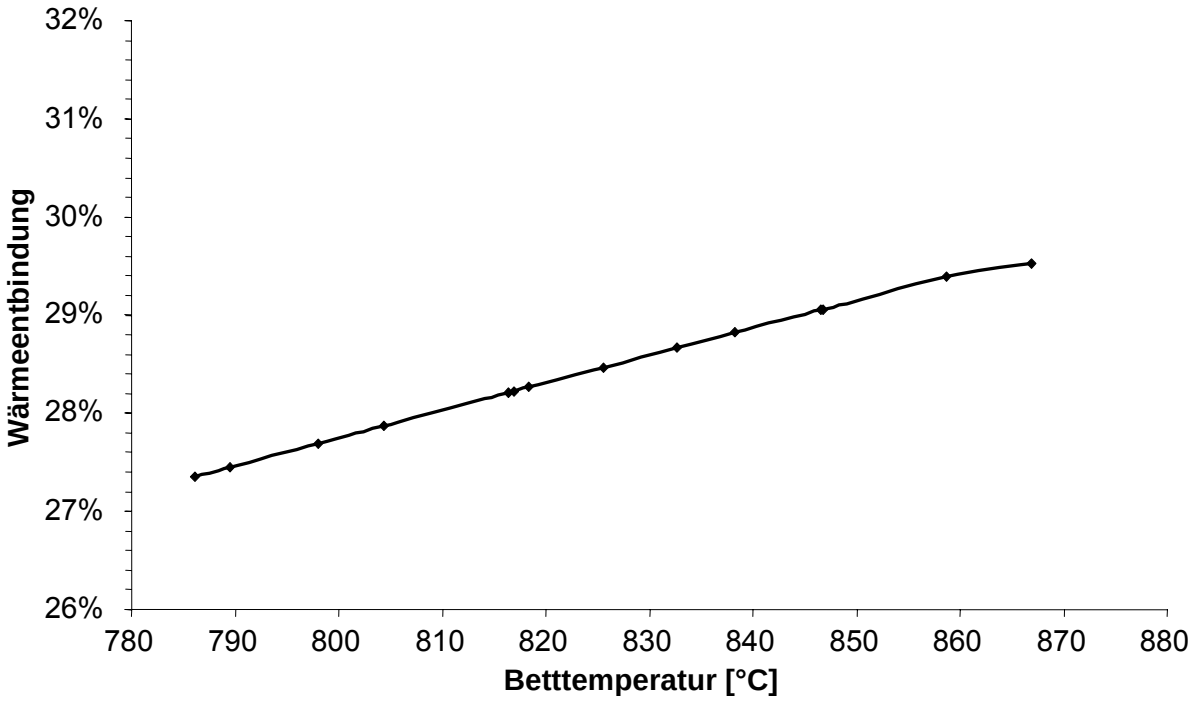

Abb. 3.16: Wärmeentbindung in Abhängigkeit von T_{Bett}, Griechenland 150 kW

3.3 Wärmeentbindung bei instationärem Betrieb

Um detailliertere Messungen mit unterschiedlichen Brennstoffpartikeln bei reduzierter Versuchsdauer durchführen zu können, wurden an der 50 kW Anlage zusätzlich Messungen bei instationärem Betrieb durchgeführt. Während des Abkühlvorganges werden dem Reaktor bei gleichen Temperaturen jeweils gleiche Massen unterschiedlicher Brennstoffe gleicher Partikelgröße, und gleicher Brennstoffe unterschiedlicher Partikelgröße zugeführt. Dabei wird die Primärgasgeschwindigkeit konstant gehalten und der Brennstoffmassenstrom so gewählt, dass auch die Luftzahl λ in vergleichbaren Bereichen ist. Auch im instationären Betrieb lässt sich eine Gleichung zur Bestimmung von η_{WS} mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik herleiten.

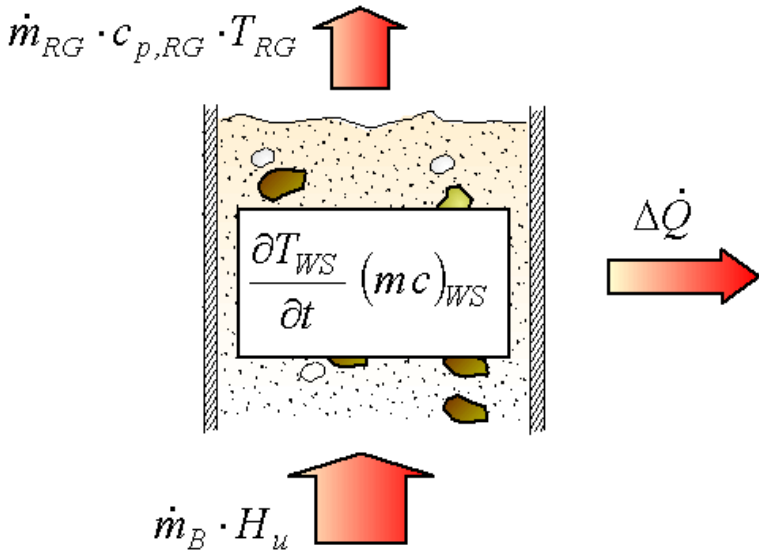

Abb. 3.17: Energiebilanz am instationären System „Wirbelbett“

Die der Wirbelschicht zugeführte Wärmemenge

$$\dot{Q}_{zu} = \eta_{WS} \cdot \dot{m}_B \cdot H_u \tag{24}$$

ist dabei gleich der abgeführten Wärmemenge

$$\dot{Q}_{ab} = \dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot T_{RG} + \frac{\partial T_{WS}}{\partial t} \cdot (mc)_{WS} \tag{25}$$

$\frac{\partial T_{WS}}{\partial t} \cdot (mc)_{WS}$ stellt dabei den instationären Anteil durch Erwärmung bzw. Abkühlung der Wirbelschicht dar.

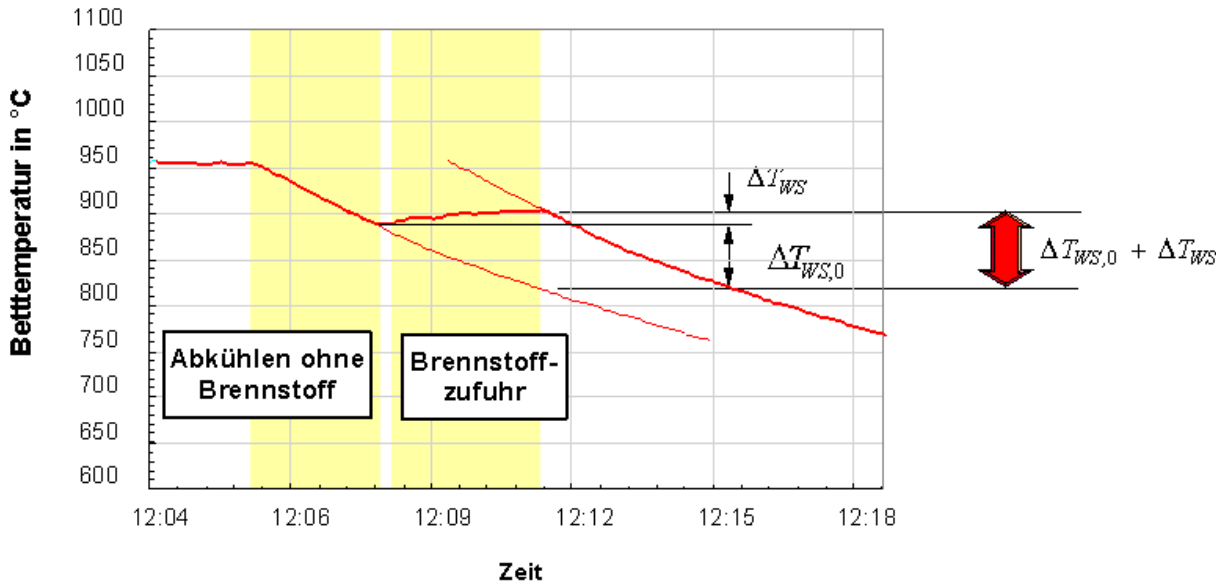

Abb. 3.18: Abkühlkurve für die Bestimmung der Wärmeentbindung im instationären Fall

Während der in Abbildung Abb. 3.18 dargestellten Abkühlphase (ohne Brennstoff) ergibt sich die Bilanz zu

$$0 = \dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot T_{RG} + \frac{\partial T_{WS,0}}{\partial t} \cdot (mc)_{WS} \tag{26}$$

Um die abgeführte Wärmemenge zu bestimmen, muss Gleichung (26) über einen vorgegebenen Zeitraum integriert werden:

$$0 = \int (\dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot T_{RG}) dt + \Delta T_{WS,0} \cdot (mc)_{WS} \tag{27}$$

Im Versuch wird nun eine bekannte Brennstoffmenge zugegeben. Damit ergibt sich wieder die Bilanz zu

$$\eta_{WS} \cdot \dot{m}_B \cdot H_u = \dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot T_{RG} + \frac{\partial T_{WS}}{\partial t} \cdot (mc)_{WS} \tag{28}$$

Um nun die zugeführte Wärmemenge während des gleichlangen Zeitraums bestimmen zu können, muss Gleichung (7) ebenfalls integriert werden:

$$\eta_{WS} \cdot m_B \cdot H_u = \int (\dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot T_{RG}) dt + \Delta T_{WS} \cdot (mc)_{WS} \tag{29}$$

Aus den Gleichungen (27) und (29) ergibt sich nun der Wirkungsgrad der Wirbelschicht zu

$$\eta_{WS} = \frac{(\Delta T_{WS} - \Delta T_{WS,0}) \cdot (mc)_{WS}}{m_B \cdot H_u} \tag{30}$$

Die zur Berechnung notwendige Größe $(mc)_{WS}$ musste experimentell gemäß Abb. 3.19 bestimmt werden. Die Energiebilanz der Abkühlphase ergibt

$$0 = (mc)_{WS} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{abkühlen} + \dot{m}_L \cdot c_{p,L} \cdot T_L \tag{31}$$

Anschließend wir der Wirbelschicht eine definierte elektrische Leistung zugeführt. Damit ergibt sich die Energiebilanz zu

$$P_{el} = (mc)_{WS} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{aufheizen} + \dot{m}_L \cdot c_{p,L} \cdot T_L \tag{32}$$

Aus den Gleichungen (31) und (32) lässt sich $(mc)_{WS}$ mit Gleichung (33) berechnen.

$$(mc)_{WS} = \frac{P_{el}}{\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{aufheizen} - \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{abkühlen}} \tag{33}$$

Versuche mit definiertem Brennstoffeintrag während des Abkühlbetriebes sollen die Abhängigkeit der Wärmeentbindung von verschiedenen Brennstoffen und Brennstoffteilchengrößen im instationären Fall, in Anlehnung an den Kaltgasversuch, sowie verschiedenen Betttemperaturen, von denen aus die Wirbelschicht abgekühlt wird, untersuchen. Weitere Parameter sind zum einen, der zugeführte Luftvolumenstrom und somit indirekt der Fluidisierungsfaktor, zum anderen der mittlere Durchmesser des verwendeten Bettmaterials (Quarzsand).

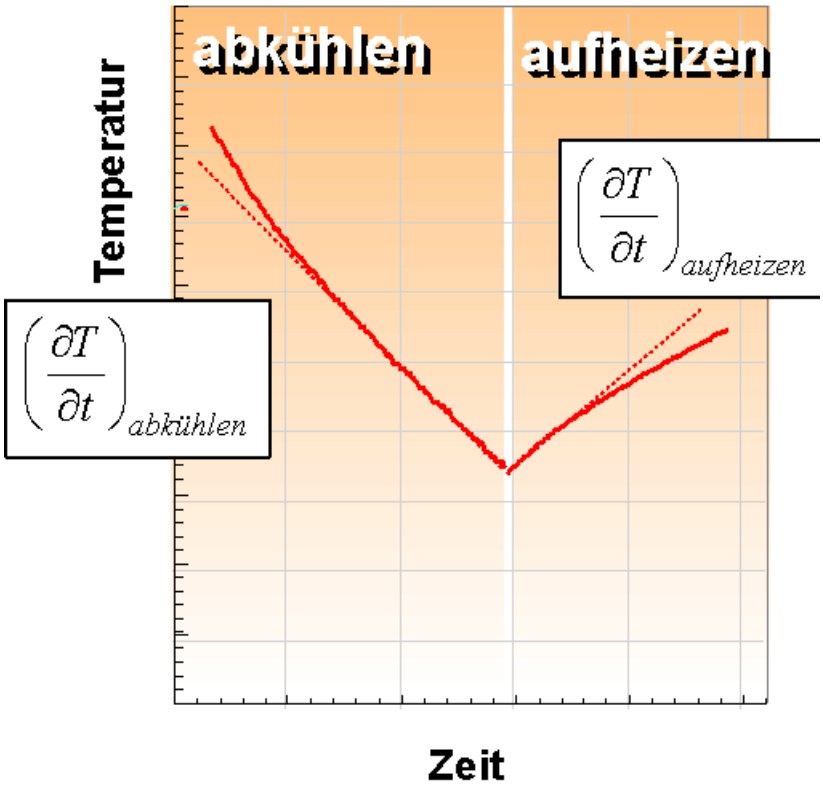

Abb. 3.19: Versuchsverlauf zur Bestimmung der Wärmekapazität der Versuchsanlage

3.3.1 Aufbau und Durchführung

Für diese Messungen wird wieder die in Kap. 3.2.1 beschriebene 50 kW Anlage verwendet. Das Wirbelbett wird auf eine bestimmte Betttemperatur aufgeheizt. Ist diese Temperatur stationär erreicht, sind also keine Temperaturgradienten innerhalb der Wirbelschicht mehr auszumachen, wird die Energiezufuhr gestoppt und die Wirbelschicht kühlt unter fluidisierenden Bedingungen ab. Bei Erreichen einer Grenztemperatur wird eine definierte Menge Brennstoff in einem definierten Zeitraum zugegeben, wodurch sich die Abkühlung verzögert, bzw. sich die Wirbelschicht wieder geringfügig erwärmt. Aus den gemessenen Temperaturen über dem zeitlichen Verlauf des Versuches lässt sich dann nach den in Abb. 3.18 angegebenen Gleichungen die jeweilige Wärmeentbindung berechnen.

3.3.2 Versuchsparameter

Bettmaterial:	Quarzsand, Mittlerer Durchmesser d = 0,33 mm
	Quarzsand, Mittlerer Durchmesser d = 1,00 mm
Labor-Versuchsanlage:	Durchmesser d = 200 mm
	Höhe h = 300 mm

d/h = 0,67
Volumen V = ~10 Liter
Leistung = ~50 kW

Brennstoff: Kiefern-Würfel mit Kantenlänge l = 5 mm,
Heizwert H_u= 19000 kJ/kg

Kiefern-Würfel mit Kantenlänge l = 9 mm,
Heizwert H_u= 19000 kJ/kg

Kiefern-Würfel mit Kantenlänge l = 18 mm,
Heizwert H_u= 19000 kJ/kg

Kohle-Würfel mit Kantenlänge l = 9 mm,
Heizwert H_u= 30000 kJ/kg

Fichten-Würfel mit Kantenlänge l = 6 mm,
Heizwert H_u= 18500 kJ/kg

Stroh-Pellets mit Kantenlänge l = 10 mm,
Heizwert H_u= 16500 kJ/kg

Luftvolumenstrom $\dot{V}_L$: 5 und 10 Nm³/h bei Sand 0,33 mm
15; 20 und 30 Nm³/h bei Sand 1,00 mm

Betttemperatur T_{Bett}: 800°C und 900°C

Wärmekapazität der Wirbelschicht $(mc)_{WS}$:	35,254 kJ/K
Zugeführte Brennstoffmenge m_B:	0,2 kg
Dauer der Brennstoffaufgabe:	200 sec

3.3.3 Ergebnisse der Wärmeentbindung (instationär)

Wird die Wärmeentbindung in Abhängigkeit vom gewählten Brennstoff und dessen Form und Größe betrachtet (Abb. 3.20 und Abb. 3.21), lässt sich auch hier – wie im Kaltgasversuch – tendenziell erkennen, dass die Wärmeentbindung steigt, wenn das Volumen des gewählten Bennstoffpartikels sinkt. Weiterhin zeigt sich, dass der dichtere Brennstoff – in diesem Fall Pellets – eine bessere Wärmeentbindung aufweist, als derjenige mit der geringeren Dichte - also Würfel. Abb. 3.21 zeigt außerdem, dass bei gleichem Brennstoff und vergleichbaren Fluidisierungsfaktoren die Wärmeentbindung dort höher ist, wo auch die Betttemperatur höher ist. Dies verifiziert das Ergebnis aus den stationären Versuchen.

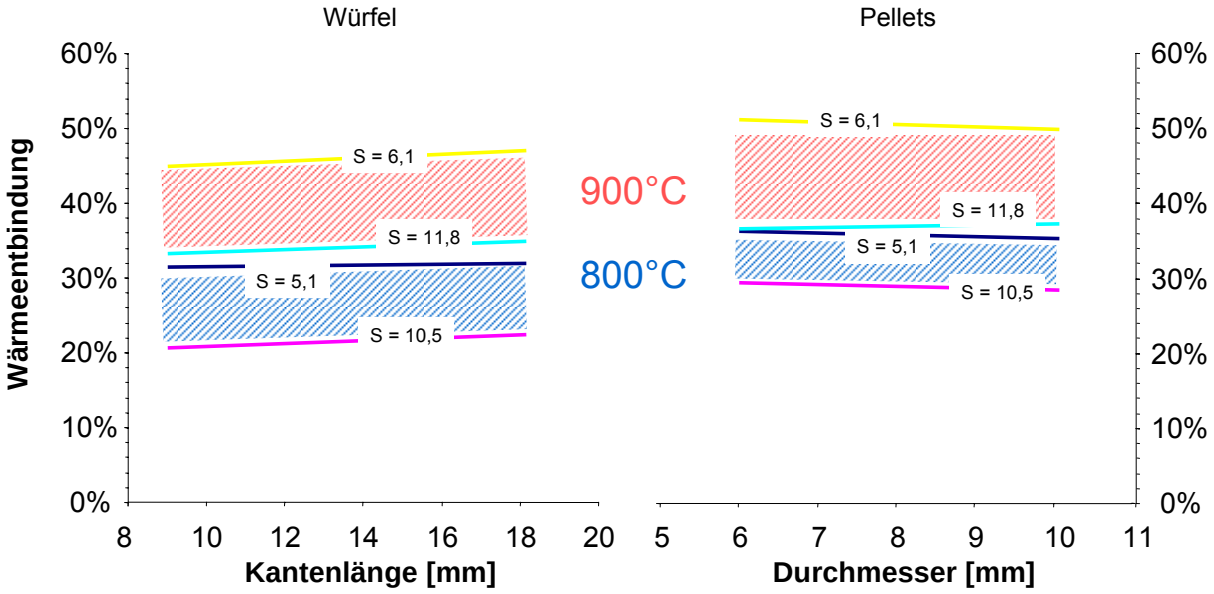

Abb. 3.20: Wärmeentbindung verschied. Brennstoffe im instationären Betrieb (Quarz 0,33 mm)

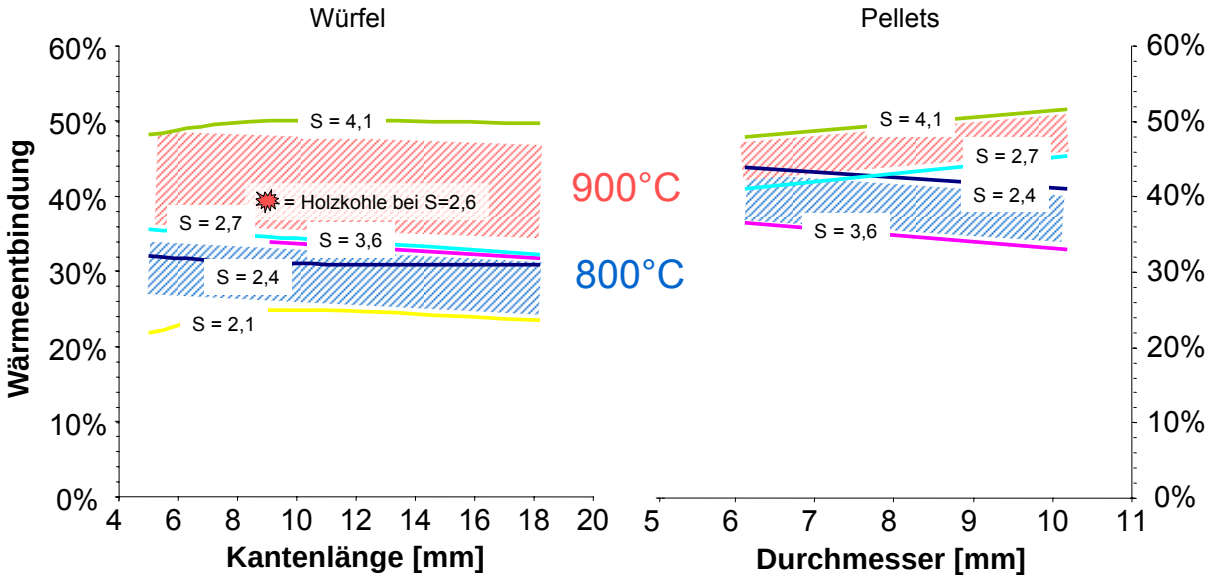

Abb. 3.21: Wärmeentbindung verschied. Brennstoffe im instationären Betrieb (Quarz 1,0 mm)

Bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Fluidisierungsfaktor und Wärmeentbindung bestätigen sich die Ergebnisse der stationären Versuche ein weiteres Mal. Wie Abb. 3.22 zeigt, steigt die Wärmentbindung mit steigendem Fluidisierungsfaktor bis zu einem Maximum an, um bei Überschreiten dieses Grenzfluidisierungsfaktors wieder abzufallen, da ab hier wärmeabgebende Partikel aus dem Bett ausgetragen werden. Abb. 3.22 gibt dieses Phänomen nur qualitativ wieder, da aufgrund des Einsatzes unterschiedlicher Partikeldurchmesser des Bettmaterials ein Sprung im Fluidisierungsfaktor entsteht.

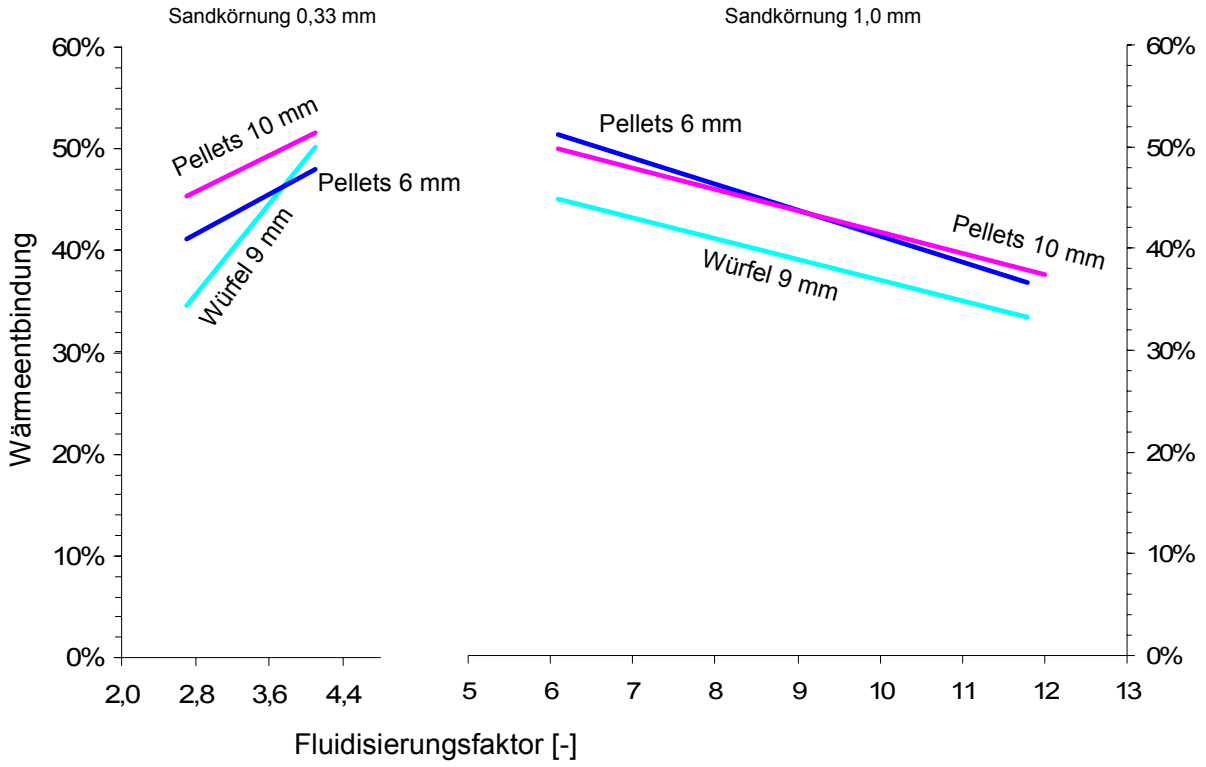

Abb. 3.22: Wärmeentbindung in Abhängigkeit vom Fluidisierungsfaktor bei T_{Bett}=900°C

3.4 Einfluss der Brennstoffverteilung auf die CO-Bildung

Abb. 3.23: Fichtenpellets vor (links) und nach einem Pyrolyse- bzw. Vergasungsprozess

Nach anfänglicher Pyrolyse verlieren sogar Brennstoffteilchen mit relativ hoher Dichte (Pellets) unter Beibehaltung ihrer äußeren Form (siehe Abb. 3.23) etwa 80% ihrer Masse, enthalten aber noch den Grossteil ihrer Energie (als Kohlenstoff). Diese erheblich leichteren Partikel sind auch ein Grund, weshalb bei steigendem Fluidisierungsfaktor (hier S > 4,5) die Wärmeentbindung im Bettbereich zurückgeht. Leichte Teilchen können vom Gasmassenstrom sogar bis ins Freeboard getragen werden und entbinden ihre Wärme nicht mehr vorwiegend im Bett. Zusätzlich entwickeln diese Partikel Kohlenmonoxid (CO) außerhalb des Bettbereichs. Das führt zu hohen CO-Emissionen, da die Verweilzeit nicht mehr für die vollständige Verbrennung des nur langsam oxidierbaren CO ausreicht. Erhöhten CO-Emissionen kann jedoch entgegengewirkt werden durch

- Oberfeuer oder
- hochexpandierte Wirbelschichten

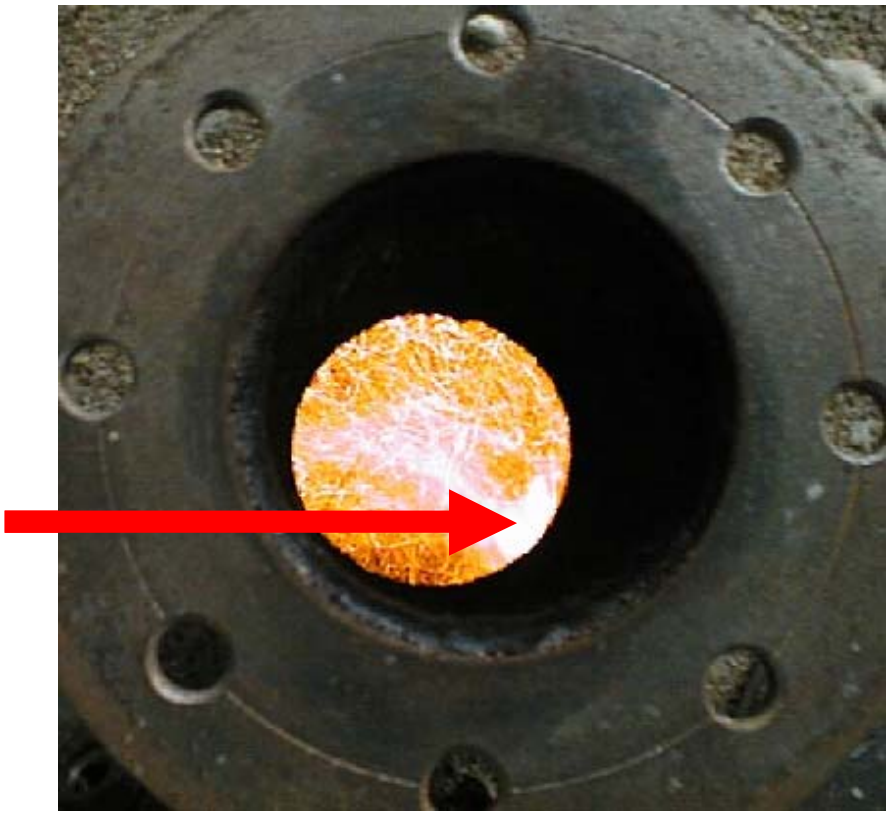

Abb. 3.24: Abbrennendes Brennstoffteilchen auf der fluidisierten (S=3) Wirbelschicht (Bild von oben in den Brennraum)

Der relativ geringe Zeitraum (t < 2sec [54]), in dem frisch eingebrachte Brennstoffteilchen pyrolysieren und leicht brennbare Gase freisetzen, ermöglicht den Nachweis der CO-Minderung durch Oberfeuer. Bei Betrieb einer Wirbelschichtfeuerung mit Biomasse

schwimmt der Brennstoff wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt auf und ein Oberfeuer entsteht (siehe Abb. 3.24). Schaltet man die Brennstoffzufuhr während der CO-Emissionsmessung ab, ist ein kurzzeitiges starkes Ansteigen des CO-Wertes zu erkennen (siehe Abb. 3.25). Da sich jedoch die Betttemperatur erst nach erheblich längerer Zeit verringert, ist dieser CO-Anstieg nur durch ein Beenden des Oberfeuers zu erklären. Es findet also keine beschleunigende Nachverbrennung des CO mehr statt.

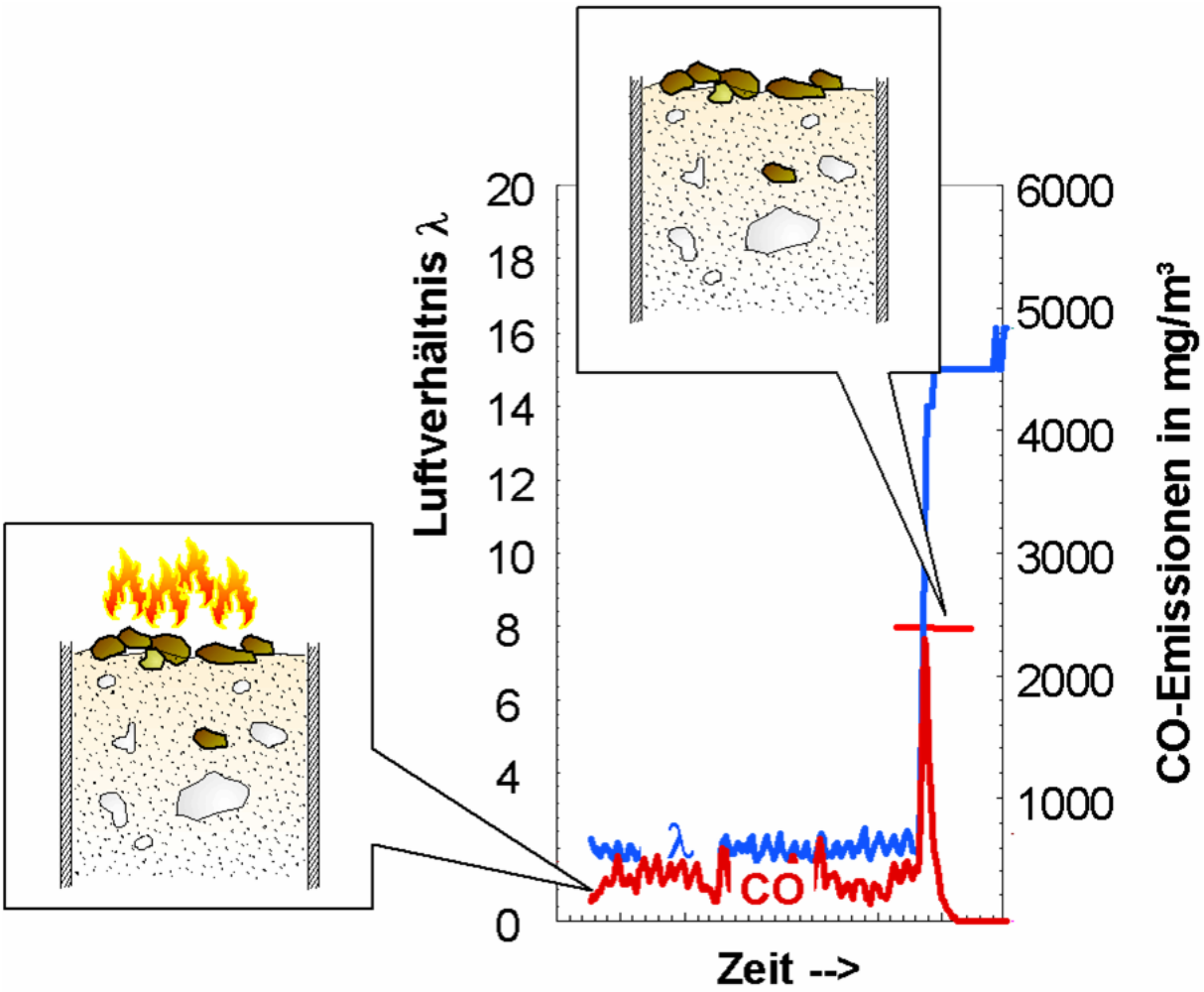

Abb. 3.25: CO-Werte gemessen bei Oberfeuer und anschließender Abschaltung der Brennstoffzufuhr

Eine weitere Möglichkeit die CO-Emissionen gering zu halten ist die so genannte „hochexpandierte“ Wirbelschicht [60]. Durch sehr hohe Gasgeschwindigkeiten wird das Bettmaterial so stark expandiert, dass die gesamte Verbrennung innerhalb des Bettbereichs stattfinden kann. Dazu ist ein hohes Bett mit relativ geringem Durchmesser nötig. Eine hochexpandierte Wirbelschicht weist aber auch eine höhere Porosität auf. Dies hat Nachteile für den Wärmeübergang auf Wärmeübertrager im Bettbereich.

3.5 Schlussfolgerungen zur Verteilung und Wärmeentbindung

Zusammenfassend lässt sich aus den Versuchen erkennen, dass die Definition der Wärmeentbindung η_{WS} nach Gleichung (23) auch in der Praxis zweckmäßig ist. Zur Steigerung von η_{WS} führen sowohl eine Erhöhung der Betttemperatur, als auch Verschiebung der Fluidisierung in einen Betriebsbereich von S = 3,5 - 4,5.

Die erreichten Wärmeentbindungen liegen beim vollfluidisierten Betrieb zwischen 35% und 41%, beim teilfluidisierten Betrieb zwischen 35% und 43%, wobei ein stabiler Wertebereich über 40% jeweils erst ab Betttemperaturen von 850°C und Fluidisierungsfaktoren zwischen 3,5 und 4,5 erreicht wurde. Bei Überschreiten dieses Wertebereichs für S nimmt die Wärmeentbindung wieder ab, da es hier zum Austrag wärmeabgebender Teilchen ins Freeboard bzw. Rauchgas kommt. Die Ergebnisse aus dem Versuch in Griechenland liegen deutlich tiefer bei 27% - 30%. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass hier - im Vergleich zu Pellets - erheblich voluminösere Briketts verfeuert wurden, welche weniger gut im Bett untergemicht werden (siehe Kap. 3.1).

Eine Wurfbeschickung auf die Bettoberfläche hat hinsichtlich der Untermischung der Brennstoffpartikel keine Nachteile. Innerhalb von Sekunden sind Brennstoffteilchen vom Wirbelbett aufgenommen. Die Einflüsse von Dichte und Größe wirken sich hier stärker aus als der Ort der Einbringung. Grosse Brennstoffteilchen und solche mit niedriger Dichte werden innerhalb kurzer Zeit nach oben getragen, schwimmen auf und verbrennen überwiegend oberflächennah.

Das Aufschwimmen von Brennstoffpartikeln hat neben der Verringerung der Wärmeentbindung im Bett auch einen Einfluss auf die CO-Emissionen. Aufschwimmende Brennstoffpartikel - die noch leicht brennbare Pyrolysegase entwickeln - verursachen ein Oberfeuer, welches CO und andere Pyrolysegase verbrennt und so geringere Schadstoffemissionen erwirkt.

Da die unterschiedlichen Brennstoff– und Betriebsparameter (z.B. Fluidisierungsfaktor, Temperatur, hochexpandierte Wirbelschicht) unterschiedliche Wärmeverteilungen verursachen, sind dies grundlegende Daten, die bei der Feuerungsauslegung berücksichtigt werden müssen.

4 Untersuchungen zum Agglomerationsverhalten von Biomasseaschen

Niedrig schmelzende Brennstoffaschen können Betriebsstörungen und Schäden an Verbrennungsanlagen verursachen. Es ist daher unerlässlich, die Eigenschaften der zu verwendenden Brennstoffe diesbezüglich zu kennen. Weis man, dass die Asche eines Brennstoffes zu niedrig schmilzt, kann man Maßnahmen einleiten, die Störungen und Schäden entgegenwirken. Dies kann ein Mischen mit Brennstoffen sein, deren Aschen höher schmelzen oder die Zugabe von Additiven, die den Schmelzpunk heraufsetzen. Im Folgenden wird die Bestimmung der Ascheschmelzpunkte und die Entstehung schädlicher Agglomerate bezogen auf Biomasse als Brennstoff genauer untersucht. Diese Untersuchungen wurden in 3 Bereiche unterteilt:

- Auswertung von Phasendiagrammen der betreffenden Ascheinhaltsstoffe,
- Laborascheschmelzversuche, um eine breite Matrix von unterschiedlichen Brennstoffasche-Bettmaterial-Zusatzstoff Gemischen abzudecken und
- Verbrennungsversuche mit ausgewählten Parametern, um die Übertragbarkeit der Laborversuche zu bewerten.

4.1 Phasendiagramme relevanter Stoffsysteme

Ein Ansatz, Aussagen über das Erweichen der Asche treffen zu können, leitet sich aus Phasendiagrammen ab, aus denen man Schmelzverhalten und die Bildung von Eutektika ablesen kann. Das Schmelzverhalten von Gemischen lässt sich in Phasendiagrammen recht übersichtlich darstellen. Im Folgenden werden Phasendiagramme von Inhaltsstoffen der Biomasseaschen sowie vom Bettmaterialbestandteil Siliciumdioxid zur Bestimmung des gemeinsamen Schmelzpunktes ausgewertet. Beispiele der chemischen Zusammensetzungen von Brennstoffaschen sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

	Na	*K*	*Mg*	*Ca*	*Cl*	*Si*	*P*
Fichte	1,6	36,0	30,4	213,6	0,3	21,0	7,1
Gras	2,7	125,0	14,9	62,0	16,6	154,0	29,0
Stroh	7,6	133,5	9,1	46,5	3,1	255,0	15,6

Tab. 4.1: Inhaltsstoffe von Biomasseaschen in g/kg Asche

Abb. 4.1 zeigt ein Phasendiagramm von CaO und MgO, beides typische Inhaltsstoffe von Biomasse-Aschen. Die reinen Stoffe zeigen hier sehr hohe Schmelztemperaturen (2800°C und 2600°C). In Mischung bildet sich allerdings ein Eutektikum aus, also ein Gemisch, das

niedriger schmilzt als die beiden Reinstoffe. Der Übergang von der festen zur flüssigen Phase erfolgt in diesem Punkt fast schlagartig, es bildet sich kein Mischphasenbereich aus.
Eine Eutektikumsbildung kann problematisch sein, wenn die erhebliche Absenkung der Schmelztemperatur zu verfahrenstechnischen Nachteilen führt.

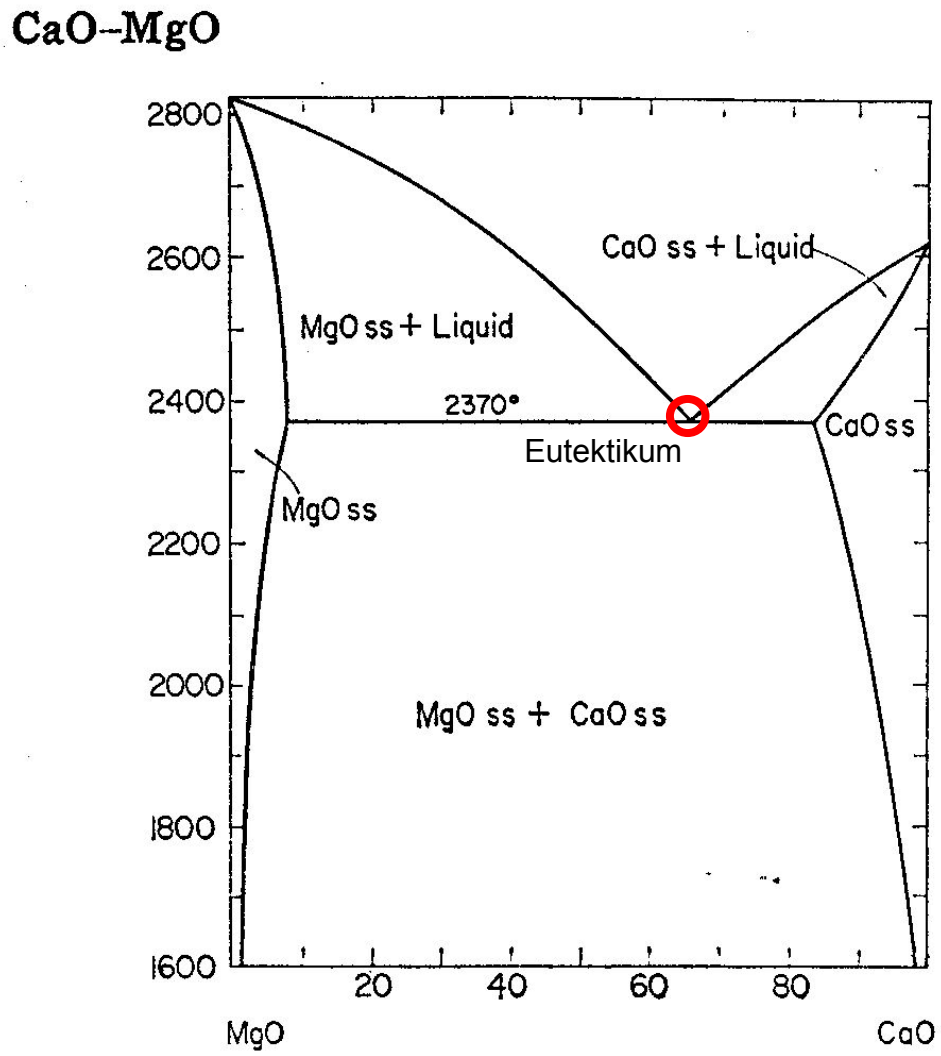

Abb. 4.1: Phasendiagramm für das Stoffgemisch CaO-MgO [45]

In Abb. 4.1 wird deutlich, dass nur bei einem bestimmten Mischverhältnis (hier ~2/3 CaO zu 1/3 MgO) die Änderung der Konzentrationsverhältnisse immer eine Erhöhung des Schmelzpunktes verursacht. Liegt man jedoch außerhalb dieses Mischungsverhältnisses, verursacht die Erhöhung der Konzentration einer der Stoffe entweder eine Erniedrigung oder eine Erhöhung des Schmelzpunktes. Die Zugabe von hochschmelzenden Additiven zu Festbrennstoffen kann also eine Schmelzpunkterhöhung mit sich bringen, kann den gemeinsamen Schmelzpunkt aber auch erniedrigen.

Ein anderes Beispiel für die Bildung eines Eutektikums ist CaO, diesmal mit SiO_2 vermengt. Siliciumdioxid (Quarz ist eine Form davon) wird häufig als Bettmaterial für Wirbelschichten verwendet. Allerdings bilden sich in Mischung mit CaO Silikat-Mischkristalle aus. Es kommt zur Ausbildung von 3 Eutektika. Grund dafür ist die oben genannte Bildung von unterschiedlichen Silikat-Mischkristallen, die sich - abhängig von den Mengenanteilen - bilden können.

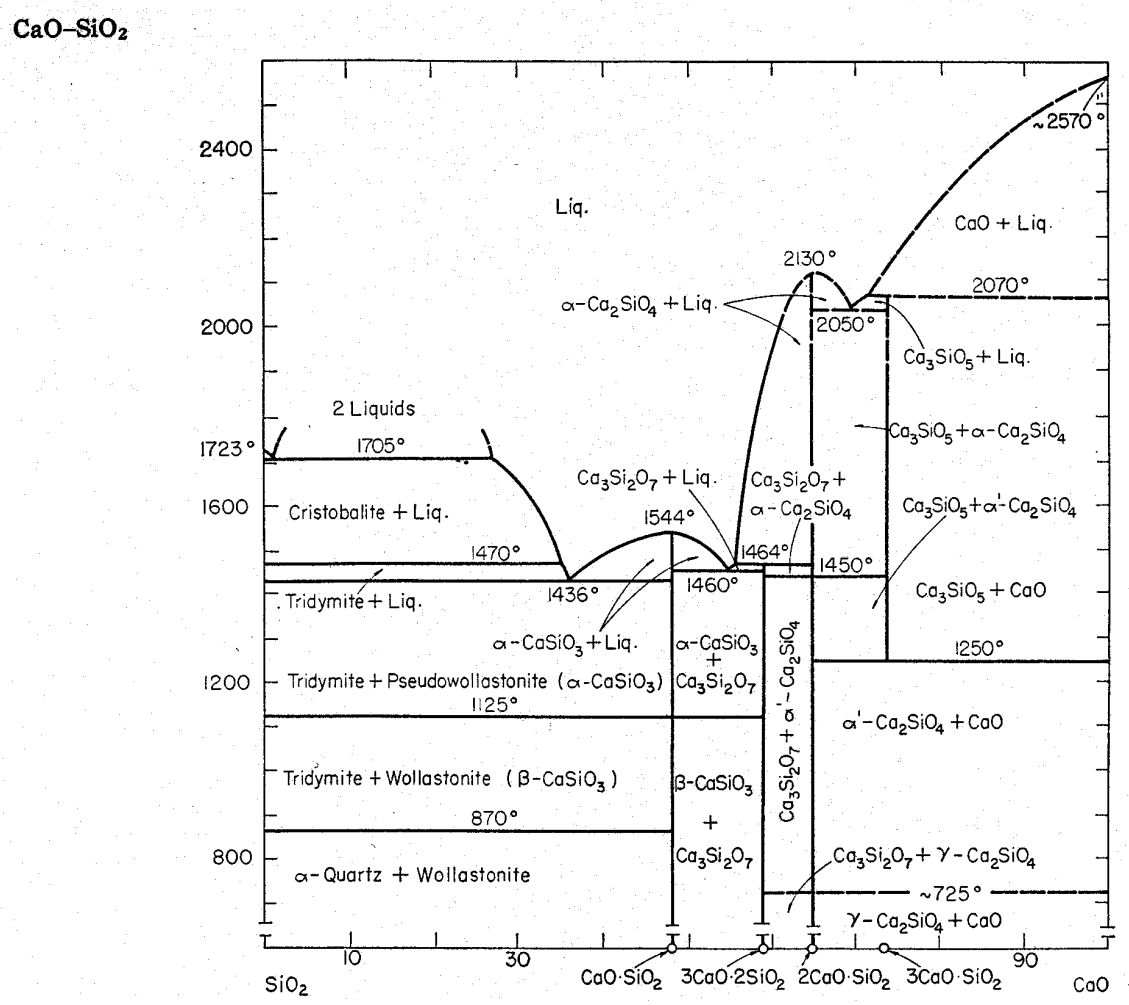

Abb. 4.2: Phasendiagramm für das Stoffgemisch CaO-SiO_2 [45]

Man sieht, dass auch ein Zweistoffgemisch schnell ein kompliziertes Schmelzverhalten aufweisen kann. Die Temperatur des höchsten Eutektikums liegt bei 2050°C, also immer noch niedriger als beim CaO-MgO-Gemisch. Damit kann man sagen, dass Silikat gegenüber Magnesiumoxid eine Erniedrigung der Schmelztemperatur bewirkt, zumindest in der Mischung mit Calcium. Hier wird die Voraussage der Auswirkungen von Additiven noch schwieriger.

Bei der Betrachtung eines Dreistoffgemisches muss man sich eines Dreiecksdiagrammes bedienen. Das Beispiel CaO-MgO-SiO_2 zeigt Abb. 4.3.

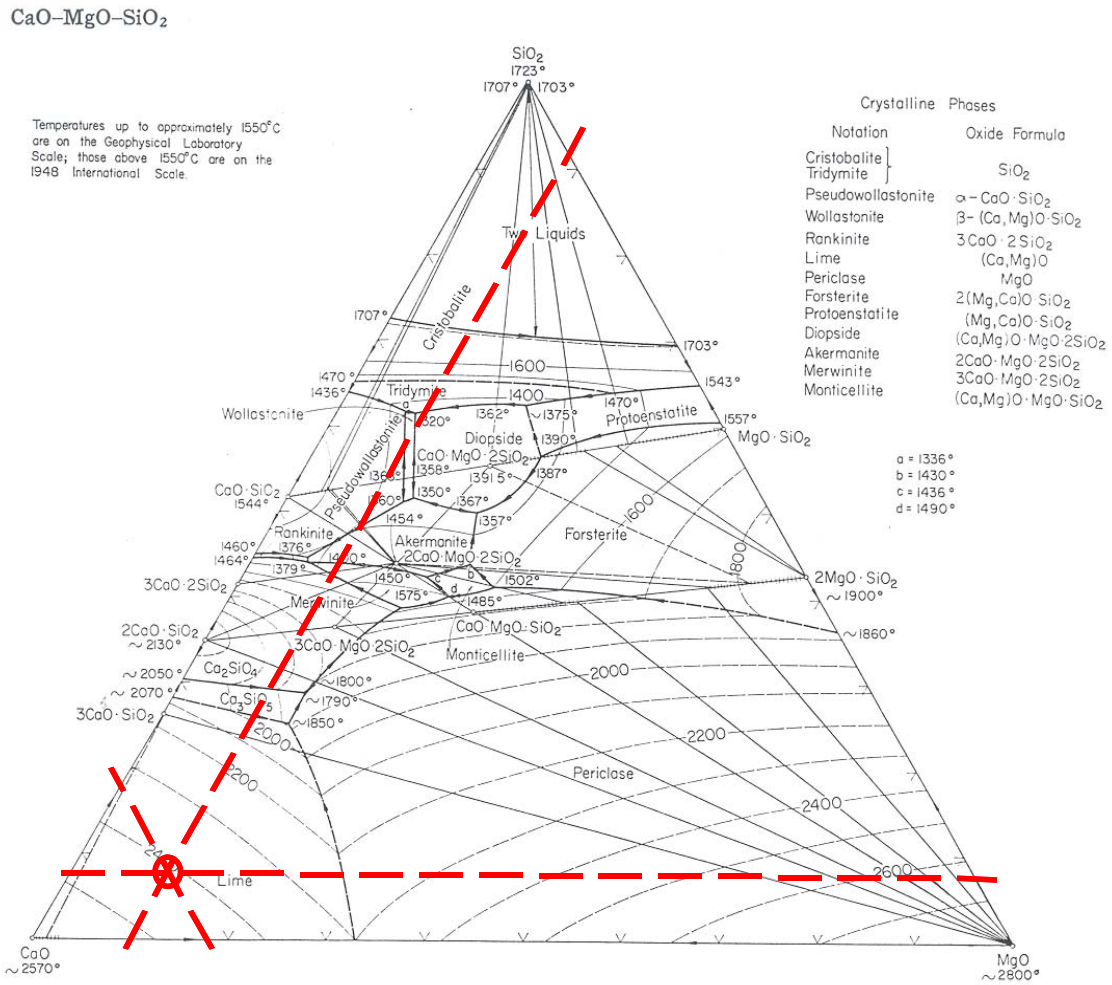

Abb. 4.3: Phasendiagramm für das Stoffgemisch CaO-MgO-SiO_2 [45]

Hier bildet sich schon eine Vielzahl an Eutektika, das niedrigst schmelzende liegt bei 1350°C, also wieder etwas niedriger als im vorhergehenden Beispiel. Die Temperaturen hängen stark von der Bildung der Mischkristalle ab, von welchen es in realen Aschen beliebig viele gibt.
Betrachtet man die Zusammensetzung einer Fichtenasche hinsichtlich der drei, in diesem Diagramm verwendeten Stoffe, erhält man die in Abb. 4.3 dargestellte Zusammensetzung. Dabei erhält man eine Schmelztemperatur von ca. 2400°C. Als Ergebnis aus Schmelzversuchen (siehe Kap. 4.7.2) erhält man einen Schmelzbereich von 1370°C bis 1460°C. Daran wird deutlich, dass auch Phasendiagramme von Dreistoffgemischen nur bedingt geeignet sind, das Schmelzverhalten von realen Aschen zu charakterisieren.

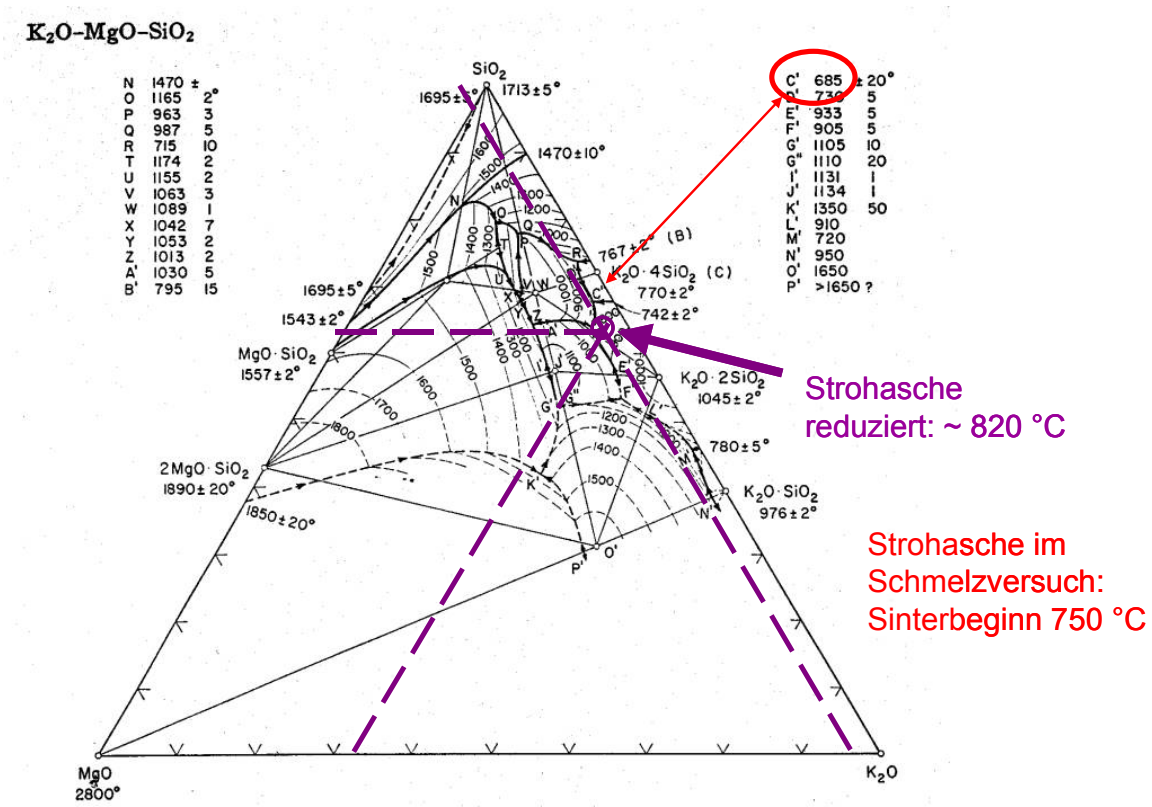

Abb. 4.4:Phasendiagramm für das Stoffgemisch K_2O-MgO-SiO_2 [45]

Ersetzt man schließlich Calciumoxid in Abb. 4.3 durch Kaliumoxid, K_2O, dann fällt auf (Abb. 4.4), dass das niedrigst schmelzende Eutektikum schon bei 685°C liegt. Im Vergleich zu Calcium wird deutlich, dass Kalium eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes bewirkt. Kalium ist ein wichtiger Inhaltsstoff von Asche, insbesondere Halmgüter bestehen zu einem hohen Anteil aus diesem Alkalimetall.

Bezieht man sich, diesmal bei Strohasche, nur auf die Inhaltsstoffe des Phasendiagramms K_2O-MgO-SiO_2, so kommt man auf die aus Abb. 4.4 ersichtliche Zusammensetzung. Die theoretische Schmelztemperatur beträgt ~820°C, bzw. das niedrigste, der Mischung entsprechende Eutektikum tritt bei 685°C auf. Diese Spanne umfasst zwar den im Schmelzversuch beobachteten Sinterbeginn bei 750°C (siehe Kap. 4.7.2), die Unsicherheiten sind jedoch recht groß.

Bei richtiger Wahl des Diagramms kann man also durchaus in die Nähe von aus praktischen Versuchen erhaltenen Werten kommen.

Betrachtet man eine typische Zusammensetzung von Biomasse-Asche (Tab. 4.1) mit 8 der wichtigsten Inhaltsstoffe, erhält man eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten. Die Vorhersage des Schmelzbereiches oder gar eines Eutektikums wird nahezu unmöglich. Selten ist bekannt, ob und welche Mischkristalle sich ausbilden. Ein passendes Phasendiagramm zu finden wird immer schwieriger, und es lassen sich nur noch tendenzielle Aussagen treffen. Zudem kann man aus solchen Phasendiagrammen immer nur Schmelztemperaturen ablesen.

Beim Betrieb von Verbrennungsanlagen ist aber der gesamte Schmelzbereich interessant, insbesondere der Schmelzbeginn.

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei richtiger Wahl des Phasendiagramms, mit zusätzlich richtiger Interpretation der nicht berücksichtigten Stoffe, durchaus eine erste Abschätzung des Schmelzpunktes gemacht werden kann.

4.2 Bestehende Methoden der Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens

Im Folgenden werden bestehende Methoden der notwendigen Verfahrensschritte zur Bestimmung der thermischen Aschecharakterisierung erörtert und bewertet [6].

4.2.1 Asche-Schmelzverhalten

Das Verfahren zur Beschreibung des Asche-Schmelzverhaltens mittels Erhitzungsmikroskop ist in DIN 51730 „Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens“ festgelegt. Entwickelt wurde diese Vorschrift für fossile Festbrennstoffe. Mit der letzten Ausgabe dieser DIN von 1998 ergaben sich für die Durchführung der Schmelzversuche einige neue Aspekte in Bezug auf die Versuchsmatrix, Form des Probekörpers, wie auch hinsichtlich des Auswertungsverfahrens. Ungenau waren nach wie vor Angaben hinsichtlich der Veraschungsart, der Vorbereitung der Asche und dem Pressdruck beim Herstellen der Probekörper. Eine Reihe von Versuchen war nötig, um eine sinnvolle, reproduzierbare Durchführung sicher zu stellen.

4.2.2 Veraschung der Biobrennstoffe

Um die Schmelzversuche im Ascheschmelzmikroskop durchführen zu können, ist es zunächst erforderlich, Asche herzustellen. Da es schwierig ist, die realen Abläufe bei der Verbrennung in einer Wirbelschicht zu erkennen, geht es bei der Herstellung der Asche in erster Linie darum, vergleichbare Ascheproben zu erhalten. Ein Vorgehen nach bereits existierenden Veraschungsnormen bzw. –richtlinien ist dabei wünschenswert, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu anderen Studien zu gewährleisten. Eine Norm, die die Veraschung konkret für Asche-Schmelzversuche vorschreibt, existiert nicht. In DIN 51719 ist ein Verfahren festgelegt, das zur Bestimmung des Aschegehaltes angewandt wird. Das Europäische Komitee für Normung (CEN) schlägt jedoch für die Ermittlung des Aschegehaltes einen anderen Ablauf vor.

4.2.2.1 Veraschung nach DIN 51719

Diese Norm gilt für Steinkohle, Koks, Braunkohle, Torf, Holzkohle und Briketts. Dabei wird eine Probe bei konstanter Aufheizrate innerhalb von 60min. auf 500°C aufgeheizt, danach auf 815°C (±10°C) erhitzt und diese Temperatur mindestens 60min. gehalten [11]. In dieser Formulierung ist nicht festgelegt, in welcher Zeit auf 815°C aufgeheizt wird, auch könnte die Probe länger als 60min auf 815°C gehalten werden.

4.2.2.2 Veraschung nach CEN (Europäisches Komitee für Normung) TC335/WG4 N43 (zur Zeit der Versuche in Vorbereitung) [7]

Diese Norm ist für die Bestimmung des Aschegehaltes von festen Biomasse-Brennstoffen ausgelegt. Im Gegensatz zum DIN-Verfahren beträgt die Maximaltemperatur hier nur 550°C (±10°C), gehalten für 120min. Auch bei 250°C wird die Temperatur für 60min. gehalten. Diese Haltezeit bei 250°C soll es flüchtigen organischen Inhaltsstoffen (Teere, Pyrolyseöle [57]) ermöglichen, in die Gasphase überzugehen, ohne dass es zu einer Zündung des Brennstoffes kommt. Im Temperaturbereich von 250°C bis 550°C werden weitere C-Verbindungen flüchtig, bzw. verglühen. Ab 500°C werden vermehrt leichtflüchtige anorganische Verbindungen freigesetzt, die Kalium, Natrium und/oder Chlor sowie Silicium enthalten. In Verbrennungsanlagen finden sich die flüchtigen Alkalien und Chloride durch Kondensation u.a. in der Feinstasche wieder. Ab 600°C würde eine, bei dieser Veraschung unerwünschte, Austreibung des CO_2 aus den Carbonaten beginnen [19]. Die Carbonate können durch Veraschung bei niedrigeren Temperaturen noch aus der Asche bestimmt werden. Im Gegensatz zum DIN-Verfahren wird bei CEN durchgehend eine genaue Aufheizrate mit 5°C/min vorgeschrieben.

4.2.3 Herstellung der Probekörper

Die Herstellung der Probekörper aus Brennstoffasche ist in DIN 51730 „Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens“ festgelegt. Allerdings ist diese für Asche von Steinkohle, Braunkohle, Lignit und Koks vorgesehen. Trotzdem ist auch hier für Biomasse eine möglichst enge Anlehnung an die Norm anzustreben. Alternativ besteht die Möglichkeit, Probekörper nach der ASTM-Norm herzustellen. Im deutschsprachigen Raum findet allerdings in der Regel die DIN-Variante Anwendung.

4.2.3.1 Präparation der Asche

Nach DIN 51730 soll mindestens 2g Asche, hergestellt nach DIN 51719, in einem Achatmörser zerkleinert werden, bis sie restlos durch ein Analysensieb mit 63µm Maschenweite geht. Da Asche von Biomasse jedoch viel feinkörniger ist als Asche von Kohle, für welche diese DIN 51730 vorgesehen ist, kann auf diese Zerkleinerung verzichtet werden. Im nächsten Schritt ist ein Teil der Ascheprobe mit destilliertem Wasser

anzufeuchten und mit einer Federdruck-Handpresse zum Probekörper zu verpressen. Allerdings scheint das Anfeuchten nicht ganz unproblematisch, da durch Rekristallisation beim Trocknen die Zusammensetzung der Probe verändert wird, d.h. es entstehen Verbindungen, die so in der ursprünglichen Asche nicht vorhanden waren. Auch steht in dieser DIN der Hinweis, dass „ein Überschuss an Wasser zu vermeiden ist, da sonst wasserlösliche Anteile der Asche aus der Probe entfernt werden“ [13]. Eine genaue Quantifizierung der Wassermenge wird jedoch nicht angegeben. Die Asche wird dann im jeweils geforderten Verhältnis mit gemahlenem Bettmaterial (und Additiv) vermischt und zu Probekörpern gepresst.

4.2.3.2 Form der Probekörper

Nach DIN 51730 besteht die Möglichkeit, zwischen 3 verschiedenen Probekörpern zu wählen:

- Würfel mit 3mm Kantenlänge
- Zylinder mit 3mm Höhe und 3mm Durchmesser
- Kegelstumpf mit 4mm Höhe, 3mm Durchmesser Grundfläche, 1,5mm Durchmesser der Deckfläche

In der Ausgabe des Jahres 1984 dieser DIN gab es nur die Form „Würfel“ und „Zylinder“, in der erweiterten Ausgabe von 1998 wurde zusätzlich die Form „Kegelstumpf“ mit aufgenommen.

4.2.3.3 Pressdruck

Der Federdruck auf den Probekörper soll laut DIN 51730 etwa 1,5N/mm^2 betragen. Versuche haben ergeben, dass ohne Anfeuchten, also in trockenem Zustand, die Probekörper aus reiner Asche bei diesem Druck bereits bei der Entnahme aus der Pressschablone zerfallen können. Erst ab einem Druck von etwa 2–3N/mm^2 sind die nicht befeuchteten Probekörper fest genug, um dem notwendigen Handling standzuhalten.
Um die Auswirkungen von einerseits Wasserzugabe und andererseits Presskraft abschätzen zu können, wurden Probekörper in trockenem und angefeuchtetem Zustand bei unterschiedlichen Pressdrücken hergestellt. Diese wurden dann im Erhitzungsmikroskop geschmolzen und die erhaltenen Temperaturen ausgewertet.

4.2.4 Erhitzungsmikroskop

Die Durchführung der Versuche erfolgt im Erhitzungsmikroskop, dessen prinzipieller Aufbau in DIN 51730 beschrieben ist (Abb. 4.5). Der Probekörper wird auf einen Objektträger, ein Keramik- oder Platinplättchen, gelegt und in den Rohrofen geschoben. Dieser wird bis zur

gewünschten Temperatur, üblicherweise etwa 1500°C erhitzt. So durchläuft der Probekörper verschiedene Stadien der Verformung bis hin zum Schmelzen. Dieser Vorgang wird über eine optische Einrichtung mittels Videokamera festgehalten und kann so im Anschluss an den Schmelzversuch ausgewertet werden.

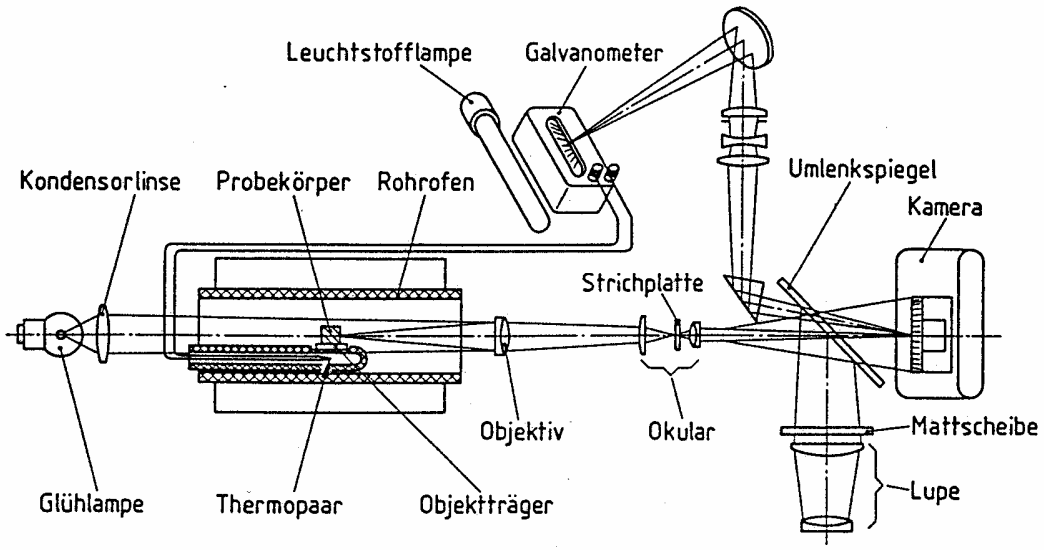

Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Erhitzungsmikroskops nach DIN 51730

4.2.5 Auswerteverfahren

Für die Auswertung kommen mehrere Darstellungsmöglichkeiten in Frage, die sich zum Teil deutlich voneinander unterscheiden. Basis sind die nach DIN vorgegebenen charakteristischen Temperaturen. Eine möglichst enge Anlehnung an die DIN ist erwünscht, um den Anforderungen der Industrie gerecht zu werden. Allerdings deckt die DIN nicht alle für Biomasse-Asche relevanten Punkte ab und ist nicht immer aussagekräftig.

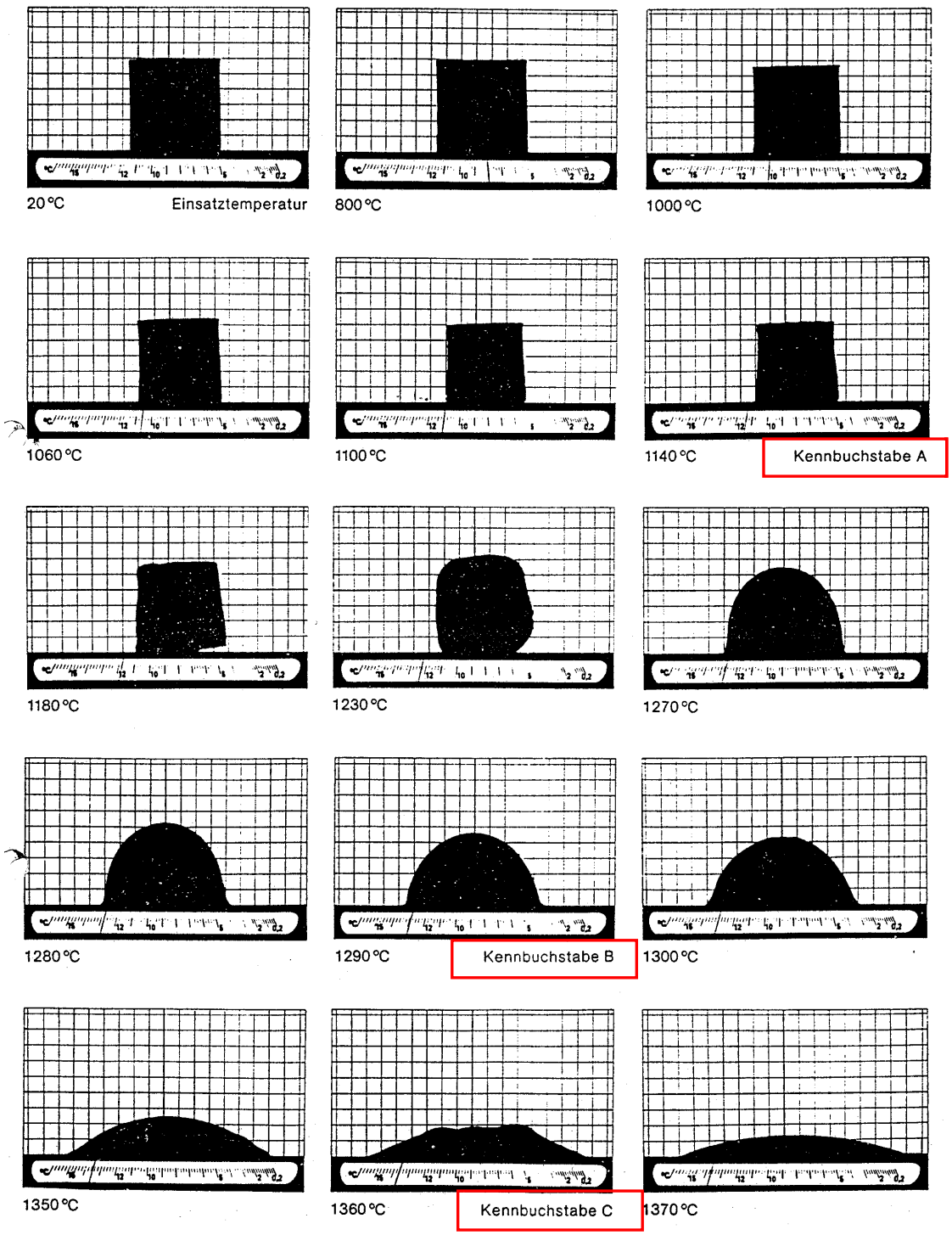

Abb. 4.6: Definition der charakteristischen Temperaturpunkte aus dem Konturenbild des Probekörpers nach DIN 51730 – Ausgabe 1984

4.2.5.1 DIN 51730 - Ausgabe 1984

In DIN 51730 werden zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens Punkte definiert, die sich auf Veränderungen in der Form des Probekörpers beziehen. Festgehalten wird dann die zu diesen Merkmalen zugehörige Temperatur: man bezeichnet diese Temperaturen als „charakteristische Aschetemperaturen“. Ausgewertet wird das Schattenbild des Probekörpers durch Beobachtung oder photographische bzw. Videoaufzeichnung. Das Schmelzverhalten der Brennstoffasche wird durch folgende drei Temperaturangaben gekennzeichnet [12]:

- Erweichungstemperatur (Kennbuchstabe A): Temperatur, bei der erste Anzeichen des Erweichens der Asche vorliegen, z.B. Rundwerden der Kanten, Beginn des Blähens des Probekörpers.
- Halbkugeltemperatur (Kennbuchstabe B): Temperatur, bei der der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel annimmt; der geschmolzene Probekörper ist halb so hoch wie seine Grundlinie.
- Fließtemperatur (Kennbuchstabe C): Temperatur, bei der der Probekörper auf ein Drittel ***der ursprünglichen Höhe*** reduziert wurde.

Die Konturen der Probekörper bei den jeweiligen charakteristischen Temperaturen sind Abb. 4.6 zu entnehmen.

4.2.5.2 DIN 51730 - Ausgabe 1998

Waren es in der Ausgabe von 1984 noch drei charakteristische Aschetemperaturen, wurden diese in der Ausgabe von 1998 um einen Punkt, der Sphärischtemperatur, erweitert. Auch wurde die Definition der Fließtemperatur verändert. Das Schmelzverhalten der Brennstoffasche wird durch folgende Temperaturangaben gekennzeichnet [13]:

- Erweichungstemperatur (Kennbuchstabe A): ist die Temperatur, bei der erste Anzeichen des Erweichens der Asche vorliegen, z.B. Rundwerden der Kanten, Beginn des Blähens des Probekörpers.
- Sphärischtemperatur (Kennbuchstabe B): ist die Temperatur, bei der der Probekörper eine kugelähnliche Form hat; der geschmolzene Probekörper ist so hoch wie seine Grundlinie.
- Halbkugeltemperatur (Kennbuchstabe C): ist die Temperatur, bei der der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel hat; der geschmolzene Probekörper ist halb so hoch wie seine Grundlinie.
- Fließtemperatur (Kennbuchstabe D): ist die Temperatur, bei der der Probekörper auf ein Drittel ***der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte***, auseinandergeflossen ist.

Die Konturen der Probekörper bei den jeweiligen charakteristischen Temperaturen sind Abb. 4.7 zu entnehmen. Die Akzeptanz der neuen DIN-Ausgabe scheint allerdings beschränkt.

Gesprächen mit Erhitzungsmikroskop-Herstellern konnte entnommen werden, dass viele Anwender in der Industrie noch die alte Norm anwenden.

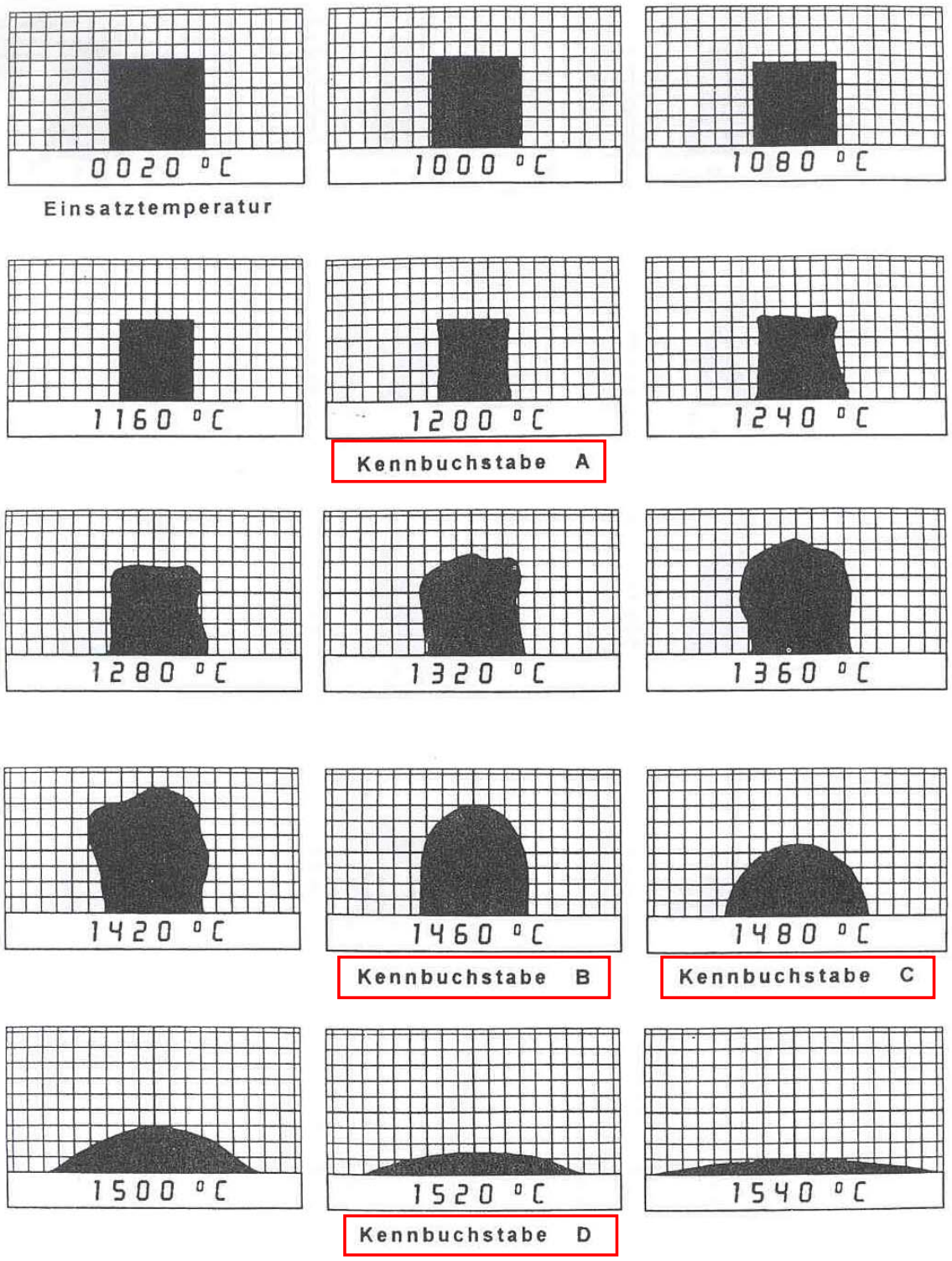

Abb. 4.7: Definition der charakteristischen Temperaturpunkte aus dem Konturenbild des Probekörpers nach DIN 51730 – Ausgabe 1998

4.2.5.3 Sinterbeginn

Der Sinterbeginn ist die niedrigste charakteristische Temperatur und findet in beiden DIN-Ausgaben keine Berücksichtigung. Für die Praxis ist jedoch auch der Sinterbeginn interessant. Er liegt bei Biomasse-Asche, je nach Brennstoff, zwischen 600°C und 800°C. Das sind übliche Betriebstemperaturen in Wirbelschichtfeuerungen. Mit Sintern bezeichnet man den Vorgang, bei dem einzelne Ascheteilchen an ihren Grenzflächen zusammenkleben. Dadurch kann es zu einer oft markanten Volumenverringerung kommen, bei der der Probekörper schrumpft, ohne seine Form zu ändern und die für die Erweichungstemperatur kennzeichnenden Merkmale noch nicht auftreten (Abb. 4.8). Nach DIN ist allerdings ausdrücklich „...eine Sintertemperatur nicht eindeutig zu definieren“ [13].

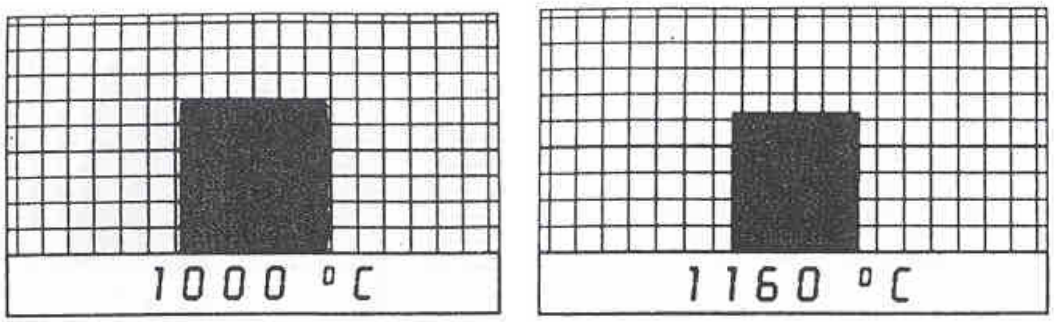

Abb. 4.8: Volumenverringerung durch Sintern (zwischen 1000 °C und 1160 °C), idealisiert nach DIN 51730 – Ausgabe 1998

4.2.5.4 Probekörperhöhe

Andere Verfahren gehen bei der Auswertung völlig andere Wege. Die in der DIN angeführten Temperaturen werden als zu wenig aussagekräftig angesehen und deshalb der Schmelzverlauf als Diagramm dargestellt. Nach [26] wird die Höhe der Probe, bezogen auf die Ausgangshöhe, über der Temperatur aufgetragen (Abb. 4.9). Mit dieser Methode lässt sich in der Regel der Sinterbeginn besonders gut ermitteln, da es beim Sintern oft zu erheblichen Volumenverringerungen kommt, die im Konturenbild als Höhenverringerungen leicht zu erkennen sind.

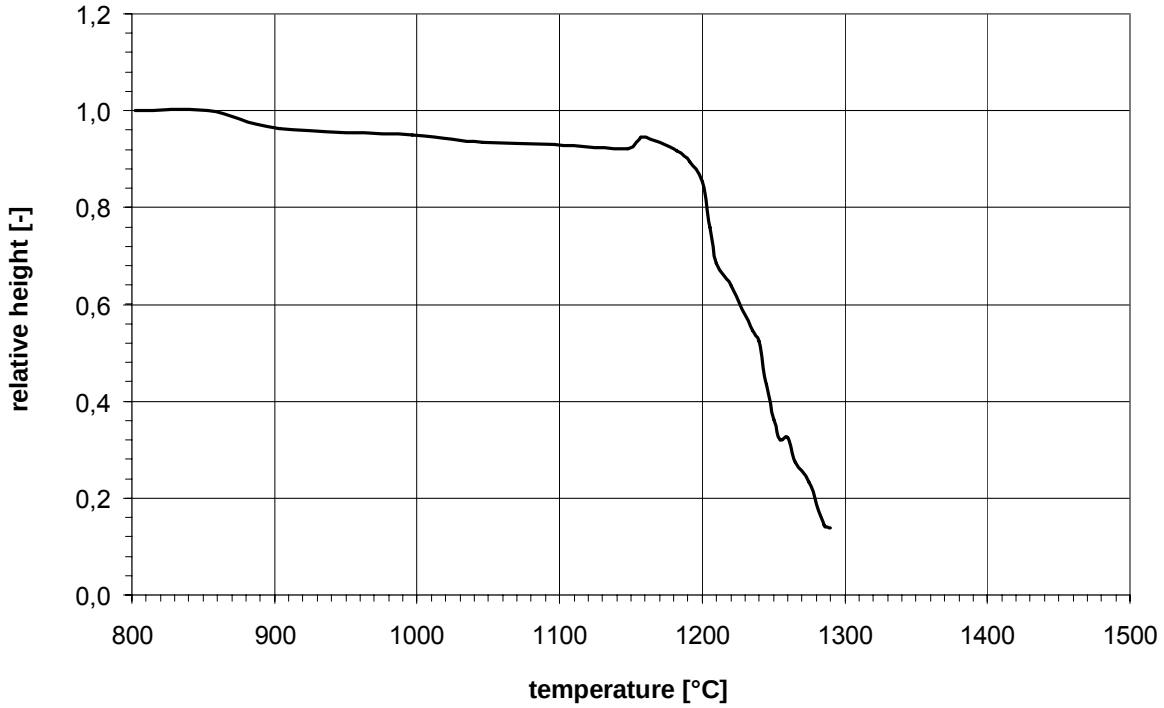

Abb. 4.9: Schmelzverlauf eines Probekörpers, bezogen auf seine relative Höhe

4.2.6 Versuche zu den Probenkörpern

Um eine Entscheidungsfindung zu erleichtern, wurden eigene Versuche durchgeführt. Für die Ascheschmelzversuche wird ein Erhitzungsmikroskop der Fa. Carbolite vom Typ CAF/Video, Baujahr 1995, verwendet. Geklärt werden sollten im Rahmen von Versuchen u.a. die günstigste Form des Probekörpers, der Einfluss von destilliertem Wasser und des Pressdrucks auf das Schmelzverhalten sowie die vorteilhafteste Art der Auswertung. Als Material wurde Grasasche verwendet, die bei 815°C (nach DIN) verascht wurde. Es wurden Probekörper der Form „Würfel“ und „Zylinder“ hergestellt, gepresst mit sechs Drücken, jeweils mit angefeuchteter und nicht angefeuchteter Asche (Tab. 4.2). Die unterschiedlichen und unrunden Presskräfte ergaben sich aus den zur Verfügung stehenden Federn bzw. Federkräften, und den unterschiedlichen Flächen von Würfel und Zylinder.

W = Würfel Z = Zylinder	*Pressdruck [N/mm²]*					
	1,5	2,8	3,6	7,1	9	18,4
angefeuchtete Asche	W + Z	W	Z	W	Z	W
trockene Asche	W + Z	W	Z	W	Z	W

Tab. 4.2: Versuchsmatrix Probenkörper

Beim Pressdruck von 1,5N/mm^2 wurden Würfel und Zylinder hergestellt, da dies der von der DIN vorgegebene Pressdruck ist. Die Ergebnisse aus diesen Versuchen werden zu einer Präzisierung der Standardisierung verwendet.

4.3 Beschreibung eines standardisierten Vorgehens zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens

Im Folgenden wird die Vorgehensweise für die Bestimmung des thermischen Ascheverhaltens, unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den o.g. Versuchen, detailliert beschrieben.

4.3.1 Veraschung der Biobrennstoffe

Im Vergleich der beiden Verfahren (DIN 51719 und CEN) wird die Veraschung nach CEN als geeigneter angesehen. Hauptgrund hierfür ist, dass dieses Verfahren speziell zur Bestimmung des Aschegehaltes von Biomassebrennstoffen erarbeitet wurde. Hierbei soll bei der Herstellung der Asche ein Pyrolyseprozess stattfinden: die Asche soll nicht durch Verbrennung entstehen. Das Verfahren nach DIN hingegen kommt aus dem Bereich der Kohleverbrennung. Kohle enthält bei diesen Temperaturen weniger flüchtige Bestandteile, die die Probenvorlage zünden würden. Außerdem ist der Ablauf nach DIN nicht so präzise formuliert wie nach CEN. Zum Vergleich wurde jedoch eine Veraschung bei 850°C vorgenommen. Dabei wird der Brennstoff in den 850°C heißen Ofen eingebracht, und verbleibt dort 120min. Bei dieser Art der Veraschung kommt es zu einer spontanen Verbrennung, bei der im Gegensatz zur pyrolytischen Veraschung eine große Anzahl an Verbindungen nicht in der Asche zurückbleibt. Beim Vergleich des Ascheschmelzverhaltens sollte dies, aufgrund unterschiedlicher Aschezusammensetzung, zu deutlichen Unterschieden führen. Die drei beschriebenen Verfahren sind in Abb. 4.10 als Temperatur-Zeit-Diagramm dargestellt.

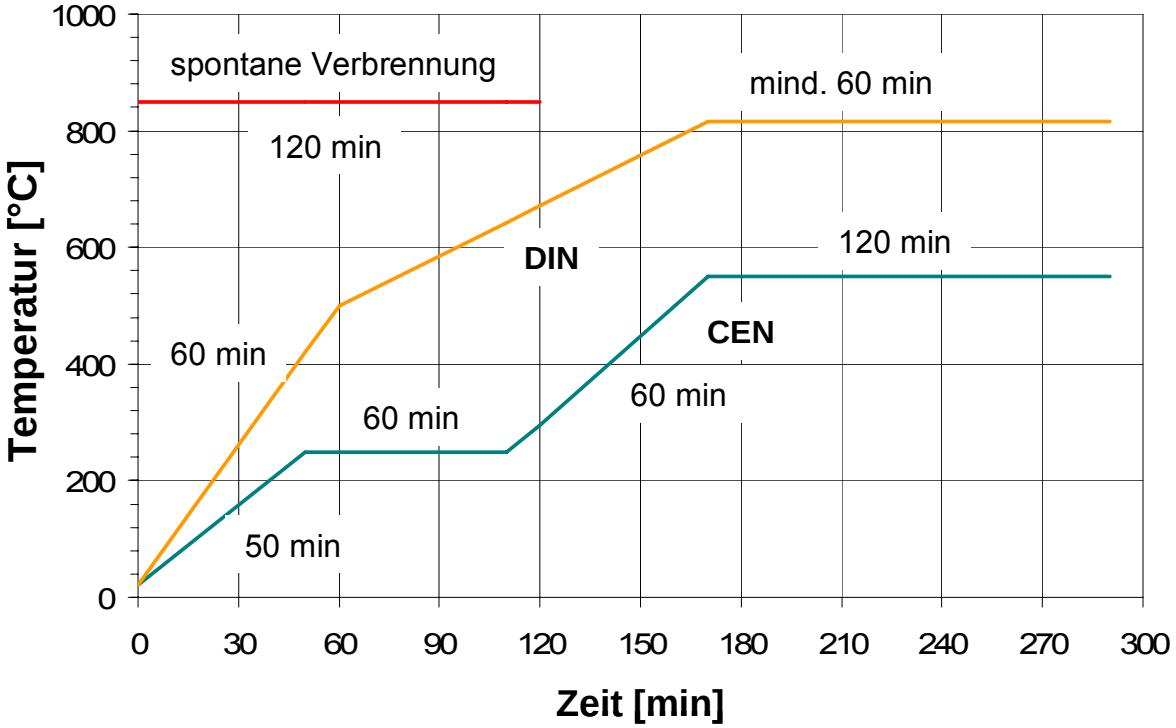

Abb. 4.10: Temperaturverläufe für Veraschungen

Um eine homogene Asche zu erhalten ist es von Vorteil, wenn der Brennstoff feinverteilt vorliegt. Um dies zu erreichen, wurden die Brennstoffpartikel in einer Zentrifugalmühle gemahlen. Danach wird der pulverförmige Brennstoff in Keramikschalen gleichmäßig verteilt und in einen Muffelofen gegeben.

Aschegehalt

Literaturangaben zu den Aschegehalten ergeben eine breite Verteilung. In Tab. 4.3 sind Aschegehalte aus der Literatur und die bei den eigenen Veraschungen ermittelten Aschegehalte aufgeführt.

Brennstoff	*Fichte (spruce)*	*Gras (grass)*	*Stroh (straw)*
Aschegehalt Literatur [19]	0,6 %	3,9 - 23,1 %	4,0 - 12,0 %
Aschegehalt bei 550°C (nach CEN)	0,4 %	11,0 %	5,9 %
Aschegehalt bei 850°C	0,2 %	9,1 %	5,0 %

Tab. 4.3: Vergleich der Aschegehalte bezogen auf Trockensubstanz Brennstoff

4.3.2 Präparation der Asche

Nach DIN 51730 wird die Asche mit destilliertem Wasser angefeuchtet, mit Bettmaterial bzw. Additiv vermischt und mit einer Federdruck-Handpresse zum Probenkörper verpresst. In den Vorversuchen wurden diese so hergestellten Probekörper mit solchen aus nicht angefeuchteter Asche hergestellten verglichen. Die Auswertung hat ergeben, dass keine erkennbaren Unterschiede zwischen diesen beiden Herstellungsverfahren auszumachen sind, weder im Höhen-Kurvenverlauf, noch bei den charakteristischen Temperaturpunkten (siehe Abb. 4.11). Die Befürchtung, dass sich durch eine Umkristallisierung das Schmelzverhalten von angefeuchteter Asche verändern könnte, hat sich nicht bestätigt. Daher werden für die Versuchsreihe die Proben mit angefeuchteter Asche hergestellt.

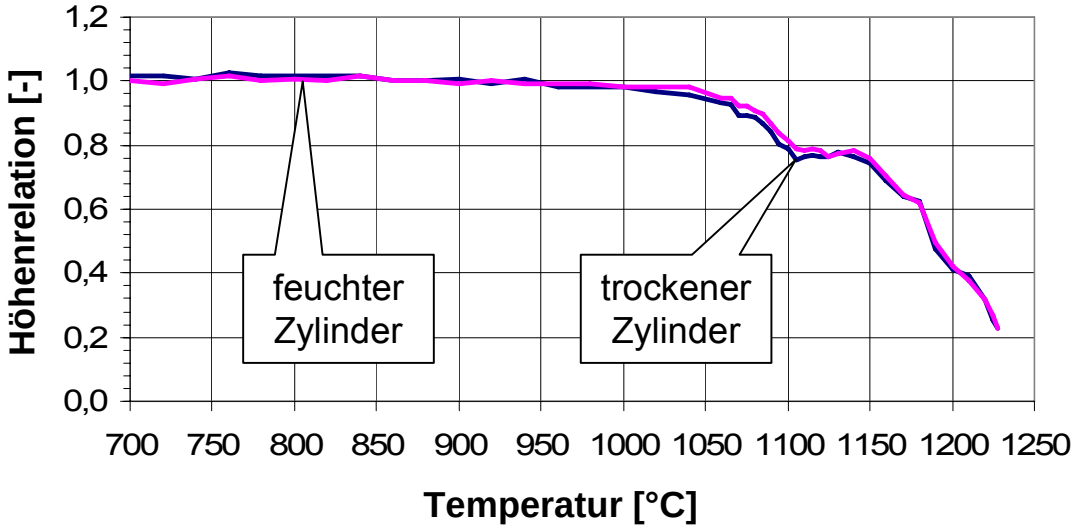

Abb. 4.11: Höhen-Kurve trocken/feucht bei Pressdruck 1,5N/mm^2

4.3.3 Probekörperform

Es standen drei Möglichkeiten zur Auswahl: DIN 51730 definiert Würfel, Zylinder, und Kegelstumpf, der jedoch als nicht praktikabel angesehen wird. Der Würfel hat eine Seitenlänge von 3mm, der Zylinder einen Durchmesser von 3mm und eine Höhe von 3mm. Damit ist das Schattenbild der beiden Proben identisch. Aus den Vorversuchen ergab sich, dass die beiden Formen keinen Unterschied erkennen lassen (siehe Abb. 4.12).

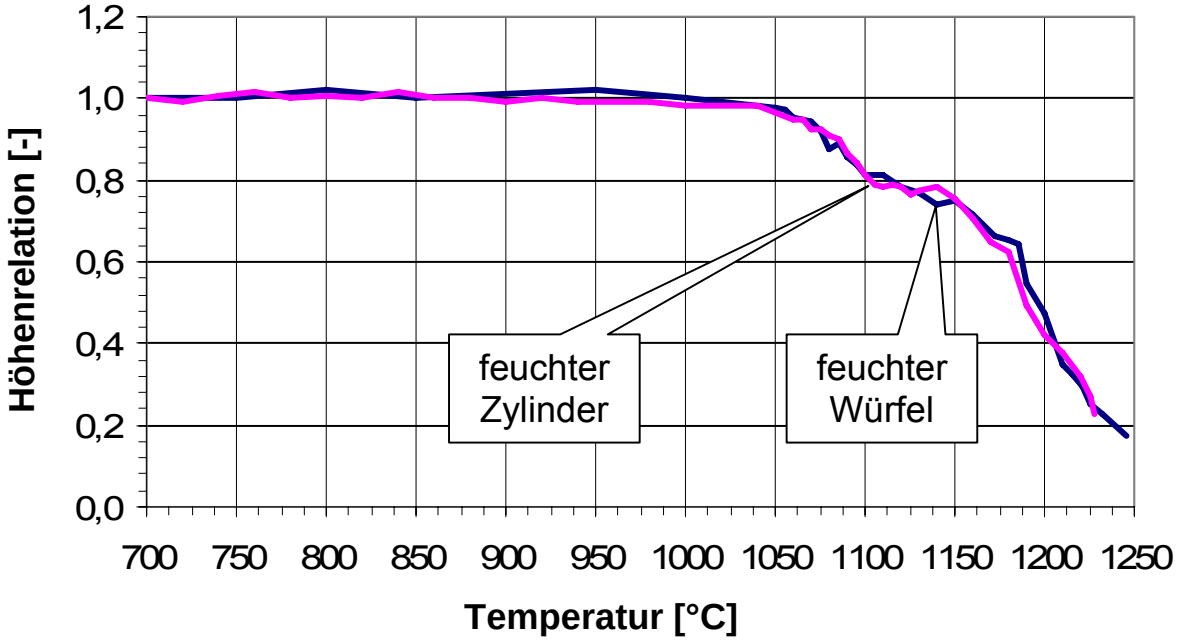

Abb. 4.12: Höhen-Kurve Würfel/Zylinder mit angefeuchteter Asche bei Pressdruck 1,5N/mm^2

Aus den bei den Vorversuchen erstellten Bildern ist zu erkennen, dass die zylindrische Probe scharfkantiger wirkt als die würfelförmige. Besonders deutlich wird das bei den Versuchen 3.1 und 3.2 (siehe Abb. 4.13). Scharfe Kanten erleichtern die optische Auswertung der charakteristischen Temperaturpunkte.

Abb. 4.13: Scharfkantigkeit: Würfel - Zylinder - Würfel. Versuch 3.1: Der Würfel links ist leicht verdreht.

Ein weiterer Vorteil der zylindrischen Probe ist, dass sie wegen ihrer rotations-symmetrischen Form nicht parallel zur Objektivebene ausgerichtet werden muss, wie der Würfel. Dies erleichtert die Positionierung des Probekörpers auf dem Objektträger (Keramikplättchen) des Erhitzungsmikroskops. Beim Platzieren des Keramik-Probenträgers im Ofen kann es bereits bei leichten Berührungen der Ofenwand zu Verschiebungen bzw. Verdrehungen der Proben

kommen. Bei der zylindrischen Probenform hat das keine Auswirkungen, im Gegensatz zum Würfel, der dadurch breiter wirkt, und auf einer Seite eine „Doppelkante“ aufweist (siehe Abb. 4.13, rechts, linke Probe). Der Zylinder hat im Vergleich zum Würfel ein um etwa 25% geringeres Volumen (27mm^3 zu 21,3mm^3), damit ist auch der Bedarf an Asche geringer.
Es hat sich gezeigt, dass durch dieses geringere Volumen mehr zylindrische Proben auf einem Keramikplättchen platziert werden können, ohne dass diese beim Schmelzen ineinander laufen. Würfel dagegen müssen weiter auseinander platziert werden. Dadurch muss das Objektiv einen größeren Ausschnitt zeigen, wodurch die Würfel kleiner erscheinen (Abb. 4.14). Im Vergleich zu den zylindrischen Probekörpern aus Abb. 4.14 rechts, erkennt man auch hier, dass die würfelförmigen Probekörper (Abb. 4.14 links) nicht so scharfkantig wirken.
Da die Vorteile bei der Verwendung der zylindrischen Probekörper deutlich überwiegen, kommen bei der Versuchsreihe nur diese zur Anwendung.

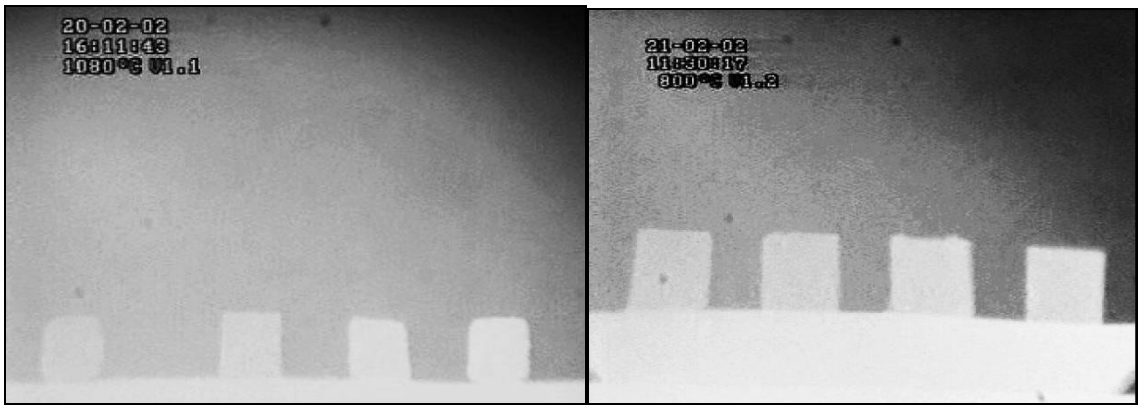

Abb. 4.14: Probengröße: Versuch 1.1: 4 Würfel auf zwei Plättchen. Versuch 1.2: 4 Zylinder auf einem Plättchen

4.3.4 Pressdruck

Für die Vorversuche wurden Probekörper mit sechs verschiedenen Pressdrücken hergestellt. Die Auswertung hat ergeben, dass das Schmelzverhalten der Proben nur eine geringe Abhängigkeit vom angewendeten Pressdruck aufweist. Tendenziell lässt sich allerdings sagen, dass bei einem Pressdruck von 1,5N/mm^2 der Höhenabbau etwas schneller erfolgt als bei größeren Drücken. Bei den charakteristischen Temperaturpunkten sind kaum Unterschiede auszumachen, weder bei mit trockener, noch bei mit feuchter Asche hergestellten Probekörpern (Abb. 4.15 und Abb. 4.16, mit angefeuchteter Asche). Werden die Probekörper aus angefeuchteter Asche hergestellt, stellt der niedrige Pressdruck von 1,5N/mm² für das Handling keine Probleme dar. Da auch die DIN diesen Pressdruck vorschreibt, sollte davon möglichst nicht abgewichen werden. Aufgrund der Entscheidung, angefeuchtete Asche zu verwenden, besteht keine Notwendigkeit, mit einem anderen als in der DIN vorgegebenem Druck zu pressen.

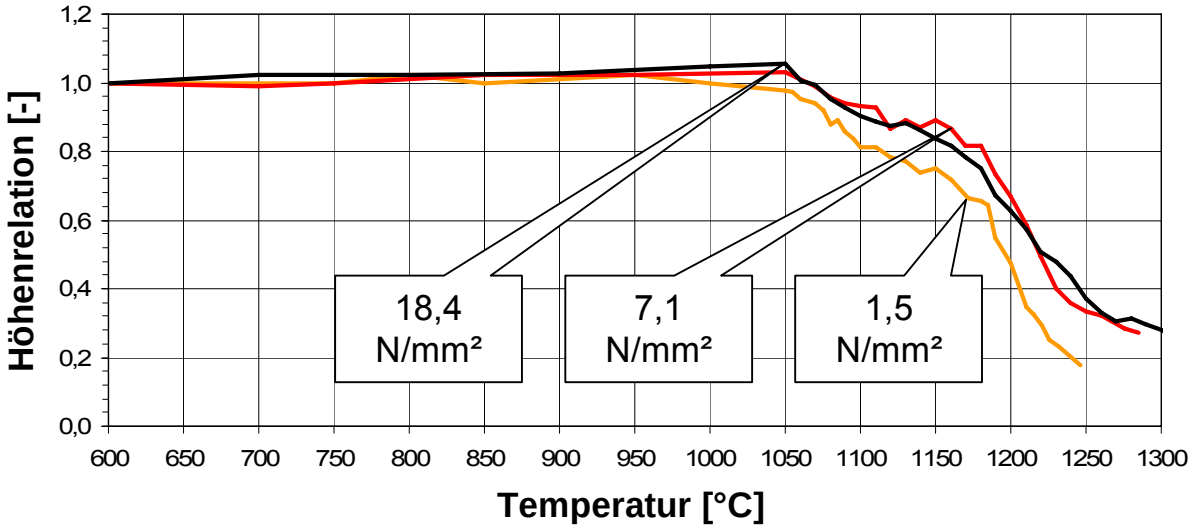

Abb. 4.15: Höhen-Kurve bei Pressdrücken 1,5N/mm², 7,1N/mm² und 18,4N/mm²

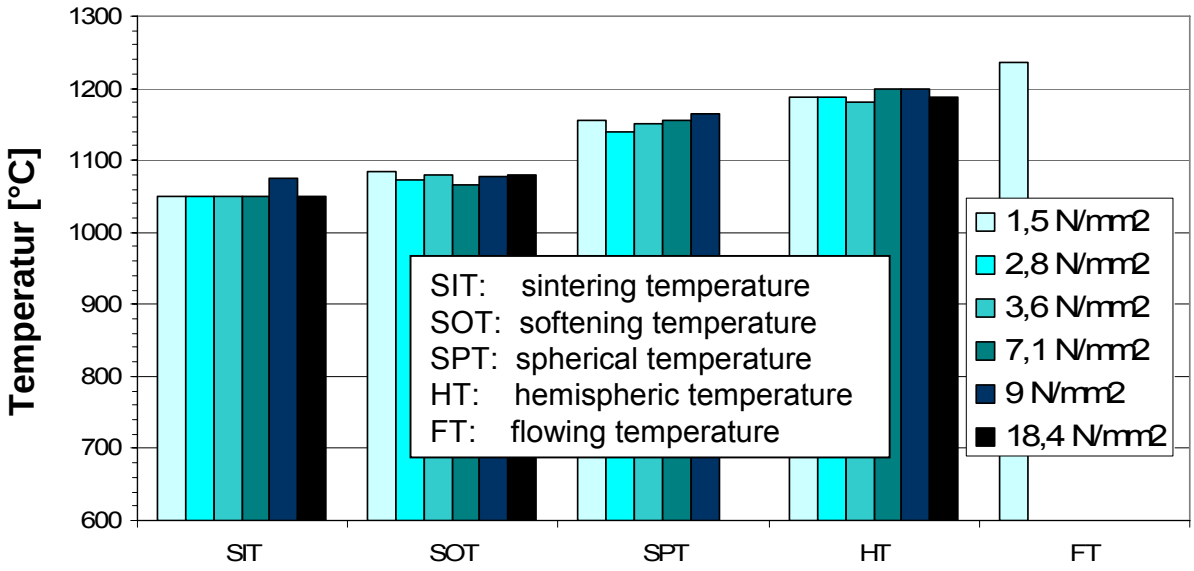

Abb. 4.16: Charakteristische Temperaturpunkte bei unterschiedlichen Pressdrücken

4.3.5 Auswerteverfahren

Für die Auswertung kann auf die DIN 51730 mit altem oder neuem Auswertemodus zurückgegriffen werden. Allerdings ist in beiden Ausgaben eine Sintertemperatur nicht berücksichtigt. Es heißt dort sogar, dass eine Sintertemperatur „...nicht eindeutig zu definieren ist“. Diese ist jedoch der für das Agglomerationsverhalten relevante Temperaturpunkt. Erkennbar ist dieser Punkt bzw. Bereich, am Beginn eines starken Schrumpfens, im Höhen-

Diagramm als „Knick“ im Kurvenverlauf erkennbar. Da der Höhenabfall manchmal nicht sehr ausgeprägt ist, bzw. kontinuierlich schwach verläuft, kann die Zuordnung des Sinterpunktes in der Praxis recht schwierig sein. In der Literatur konnte kein Hinweis darauf gefunden werden, dass dieser Temperaturpunkt genauer zu definieren ist. somit wird der Sinterpunkt als der Punkt definiert, bei dem die Höhe des Probekörpers nur noch 95% der Ausgangshöhe beträgt. Dies ist eine durchaus praktikable Lösung für die Auswertung. Der Sinterpunkt wird in dieser Arbeit „Sinterbeginn“ genannt. Hinweis: Der Sinterbeginn darf keinesfalls mit dem Sinterungspunkt verwechselt werden. Dieser steht für den Bereich der höchsten Verdichtung, also dem Ende des Sintervorganges. Für die Versuchsreihe wurde entschieden, nach der neuen Ausgabe der DIN (von 1998) auszuwerten, mit Aufnahme des Sinterbeginns (SIT) und Darstellung des Höhenverlaufes in ***einem*** Diagramm (siehe Abb. 4.17). Es handelt sich bei der Auswertung der Versuchsreihe also um eine Mischform, de facto eine Erweiterung der DIN 51730 – Ausgabe 1998. Die Bezeichnung der charakteristischen Temperaturpunkte erfolgt nach deutschen Abkürzungen. Der Kennbuchstabe nach DIN bzw. die englische Bezeichnung werden hier nicht verwendet (Tab. 4.4).

deutsche Bezeichnung	*nach DIN*	*englische Bezeichnung*
SIT: Sinterbeginn	kein Kennbuchstabe	SIT: sintering temperature
EWT: Erweichungstemperatur	Kennbuchstabe A	SOT: softening (deformation)
SPT: Sphärischtemperatur	Kennbuchstabe B	SPT: spherical temperature
HKT: Halbkugeltemperatur	Kennbuchstabe C	HT: hemispheric temperature
FLT: Fließtemperatur	Kennbuchstabe D	FT: flowing temperature

Tab. 4.4: Zuordnung der Bezeichnungen der charakteristischen Temperaturpunkte

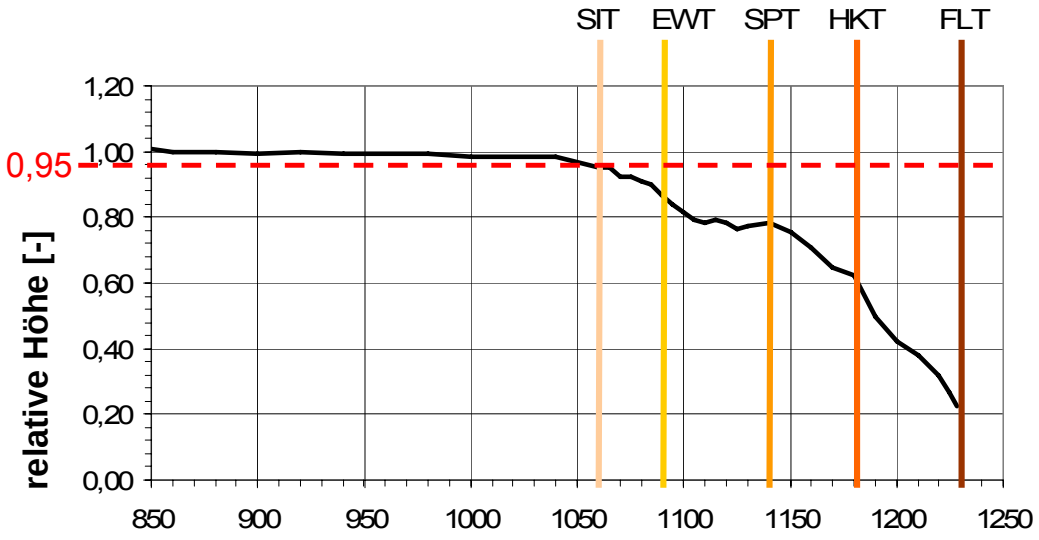

Abb. 4.17: Auswertung: Höhenverlauf mit charakteristischen Temperaturpunkten

4.4 Einfluss von Verfahrensschritten auf das Ergebnis

4.4.1 Blähen von Brennstoffaschen

Bei blähenden Aschen, zu diesen gehört Strohasche, ist ein Blähen auf das bis zu 1,4-fache der Ausgangshöhe durchaus zu beobachten. Bei der anschließenden Höhenverringerung durch das Erweichen des Probekörpers durchläuft die Höhe ein zweites Mal die 0,95-Marke. Es wird angenommen, dass es bei blähenden Aschen zu einer Überlagerung des Sintervorganges, also der starken Volumenabnahme, durch den Blähvorgang kommt. In Abb. 4.18 wird dies deutlich. Bei der Mischung Strohasche-Olivin in der Zusammensetzung 70-30 wird die relative Höhe 0,95 bei 760°C erreicht, dort wird der Sinterbeginn gesetzt. In der Zusammensetzung 30-70 kommt es zwar auch zu einem Schrumpfen, allerdings wird hier nur eine relative Höhe von 0,96 erreicht, per Definition ist also der Sinterbeginn noch nicht erreicht. Bei 1160°C durchläuft die Kurve dann die relative Höhe von 0,95. Der Verlauf der anderen Kurven deutet allerdings darauf hin, dass dieser Sinterbeginn viel zu hoch angesetzt wäre. Daher wird in diesen Fällen der Sinterbeginn als „nicht erkennbar“ angesehen. Dieser Fall ist bei allen Bettmaterialien in Mischung mit Strohasche aufgetreten.

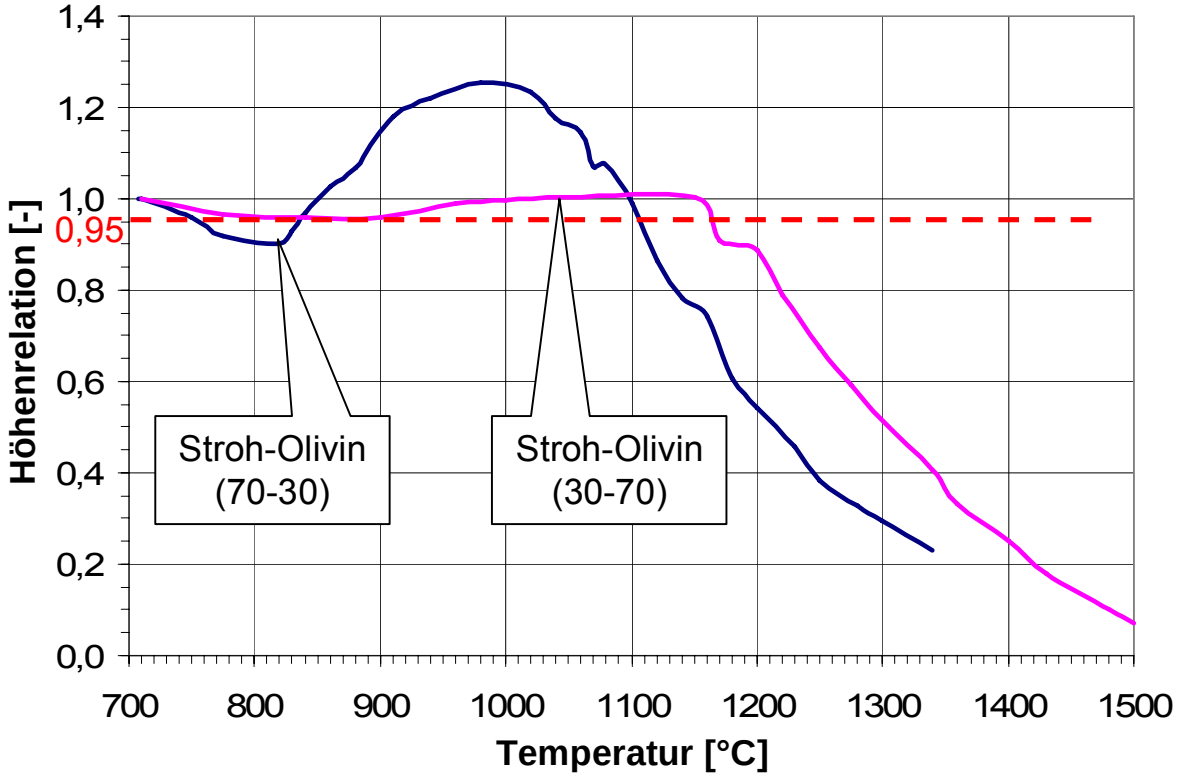

Abb. 4.18: Ermittlung des Sinterbeginns bei blähenden Aschen

4.4.2 Schmelzverhalten bei reduzierender Atmosphäre

Ein weiterer Aspekt der Untersuchung war der Einfluss der Atmosphäre. Die Standardversuchsreihe wurde unter oxidierender Atmosphäre (Luft) durchgeführt, es wurden zum Vergleich sechs Analysen unter reduzierender Atmosphäre (CO_2) gemacht. Fichten-, Gras- und Strohasche wurde jeweils im Verhältnis 70/30 bzw. 30/70 mit Quarz vermischt und im Erhitzungsmikroskop geschmolzen.

Bei Fichtenasche mit 30% Quarz in den unterschiedlichen Atmosphären erkennt man, dass bei 30% Quarz der Sinterbeginn in oxidierender Atmosphäre um 100K niedriger liegt als in reduzierender Atmosphäre. Mit 70% Quarz ist der Unterschied beim Sinterbeginn mit 30K wesentlich geringer, allerdings ist hier der niedrigere Sinterbeginn unter reduzierender Atmosphäre aufgetreten. Somit ist hier kein eindeutiger Trend erkennbar.

Bei Grasasche mit 30% Quarz bzw. 70% Quarz in den unterschiedlichen Atmosphären sind sich die charakteristischen Temperaturpunkte sehr ähnlich. Der Sinterbeginn bei 30% Quarz ist in reduzierender Atmosphäre niedriger ist als in oxidierender, und bei 70% Quarz in oxidierender niedriger als in reduzierender. Das Verhalten ist hier also genau umgekehrt wie bei Fichtenasche. Die Unterschiede in der Temperatur sind hier allerdings kleiner.

Auch bei Strohasche sind sich die Werte in oxidierender und reduzierender Atmosphäre jeweils sehr ähnlich. Hier sind die Unterschiede im Sinterbeginn jedoch schon sehr gering, bzw. nicht vorhanden. Ebenso wie bei Grasasche ist bei 30% Bettmaterial der Sinterbeginn bei reduzierender Atmosphäre niedriger als bei oxidierender.

Es lässt sich zwar im Vergleich aller Aschen kein eindeutiger Trend erkennen. Allerdings muss man - zumindest bei Gras- und Strohasche - davon ausgehen, dass es in reduzierender Atmosphäre nochmals zu einer Absenkung der charakteristischen Temperaturpunkte, insbesondere des Sinterbeginns, kommen kann.

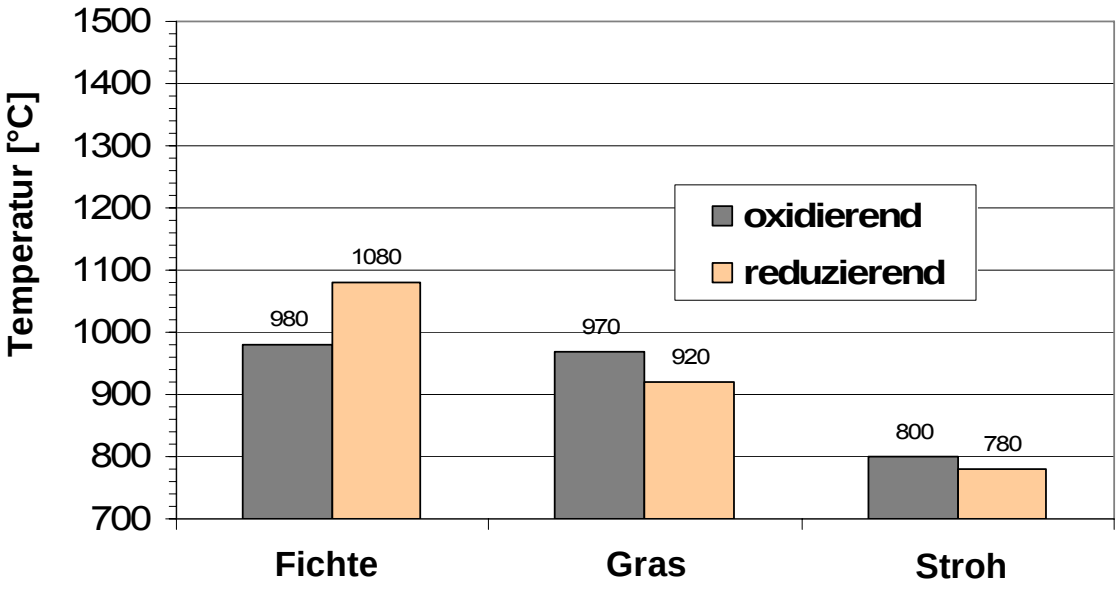

Abb. 4.19: Sinterbeginn in oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre mit 30% Quarz

Die Übertragung der so ermittelten Ascheeigenschaften auf Vergasungsprozesse ist allerdings problematisch, da dafür auch die Veraschung bei reduzierenden Bedingungen (evtl. zuzüglich überhitzem Wasserdampf) erfolgen muss.

4.4.3 Schmelzverhalten von Asche hergestellt bei 850°C

Hier soll der Einfluss der Veraschungsart näher betrachtet werden. Im Vergleich zur eher pyrolytischen Veraschung bei 550°C kommt es bei 850°C zu einer spontanen Verbrennung mit Flammenbildung. Dadurch haben sich auch die Konzentrationen und Verhältnisse der Inhaltsstoffe der Aschen verändert. Einen Vergleich dieser Werte gibt Kap. 4.7.1 Mit Strohasche wurden keine Schmelzversuche mehr unternommen, da diese bereits bei der Ascheherstellung in den Keramikschalen versinterte. Es wurde hier Fichten- und Grasasche verglichen, wieder mit jeweils 30% und 70% Bettmaterial (Quarzsand).
Bei Fichtenasche ist klar erkennbar, dass die bei 550°C hergestellte Asche deutlich empfindlicher auf Temperatur reagiert, mit Unterschieden im Sinterbeginn von bis zu 300K bei 70% Ascheanteil. Dies ist hauptsächlich auf stark verminderte Gehalte an Kalium, Natrium und Silikat zurückzuführen. Diese Elemente sind in der bei 850°C hergestellten Asche vermindert vorhanden und wirken erniedrigend auf die charakteristischen Temperaturpunkte. Das Ergebnis ist somit im Hinblick auf die Analysenwerte schlüssig. Ein erhöhter Quarzanteil vermindert die großen Unterschiede jedoch.

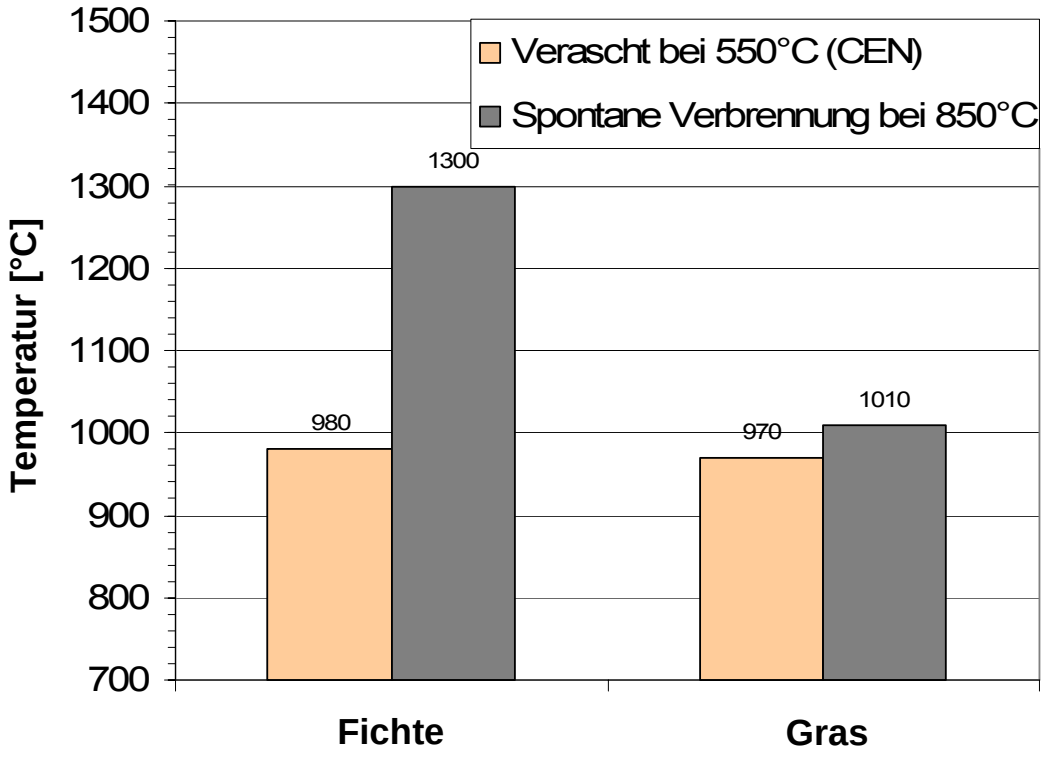

Abb. 4.20: Sinterbeginn der bei unterschiedlich hergestellten Aschen mit 30% Quarz

Bei Grasasche sind die Unterschiede im Schmelzverhalten zwar nicht so groß, aber der Trend im Schmelzverhalten ist analog zur Fichtenasche. Erklärbar ist dieses Verhalten durch den verminderten Anteil an Kalium und Chlor in der bei 850°C hergestellten Asche. Ein erhöhter Anteil an Quarz verstärkt hier sogar noch den Effekt.

4.5 Schlussfolgerungen für eine Präzisierung zur Standardisierung

Für das Agglomerationsverhalten in Wirbelschichtfeuerungen bei der Verbrennung von Biomasse ist das Asche-Schmelzverhalten von maßgeblichem Einfluss. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines standardisierten Verfahrens zur Bestimmung des thermischen Ascheverhaltens biogener Brennstoffe.
Die Schmelzversuche im Erhitzungsmikroskop bieten die Möglichkeit, systematisch Versuche mit unterschiedlicher Asche in Kombination mit verschiedenen Bettmaterialien und veränderten Randbedingungen durchzuführen.
Für diese Arbeit mussten im Vorfeld die Rahmenbedingungen festgelegt und hinterfragt werden. Dies betraf die Herstellung der Asche, aber auch die Herstellung der Probekörper sowie den Modus für die Auswertung der Versuchsergebnisse. Im Rahmen von Versuchen wurden diese Fragen geklärt.
Für die ***Herstellung der Asche*** kam ***CEN TC 335/WG4 N 43 – Bestimmung des Aschegehaltes für Biomasse-Brennstoffe*** – zum Einsatz. Diese begrenzt die Höchsttemperatur auf 550°C, und ist damit geeigneter als DIN 51719, welche eine Höchsttemperatur von 815°C vorschreibt. Bei dieser Temperatur versintert Strohasche bereits.
Nach DIN 51730 wird die Asche mit destilliertem Wasser angefeuchtet, und mit einer Handfederpresse bei einem Druck von 1,5N/mm^2 zum Probekörper, Würfel, Zylinder oder Kegelstumpf, verpresst. Der Kegelstumpf wurde als ungeeignet angesehen. Es stellte sich der ***zylindrische Probekörper*** als geeigneter heraus als der Würfelförmige. Er hat schärfere Konturen im Projektionsbild, und kann sich aufgrund seiner rotationssymmetrischen Form nicht aus der Beobachtungsebene drehen.
Eine Veränderung des Schmelzverhaltens durch Umkristallisation bei einer mit destilliertem Wasser angefeuchteten Asche konnte nicht nachgewiesen werden.
Es wurde daher bei der Herstellung der Probekörper nach DIN 51730 vorgegangen, mit ***angefeuchteter Asche***, und ***1,5N/mm^2 Pressdruck***.
Für die Auswertung wurde die DIN 51730 um den ***Sinterbeginn*** erweitert, da dieser bei den „charakteristischen Temperaturpunkten“ nach DIN nicht definiert wird. Der Sinterbeginn scheint aber für das Agglomerationsverhalten von großer Bedeutung zu sein. Er wurde durch das Erreichen von 95% der Ausgangshöhe definiert.

Für die Versuchsreihe zur Beeinflussung des thermischen Verhaltens von Aschen kam Fichten-, Gras- und Strohasche zum Einsatz, als Bettmaterial Quarzsand. Stichprobenartig wurde noch eine zweite Veraschungsart (spontane Verbrennung bei 850°C unter Flammenbildung) und der Vergleich zu reduzierender Atmosphäre (mit CO_2) untersucht.
Reduzierende Atmosphäre bewirkt einen Sinterbeginn bei erhöhter Temperatur bei Fichtenasche, erniedrigt jedoch die Temperatur für den Sinterbeginn bei Gras- und Strohasche.
Die Veraschung bei 850°C produziert Aschen mit höherem Sinterbeginn.

4.6 Messungen mit diesem System

Die Schmelzversuche wurden mit einem Gerät der Fa. Carbolite vom Typ CAF/Video, Baujahr 1995 am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart durchgeführt. Das Gerät besteht im Groben aus den Einheiten Ofen mit Steuerung und Videokamera, Bildschirm und Videorecorder. Die Maximaltemperatur des Ofens beträgt 1500°C, die Aufheizrate ca. 10°C/min. Der Innendurchmesser des Rohrofens beträgt 79mm. Mit dem vorhandenen Zoom-Objektiv sind vier Proben pro Analysengang möglich, pro Tag konnten 4 bis 5 Analysen durchgeführt werden. Die Versuche konnten unter oxidierender respektive reduzierender Atmosphäre durchgeführt werden. Die von der Videokamera aufgezeichneten Bilder wurden mittels Videorecorder - System VHS - gespeichert. Die Daten wurden mit geeigneter Software digitalisiert, die Proben konnten dann am Bildschirm bzw. an einem ausgedruckten Standbild abgemessen werden [6].

Zusammenfassend wird bei der Versuchsreihe folgendermaßen vorgegangen:

- Veraschung bei 550°C (nach CEN), für stichprobenartige Vergleichsversuche wird zusätzlich bei 850°C verascht.
- Die Asche wird mit destilliertem Wasser angefeuchtet und mit dem nach der Matrix erforderlichen Bettmaterial (gemahlen) bzw. Additiv (gemahlen) im vorgegebenen Verhältnis (10% - Schritte) vermischt.
- Als Probekörperform kommt der Zylinder zum Einsatz.
- Der Pressdruck beträgt (ca.) 1,5N/mm2 (entspricht DIN-Vorgabe).
- Erhitzung im Erhitzungsmikroskop CAF/Video der Fa. Carbolite an der Universität Stuttgart.
- Auswertung nach DIN 51730, Ausgabe 1998, zusätzlich mit Sinterbeginn und Höhenverlaufsdiagramm.
- Interpretation der gesamten Versuchsreihe unter Berücksichtigung der Analyseergebnisse der Ascheinhaltsstoffe.

4.7 Ergebnisse der Aschecharakterisierung

Die Versuche starteten in der Regel bei 700°C, bei beständigen Proben wurde auch bei 800°C gestartet. Besonders bei Versuchen mit Stroh wurden Sinterbeginn-Temperaturen ermittelt, die sehr nahe bei 700 °C liegen, hier musste schon bei 600°C gestartet werden. Der Analysengang endet bei 1500°C, dies ist die maximale Betriebstemperatur des Ofens. In Einzelfällen wurde auch schon vorher abgebrochen, wenn die Probekörper eindeutig alle charakteristischen Temperaturpunkte durchlaufen hatten.
Es wurden jeweils zwei Probekörper der gleichen Zusammensetzung geschmolzen, und die Durchschnittswerte ermittelt. Nach DIN 51730 darf die Abweichung im Wiederholfall maximal 30K betragen. In diesem Fall war es allerdings keine Wiederholung, sondern jeweils eine Doppelbestimmung.
Ist bei einer Probe ein charakteristischer Temperaturpunkt nicht erkennbar, wurde der Einzelwert des zweiten Probekörpers verwendet.
War ein charakteristischer Temperaturpunkt bei beiden Proben nicht erkennbar, bzw. lag dieser höher als 1500°C, so wurde der Kurvenverlauf nicht dargestellt, da dieser nicht verifizierbar ist.
Die ermittelten Temperaturwerte sind in °C angegeben, auf 10K gerundet.
Die Aschen wurden auf ihre Inhaltsstoffe analysiert, das Ergebnis dieser Analyse ist in Kap. 4.7.1 dargestellt. In den folgenden Kapiteln der Auswertung werden dann die Ergebnisse der Schmelzversuche mit den jeweiligen Aschezusammensetzungen in Bezug gebracht.

4.7.1 Ascheanalyse

Die bei 550°C (nach CEN) bzw. 850°C hergestellte Asche (Vergleich der beiden Veraschungsarten siehe Kap. 4.4.3) wurde auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Inhaltsstoffe lässt bereits Schlüsse auf das zu erwartende Schmelzverhalten zu.
Die Alkalimetalle Natrium und Kalium erniedrigen die Schmelztemperatur, die Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium erhöhen sie.
Ein hoher Anteil an Silicium (in Form von Silikat) und Chlor führen ebenfalls zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur, wirken sich also nachteilig aus.
Für Phosphor lässt sich keine genaue Aussage über den Einfluss treffen. Phosphor in Form von Phosphorpentoxid (P_2O_5) ist jedoch als Glasbildner für die glasartige Konsistenz von einigen Agglomeraten mitverantwortlich.
In Abb. 4.21 sind die Anteile an diesen Elementen in Fichten-, Gras und Strohasche dargestellt, verascht bei 550°C. Besonders auffallend ist der hohe Anteil an Calcium in der Fichtenasche, wohingegen der Anteil an Natrium und Kalium sehr gering ist. Dies resultiert in einer hohen Schmelztemperatur für diese Asche, analog in einem hohen Sinterbeginn. Der geringe Anteil an Silicium verstärkt diesen Effekt noch. Bei Gras- und Strohasche, also Halmgütern, ist der Anteil an Kalium sehr hoch, der Anteil an Calcium dagegen niedriger als bei Fichtenasche. Der Schmelzpunkt dieser Aschen liegt somit niedriger als der Schmelzpunkt der Fichtenasche. Damit erfolgt auch der Sinterbeginn bei niedrigeren Temperaturen. Der

hohe Anteil an Silicium erniedrigt den Sinterbeginn noch zusätzlich. Strohasche enthält im Vergleich zu Grasasche mehr Natrium und weniger Magnesium, zusammen mit dem höheren Siliciumanteil liegen daher die charakteristischen Temperaturpunkte tiefer.

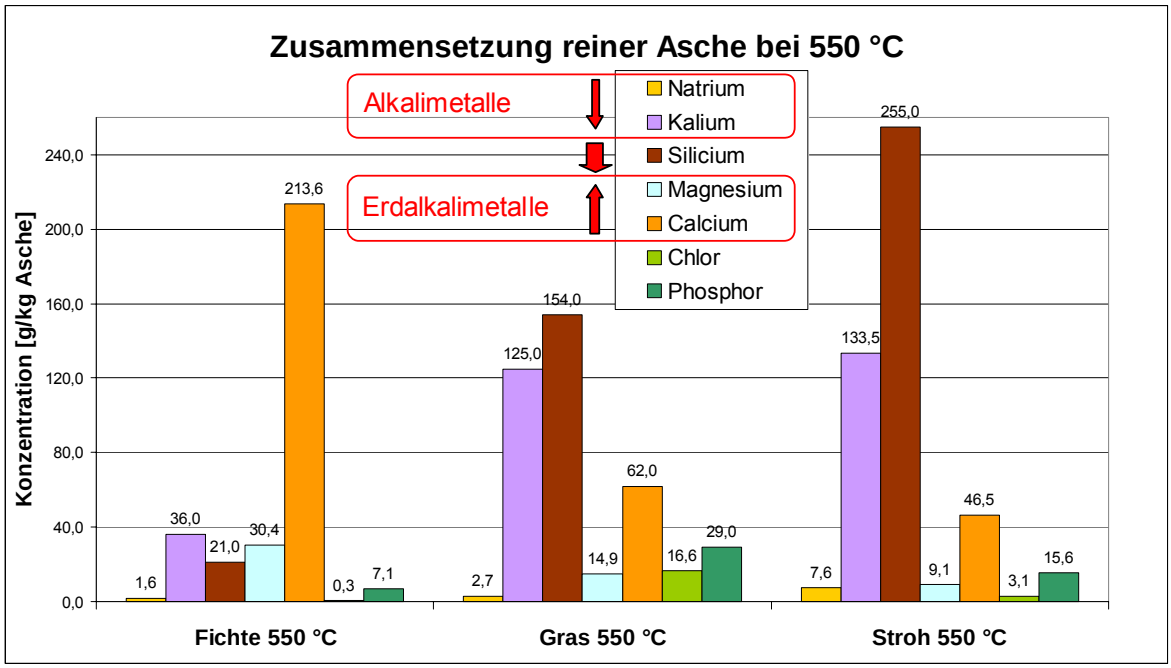

Abb. 4.21: Chemische Zusammensetzung von Fichten-, Gras- und Strohasche, hergestellt bei 550°C (nach CEN)

In Abb. 4.22 sind die Anteile der relevanten Elemente bei der Veraschung von 850°C dargestellt. Sie entsprechen in ihrer Tendenz der Zusammensetzung bei 550°C. Bei Fichtenasche ist der Anteil an Calcium noch höher, während der Anteil an Kalium kleiner ist. Auch der Anteil an Silicium hat sich verringert. Die Temperaturpunkte der thermischen Charakterisierung liegen also höher als bei Fichtenasche, welche bei 550°C verascht wurde. Auch bei Grasasche hat sich der Anteil an Kalium verringert und der Anteil an Calcium erhöht. So wird diese Asche ebenfalls bei höheren Temperaturen sintern bzw. schmelzen als die Grasasche, welche bei 550°C verascht wurde. Der geringfügig höhere Natrium- und Silicium-Anteil ist auf Inhomogenitäten und Messtoleranzen zurückzuführen.
Strohasche ist bei der Ascheherstellung mit 850°C bereits versintert und konnte nicht analysiert werden.

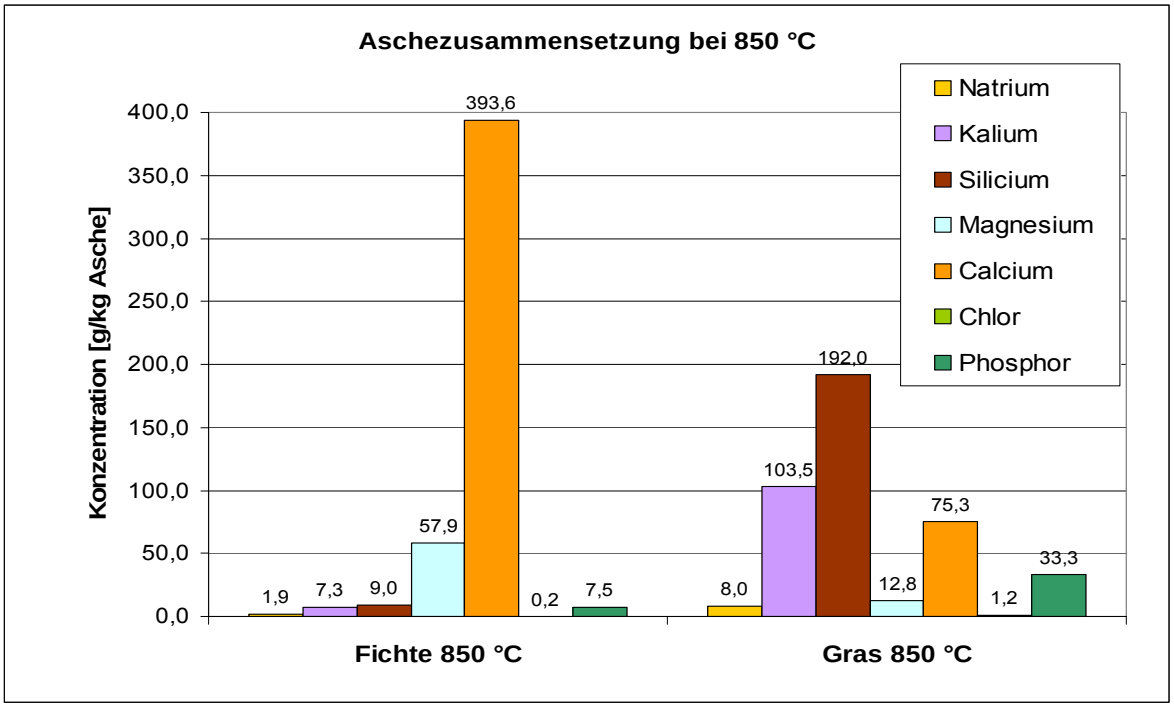

Abb. 4.22: Chemische Zusammensetzung von Fichten- und Grasasche, hergestellt bei 850°C

4.7.2 Schmelzverhalten reiner Brennstoffaschen

Im Balkendiagramm Abb. 4.23 sind die charakteristischen Temperaturpunkte der reinen Aschen von Fichte, Gras und Stroh ersichtlich, in Abb. 4.24 deren Höhenverlauf. Beim Höhenverlauf erkennt man, dass Strohasche die Tendenz zum Blähen hat. Im Balkendiagramm sieht man sehr deutlich, dass im Vergleich dieser drei Aschen Stroh den problematischen Brennstoff darstellt. Es wurde ein Sinterbeginn von nur 750°C ermittelt. Gras hat einen Sinterbeginn von 1010°C, und liegt damit deutlich höher als Stroh. Fichte schließlich hat den höchsten Sinterbeginn mit 1370°C. Auch bei der Erweichungstemperatur liegt die Stufung wie beim Sinterbeginn. Die Sphärischtemperatur war bei Fichtenasche nicht zu erkennen. Bei Halbkugel- und Fließtemperatur sind die Temperaturunterschiede der drei Aschen nur noch gering. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen der Stoffanalyse.

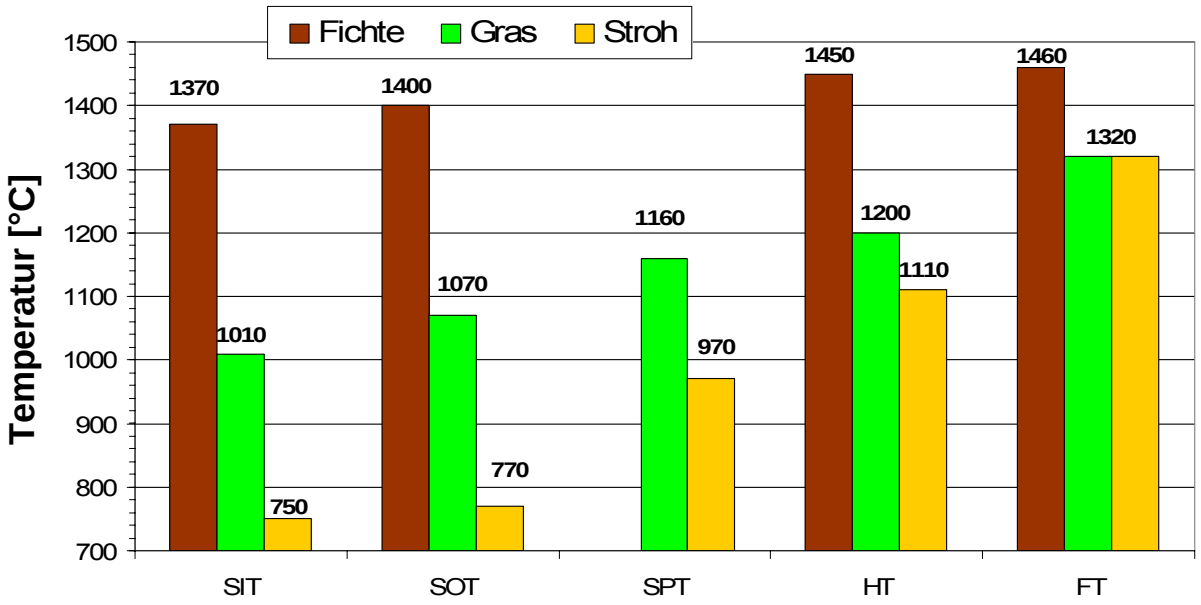

Abb. 4.23: Charakteristische Temperaturpunkte bei reinen Brennstoffaschen

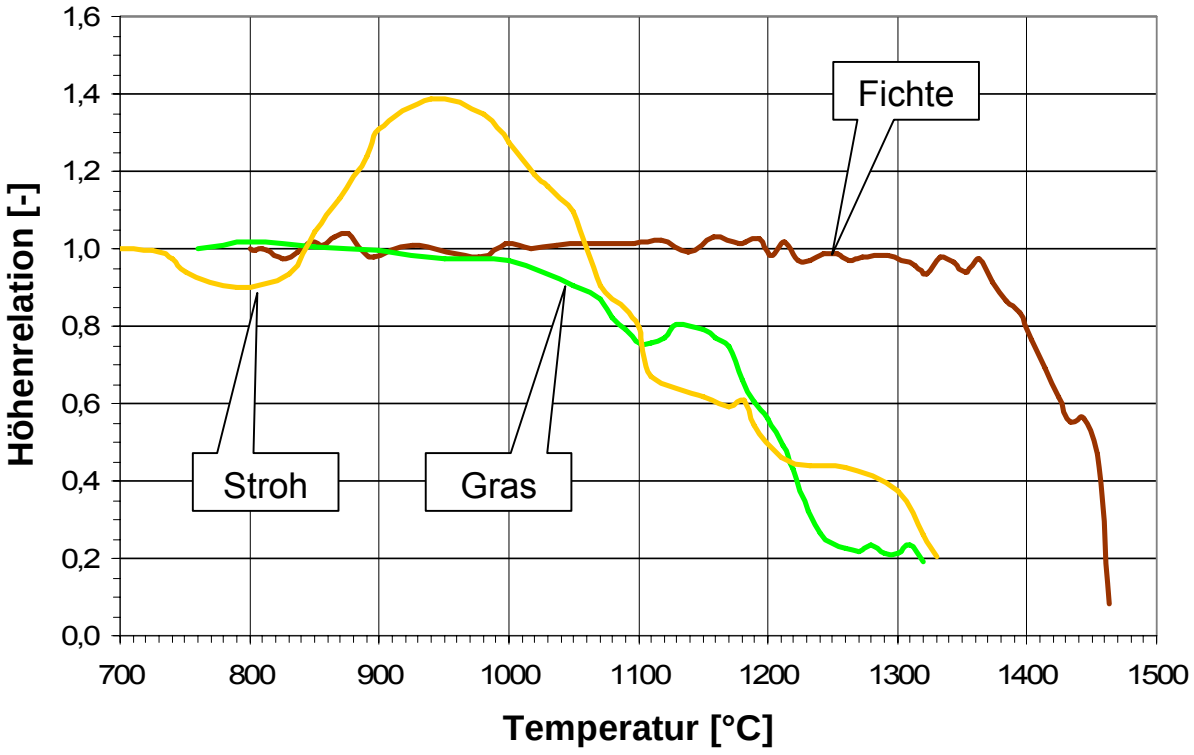

Abb. 4.24: Höhenverlauf bei reinen Brennstoffaschen

4.7.3 Schmelzverhalten bei Vermischung mit Quarzsand

Es wurden die Aschen in 10%-Schritten mit Quarzsand vermischt. Man erwartet hier unter Umständen ein Verändern des Schmelzverhaltens durch Bildung von Eutektika.
Dies lässt sich allerdings nur bei der Mischung Fichtenasche-Quarz erkennen. Bei den charakteristischen Temperaturpunkten (Abb. 4.25) lässt sich die Eutektikumsbildung klar erkennen. Bereits bei der Zugabe von 10% Quarz sinken die charakteristischen Temperaturpunkte deutlich ab. Ihren Tiefpunkt erreichen sie zwischen 20% und 40%, der Sinterbeginn hat sich hier um beinahe 400K abgesenkt, danach steigt die Kurve wieder an. Es liegt aber bei einem Anteil von 80% Quarz der Sinterbeginn immer noch tiefer als bei reiner Fichtenasche.
Im Vergleich der charakteristischen Temperaturpunkte der drei Aschen mit dem Bettmaterial Quarz wird der Übersichtlichkeit halber nur der Sinterbeginn (Abb. 4.26) dargestellt. Bei Betrachtung des Sinterbeginns wird deutlich, dass Stroh mit Abstand der kritischste Brennstoff ist. Bei der Fließtemperatur liegt Strohasche allerdings teilweise sogar höher als Fichten- oder Grasasche.

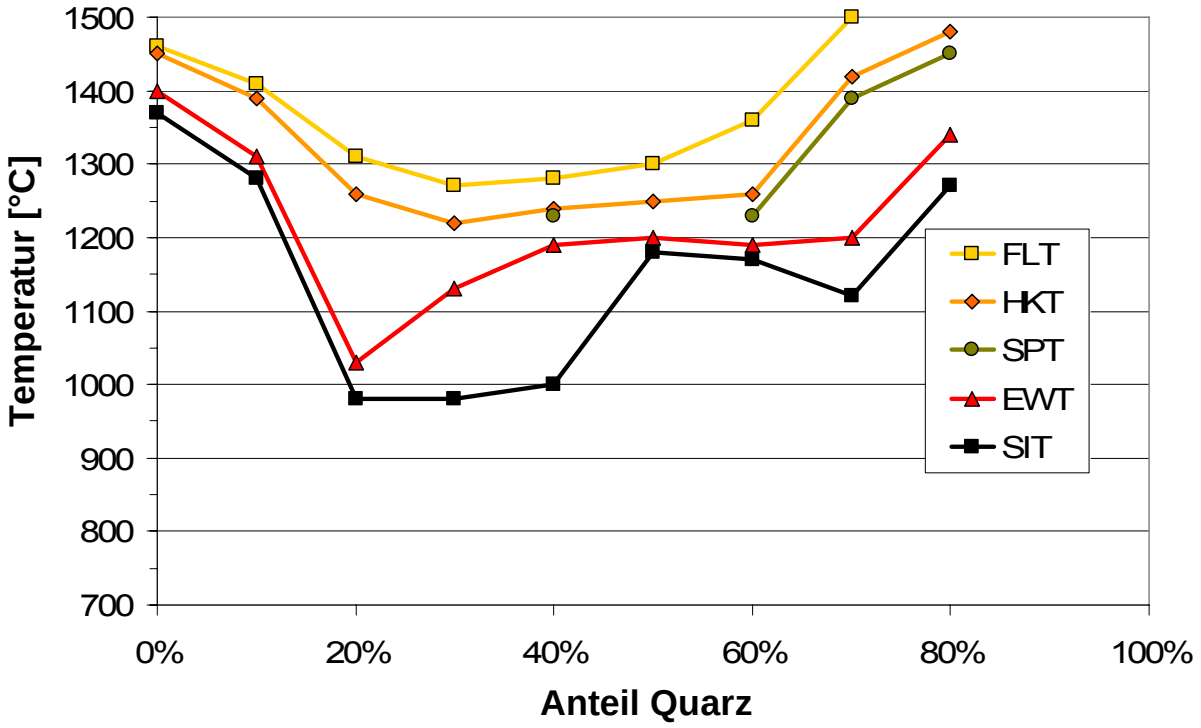

Abb. 4.25: Charakteristische Temperaturpunkte bei Fichtenasche-Quarz Gemischen

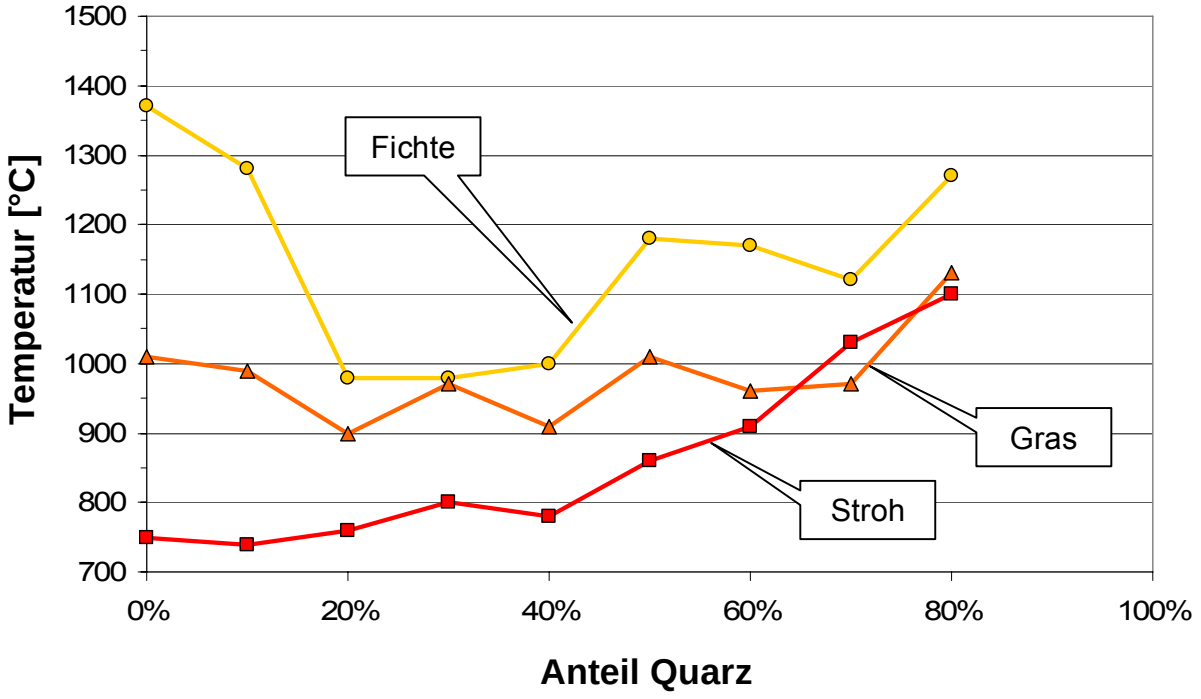

Abb. 4.26: Vergleich des Sinterbeginns mit Bettmaterial Quarz

Dieses Ergebnis zeigt, dass Silicium in Form von SiO_2, also Siliciumdioxid bzw. Quarz, die charakteristischen Temperaturpunkte bei Gras- und Strohasche tendenziell erhöht. Silicium, das als Silikat in der Asche vorliegt, erniedrigt die charakteristischen Temperaturpunkte. Dies konnte man bereits in den Phasendiagrammen erkennen.
Bei Fichtenasche, deren Schmelztemperatur sehr hoch liegt, hat SiO_2 offensichtlich den gegenteiligen Effekt. Diese Ausbildung eines Eutektikums ist hier der Grund.

4.7.4 Schmelzverhalten von Strohasche mit Bettmaterialien

Da Strohasche den niedrigsten Sinterbeginn aufweist, Stroh also als „Problembrennstoff" anzusehen ist, wurde für die Vergleiche der Auswirkungen des Bettmaterials nur dieser Brennstoff herangezogen. Beim Bettmaterial werden Olivin, $Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$, und Korund, Al_2O_3, mit Quarz verglichen. Beim Vergleich des Sinterbeginns (Abb. 4.27) sieht man, dass Strohasche bei allen Bettmaterialien einen sehr niedrigen Sinterbeginn aufweist. Eine Alternative zu Quarz als Bettmateriales bei Stroh hat - zumindest mit den hier herrschenden Laborbedingungen - keine merklich positive Auswirkung.

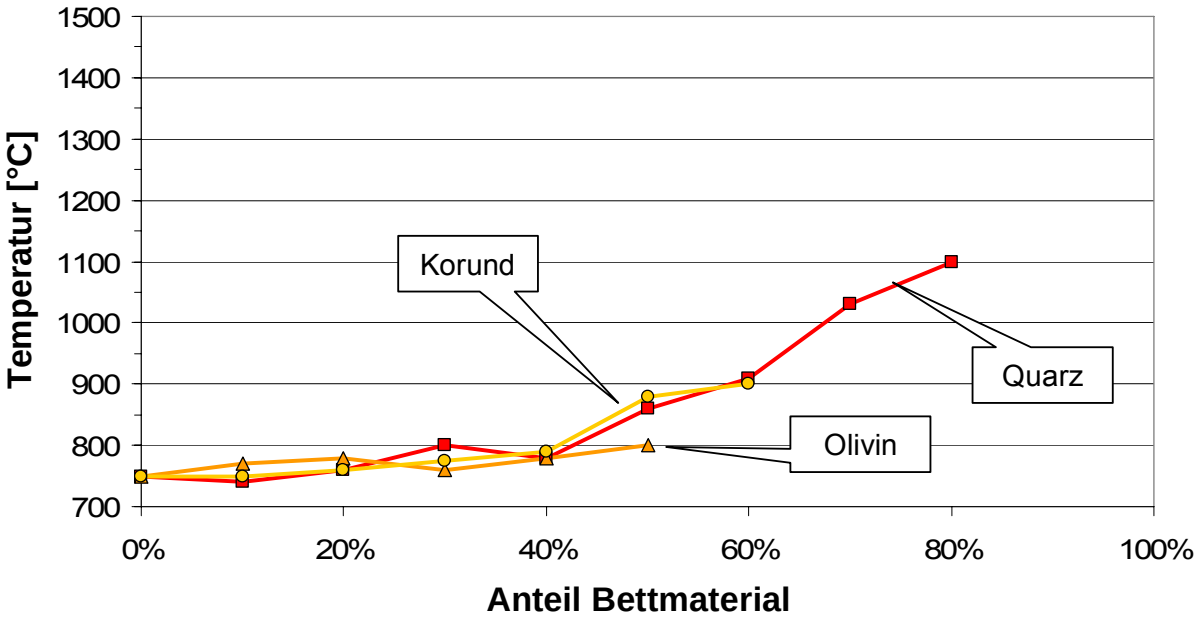

Abb. 4.27: Sinterbeginn von Strohasche mit unterschiedlichen Bettmaterialien

4.7.5 Schmelzverhalten bei Zugabe von Additiv

Als Additiv wurde Dolomit verwendet, $CaCO_3 \bullet MgCO_3$. Die Erdalkalielemente Magnesium und Calcium sollten zu einer Erhöhung der charakteristischen Temperaturpunkte führen. Der Anteil an Asche und Quarzsand ist gleich, also 1/1. Zu dieser Mischung wird 10% Dolomit gegeben. In einer weiteren Analyse wird der Anteil des Additivs Dolomit auf 20% verdoppelt. Dadurch sollten Aussagen über die generelle Wirkung des Additivs, aber auch zur geeigneten Menge möglich sein.

Die Auswirkungen für Fichtenasche sind eher gering, der Sinterbeginn erhöht sich bei 10% Dolomit um 20K, bei 20% Dolomit um 40K. Beim höchsten charakteristischen Temperaturpunkt, der Fließtemperatur, ist der Effekt umgekehrt, eine Zugabe von Dolomit verringert diese sogar. Allerdings sind die Unterschiede hier so gering, dass sie vernachlässigt werden können.

Ein vollkommen anderes Bild ergibt sich bei Grasasche-Quarz mit Additiv. Betrachtet man den für diese Untersuchungen wichtigen Sinterbeginn, so lässt sich erkennen, dass bei 10% Dolomit dieser deutlich niedriger liegt als bei der Mischung ohne Additiv. Erhöht man den Anteil von Dolomit auf 20%, so erhöht sich auch wieder deutlich der Sinterbeginn. Dieses Verhalten weist auf ein Eutektikum in diesem Bereich hin.

Die beobachtete Verringerung des Sinterbeginns bei 10% Dolomit wiederholt sich auch bei der Strohasche-Quarz-Mischung. Allerdings sind die Temperaturunterschiede hier nicht so markant.

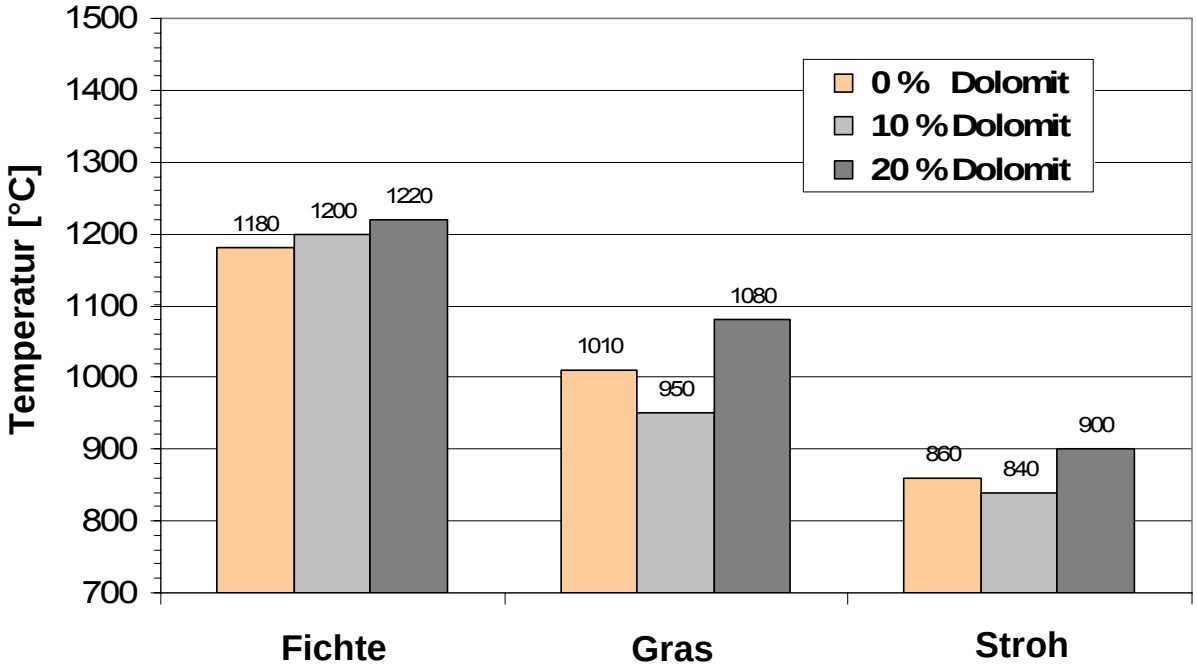

Abb. 4.28: Sinterbeginn bei Zugabe von Additiv. Verhältnis Quarz/Asche = 1/1

4.7.6 Zusammenfassung

Für das Agglomerationsverhalten in Wirbelschichtfeuerungen bei der Verbrennung von Biomasse ist das Asche-Schmelzverhalten von maßgeblichem Einfluss. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Schmelz- bzw. Erweichungsverhalten von Biomasse-Asche, wobei dafür zwei Ansätze betrachtet wurden. Ein Weg führt über die Verwendung von Phasendiagrammen, aus denen Schmelzbereich und Eutektikumsbildung abgelesen werden können. Die zweite Möglichkeit - etwas praktischer orientiert - führt über Asche-Schmelzversuche im Erhitzungsmikroskop.

Die Problematik bei Phasendiagrammen liegt in der Vielzahl der Bestandteile der Asche. Bei der Reduzierung auf drei Inhaltsstoffe mit hohem Massenanteil können durchaus grobe Aussagen über den Temperaturbereich gemacht werden, in dem die Asche schmilzt. Auch kann mit Phasendiagrammen der Einfluss einzelner Elemente, ob schmelzpunkterniedrigend oder –erhöhend, bestimmt werden. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Asche sind Phasendiagramme jedoch nur bedingt geeignet, konkretere Aussagen über das Asche-Schmelzverhalten zuzulassen und können Schmelzversuche nicht ersetzen.

Die Schmelzversuche im Erhitzungsmikroskop bieten die Möglichkeit, systematisch Versuche mit unterschiedlicher Asche in Kombination mit verschiedenen Bettmaterialien und veränderten Randbedingungen durchzuführen.

Für die Versuchsreihe dieser Arbeit mussten im Vorfeld die Rahmenbedingungen festgelegt, und hinterfragt, werden. Dies betraf die Herstellung der Asche, aber auch die Herstellung der Probekörper, sowie den Modus für die Auswertung der Versuchsergebnisse. Im Rahmen von Vorversuchen wurden diese offenen Fragen geklärt.

Für die ***Herstellung der Asche*** kam ***CEN TC 335/WG4 N 43 – Bestimmung des Aschegehaltes für Biomasse-Brennstoffe*** – zum Einsatz. Diese hat eine Höchsttemperatur von 550°C, und ist damit geeigneter als DIN 51719, welche eine Höchsttemperatur von 815°C vorschreibt. Bei dieser Temperatur versintert Strohasche bereits.
Nach DIN 51730 wird die Asche mit destilliertem Wasser angefeuchtet, und mit einer Handfederpresse bei einem Druck von 1,5N/mm^2 zum Probekörper, Würfel, Zylinder oder Kegelstumpf, verpresst. Der Kegelstumpf wurde von vornherein als ungeeignet angesehen. Es stellte sich der ***zylindrische Probekörper*** als geeigneter heraus als der Würfelförmige. Er hat schärfere Konturen im Projektionsbild, und kann sich aufgrund seiner rotationssymmetrischen Form nicht aus der Beobachtungsebene drehen.
Eine befürchtete Veränderung des Schmelzverhaltens durch Umkristallisierung bei, mit destilliertem Wasser angefeuchteter, Asche konnte nicht bestätigt werden.
Es wurde daher bei der Herstellung der Probekörper nach DIN 51730 vorgegangen, mit ***angefeuchteter Asche***, und ***1,5N/mm^2 Pressdruck***.

Für die Auswertung wurde die DIN 51730 um den ***Sinterbeginn*** erweitert, da dieser bei den „charakteristischen Temperaturpunkten“ nach DIN nicht definiert wird. Der Sinterbeginn scheint aber für das Agglomerationsverhalten von großer Bedeutung, und wurde mit Erreichen von 95% der Ausgangshöhe definiert.

Für die Versuchsreihe kam Fichten-, Gras- und Strohasche zum Einsatz, als Bettmaterial Quarzsand. Bei Strohasche wurde noch der Einfluss der Bettmaterialien Olivin und Korund untersucht. Stichprobenartig wurde noch eine zweite Veraschungsart (spontane Verbrennung bei 850°C unter Flammenbildung), der Vergleich zu reduzierender Atmosphäre (mit CO_2), und der Einfluss des Additivs Dolomit, untersucht.
Die Auswertung der Schmelzversuche brachte folgende Ergebnisse:

- Bestätigung des Erweichungsverhaltens von Fichten-, Gras- und Strohasche
- Zugabe von Bettmaterial erhöht die charakteristischen Temperaturpunkte bei Gras- und Strohasche
- Klar erkennbare eutektische Ausbildung bei Fichtenasche mit Quarz
- Alternative Bettmaterialien ergeben keine Änderungen des Sinterbeginns bei Strohasche
- Reduzierende Atmosphäre bewirkt Sinterbeginn-Erhöhung bei Fichtenasche, Erniedrigung der Sinterbeginn-Temperatur bei Gras- und Strohasche
- Veraschung bei 850°C erhöht den Sinterbeginn

- Additiv Dolomit hat nicht immer die erwünschte Wirkung, bei 10% Dolomitzugabe erniedrigt sich der Sinterbeginn bei Gras- und Strohasche sogar. Dies widerspricht bei ersten Überlegungen der einfachen Abschätzung, wonach bei Zugabe von Dolomit (= $CaCO3 \cdot MgCO3$), d.h. bei Erhöhung des Erdalkaligehalts der Sinterbeginn steigen sollte. Die Ergebnisse weisen somit auf Eutektika hin.

Eine weitere Möglichkeit der Untersuchung würde die „künstliche“ Herstellung von Asche darstellen. Damit könnte sehr gezielt der Einfluss bestimmter Elemente nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ beurteilt werden.

Die Schmelzversuche im Erhitzungsmikroskop erlauben zwar Aussagen im Vergleich unterschiedlicher Aschen, sind aber doch Laborversuche, und können die komplexen Abläufe und Zusammenhänge in einer Feuerung nicht wiedergeben.

4.8 Verbrennungsversuche zum Agglomerationsverhalten

4.8.1 Versuchsaufbau, Messverfahren und Parametervariationen

Neben den Ascheschmelzversuchen mit dem Schmelzmikroskop wurden Verbrennungsversuche zum Agglomerationsverhalten durchgeführt. Die verwendeten Materialien (Brennstoff, Bettmaterial, Additiv) der Verbrennungsversuche zum Agglomerationsverhalten orientieren sich an den Laborversuchen mit dem Schmelzmikroskop (Kap. 4.6). Für die Bestimmung des Agglomerationsverhaltens im Bett der Verbrennungsanlage wurde eine Wärmerohreinheit zur Tauchheizflächensimulation konstruiert. Diese Sonde enthält Thermoöl als Arbeitsfluid. Dadurch stellen sich bei waagrechter Installation etwa 250°C Rohrinnenwandtemperatur im aschebeladenen Wirbelbett ein. Geeignete Vorversuche bestätigten die Eignung des Systems (siehe Abb. 4.29). Die für Tauchheizflächen typische Wandtemperatur von 250 - 270°C konnte über die gesamte Versuchsdauer gut konstant gehalten werden.

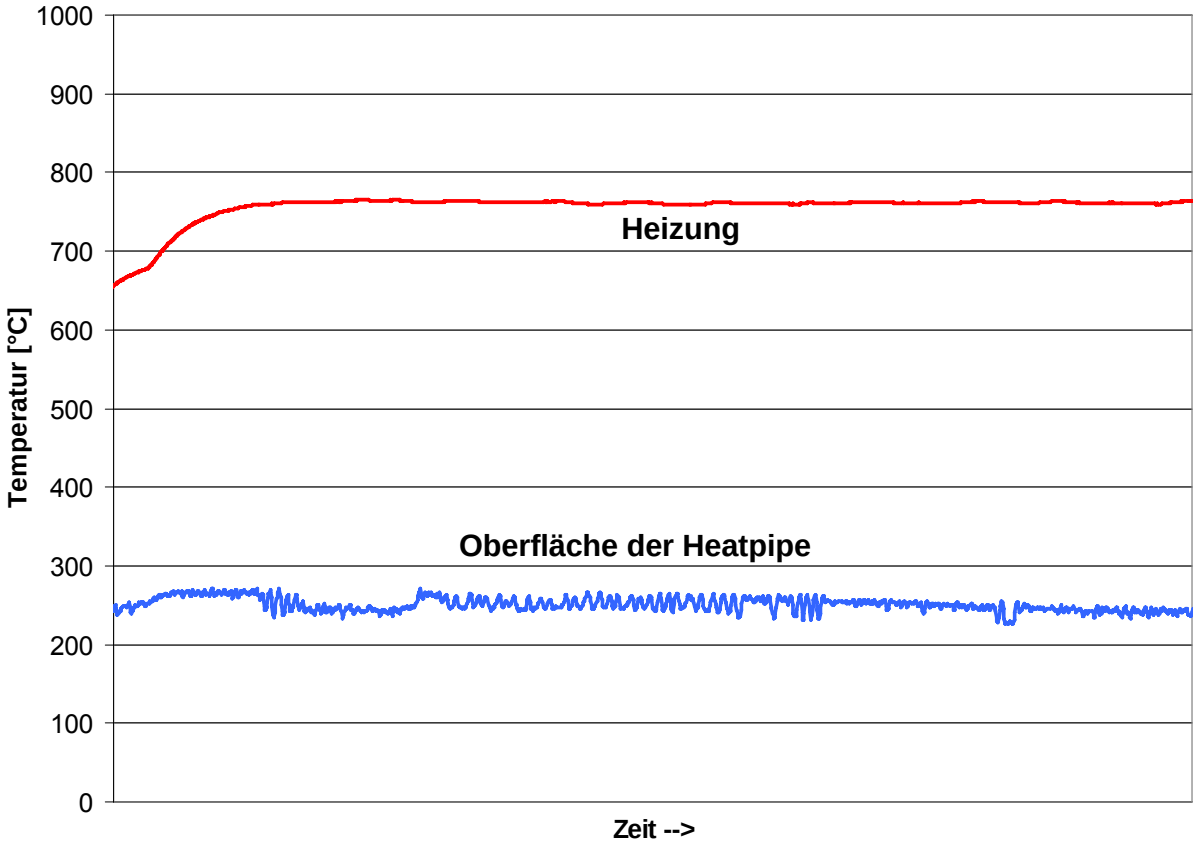

Abb. 4.29: Temperaturverlauf auf der Oberfläche des Thermoölsystems

Versuchsablauf

Es wurde bei Bettemperaturen von 800°C, 850°C und 900°C solange Brennstoff gefördert, bis eine definierte Brennstoffmasse erreicht wurde oder sich die charakterisierenden Fluidisierungseigenschaften der Wirbelschicht merklich änderten. Bei Versuchen mit 850°C wurde das Bettmaterial variiert und ein Additiv zur Verringerung der Agglomerationsneigung zugegeben. Dadurch kann bestimmt werden, bei welchen Parametern im Bett mit dem Beginn betriebsstörender Agglomeration gerechnet werden muss. Zusätzlich wurde der Korndurchmesser des Bettmaterials variiert und durch eine geeignete Konstruktion der Tauchheizfläche parallel eine heiße (Betttemperatur) und eine kalte (Tauchheizflächentemperatur) strömungsarme Zone im Wirbelbett erzeugt (siehe Abb. 4.31).
Für die Durchführung der Verbrennungsversuche zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens wurde die Wirbelschicht-Verbrennungsanlage (Kap. 5.3.2) der Hochtemperatur-Korrosionsversuche verwendet. Abb. 4.30 zeigt den Aufbau schematisch. Das Thermoölsystem wurde atmosphärisch betrieben. Durch die konstante Verdampfungstemperatur des Thermoöls in der Wirbelschicht konnte die Oberflächentemperatur gut eingestellt und konstant gehalten werden (siehe Abb. 4.32).

Der Problembrennstoff Stroh wurde mit unterschiedlichen Bettmaterialien oder Zusätzen solange in der Versuchsbrennkammer verbrannt, bis die Durchmischung der Wirbelschicht aufgrund von Agglomeraten nicht mehr gegeben war. Die so erhaltenen Bettmaterialien wurden zusätzlich chemisch analysiert. Es wurde versucht, eine Bestimmung des Aschegehaltes von Bettmaterial zu finden.

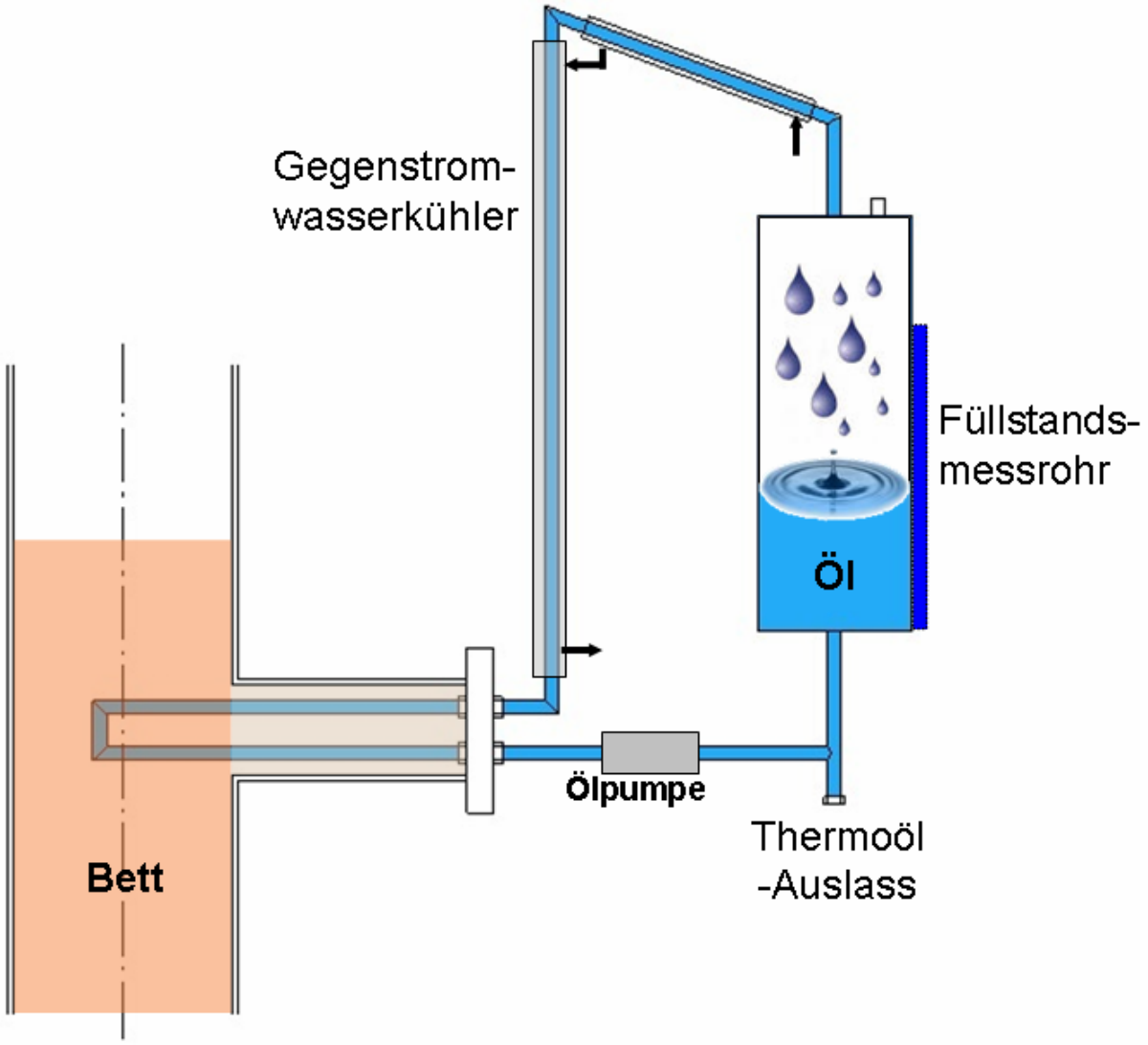

Abb. 4.30: Schema des Versuchsaufbaus der Verbrennungsanlage für die Agglomerationsversuche

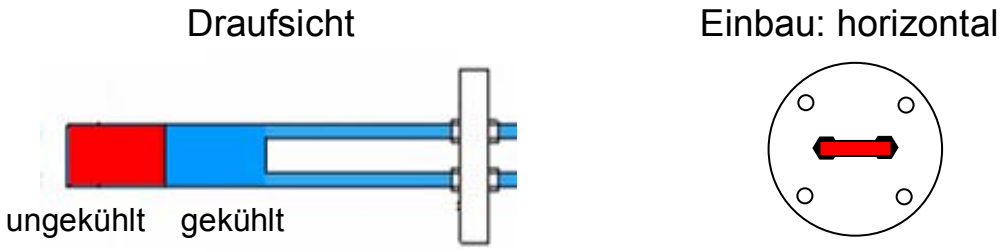

Abb. 4.31: Tauchheizfläche zur Erzeugung von strömungsarmen Zonen mit ungekühlten und gekühlten Bereichen

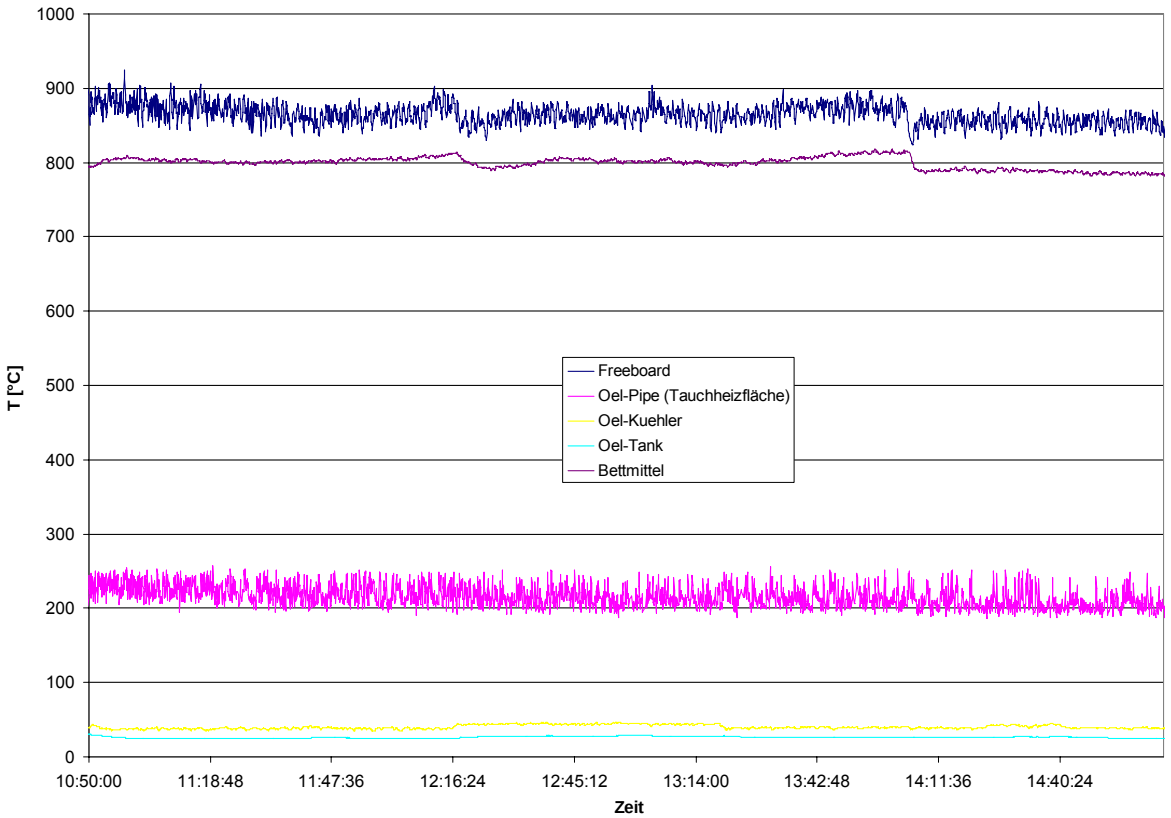

Abb. 4.32: Beispiel für Temperaturverläufe während eines Verbrennungsversuchs mit Tauchheizfläche

4.8.2 Ergebnisse der Verbrennungsversuche

Die Agglomerationsversuche in der Wirbelschichtversuchsanlage zeigten, dass sich nur relativ wenige Agglomerate an den gekühlten Tauchheizflächen bildeten. Dagegen bildeten sich verstärkt Agglomerate im Wirbelschicht-Bett, die im Versuchsverlauf die Fluidisierung zum Erliegen brachten.

Die Versuchsreihen zur Agglomeration ergaben folgende qualitativen Informationen:

Agglomerationen entstehen nur beim Abkühlen des Reaktors oder an kalten Flächen während des Betriebs. Agglomerate an kalten Flächen im Bettbereich werden aufgrund der Fluidisierungsbewegung zerstört oder verkleinert, außer sie befinden oder sammeln sich an permanent strömungsarmen Zonen. Die Tauchheizflächen wurden in der Versuchsanlage nur durch Erosion oder Korrosion angegriffen, nicht jedoch von Agglomeraten verklebt. Zumindest bildeten sich keine Agglomerate während der max. eintägigen Versuche. Es fanden sich keine Anbackungen an den horizontalen Heizflächen, dennoch entstanden aufgrund der kalten Wärmeübertrager Agglomerate, die jedoch von den Tauchheizflächen weggerissen wurden und sich im Bett verteilen (man erkennt dies an den Rohr-Profilen einiger Agglomerate). Da schon bei der Verwendung des „Problembrennstoffs“ Stroh teilweise sehr geringe Mengen an Verklebungen an den gekühlten Tauchheizflächen erzeugt wurden, ist auf eine Verwendung von weniger problematischen Brennstoffen verzichtet worden.

Abb. 4.33 zeigt das typische Ende eines Agglomerationsversuches, bei dem trotz gleichbleibender Massenströme (Primärluft, Brennstoff) der charakteristische Druckverlauf der Wirbelschicht abflacht, die Temperaturverteilung im Bettbereich auseinander läuft und somit eine Betriebsstörung verursacht wird, die zum Stillstand des Systems führt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich kleine Verklebungen des Bettmaterials bilden (siehe Abb. 4.40), welche den mittleren Korndurchmesser des Bettmaterials vergrößern. In der Folge sinkt die Fluidisierung und damit auch die Durchmischung. Wird der Brennstoff nun nicht mehr genügend untergemischt, so kühlt das Bett von unten (kalte Primärluft) aus. Erschwerend kommt noch hinzu, dass die kältere Luft weniger viskos ist und damit noch schlechter fluidisiert.

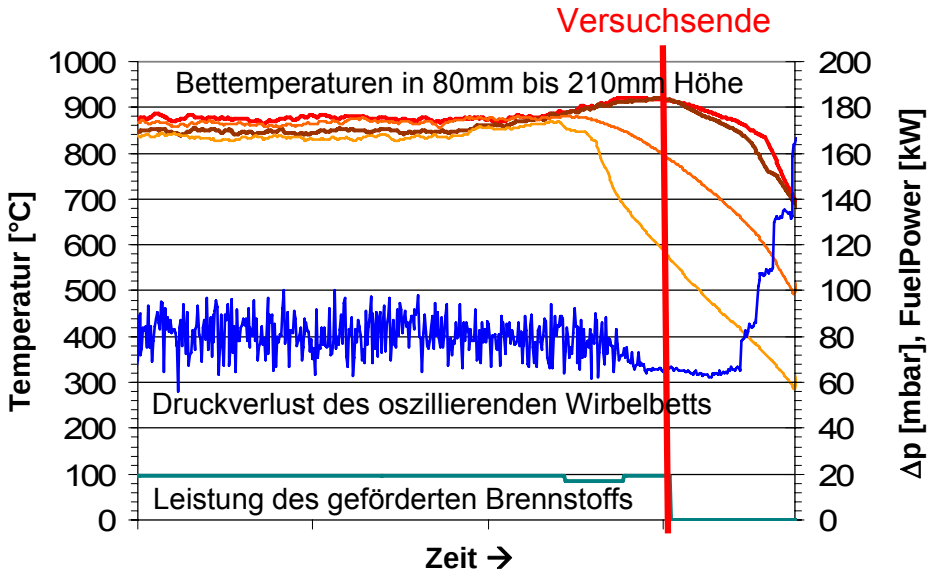

Abb. 4.33: Typisches Ende eines Verbrennungsversuchs zur Agglomeration

Um die bei oben beschriebenen Sonden-Parametern, sowie den Bettmaterialien und Zusätzen erhaltenen Agglomerationen im Inertmatrial bewerten zu können, ist eine geeignete Beurteilungsmatrix entwickelt worden. Folgende Werte sollten ermittelt werden:

- verbrauchte Brennstoffmasse und somit Massenanteil der absolut aufgegebenen Asche am Bettmaterial
- Masse der Agglomerate >1,5mm
- Färbung der Agglomerate
- chemische Bettmaterialeigenschaften einer wässrigen Lösung 50% (Kalium-, Calcium- und Silikatkonzentration, pH-Wert)

Am anfälligsten für Agglomeration ist das System Stroh/Quarz. Unabhängig vom Korndurchmesser des Bettmaterials ist bei 2,5-3% Ascheanteil pro Inertmaterialmasse die Belastungsgrenze des Wirbelbettes erreicht, vorausgesetzt die Betttemperatur beträgt 850°C oder höher. Es zeigte sich, dass ein wesentlicher Parameter für das Auftreten der Agglomeration die Aschemenge war, die im Laufe des Versuchs in die Wirbelschicht eingebracht wurde. Es werden hier nicht die Fraktionen Bettasche, Zyklonasche und Feinstaub unterschieden, sondern die absolut aufgegebene Asche angegeben. Bei 800°C konnte in diesem System bei einem Ascheanteil von 2-3% gerade noch ein stabiler Betrieb realisiert werden. Gibt man nun zu dem System Stroh/Quarz das Additiv Dolomit, erhöht sich die Belastungsgrenze auf etwa 6% Ascheanteil. Dieser Wert kann durch die Menge an Additiv geringfügig verändert werden, hier wurde 2,75% Additiv zum Brennstoff gegeben, was einem Additiv-Asche-Verhältnis von 1:2 entspricht. Eine weitere Erhöhung der Betriebszeit wird durch das Verwenden von Olivin als Bettmaterial erreicht. Das System Stroh/Olivin erzeugt einen Betriebsstillstand nicht unter 8% Aschebelastung. Den Temperaturverläufen ist jedoch mit einer Wahrscheinlichkeit von >90% eine Belastungsgrenze von 10-12% zu entnehmen. In Abb. 4.34 sind die Belastungsgrenzen graphisch dargestellt. Quarz mit 1mm mittlerem Korndurchmesser ist dunkelblau und Quarz mit 0,25mm mittlerem Korndurchmesser hellblau dargestellt. Der mittlere Korndurchmesser von Olivin betrug 1mm.

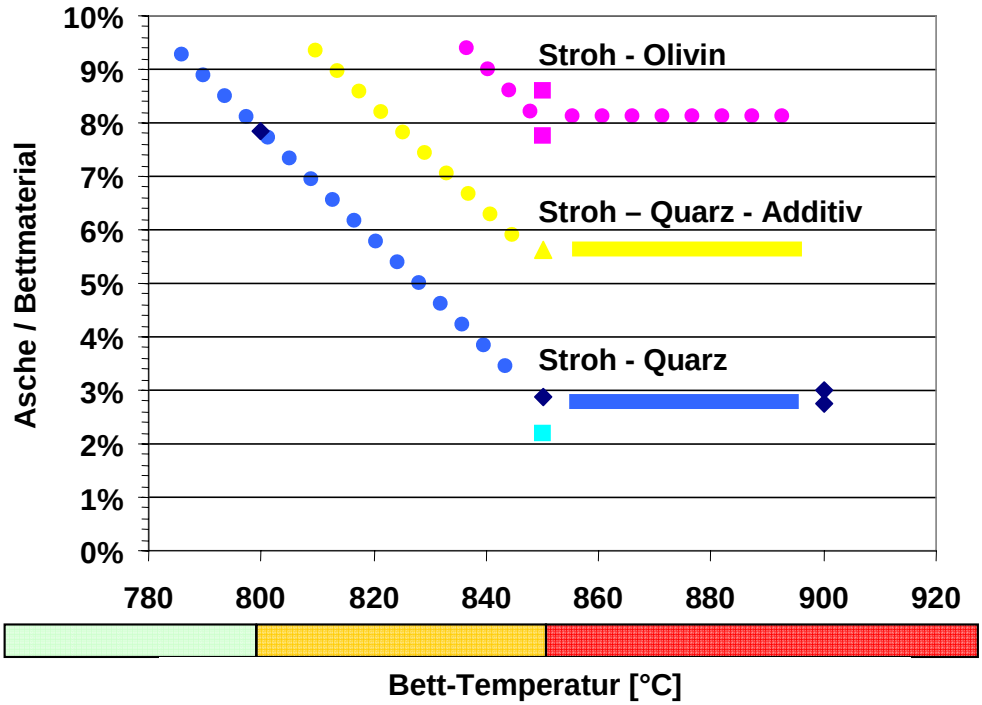

Abb. 4.34: Belastungsgrenzen der einzelnen Brennstoff/Additiv/Bettmaterial-Systeme

4.8.3 Analytische Methoden zur Bestimmung der Aschebeladung des Wirbelbetts

Es wurde nun versucht, eine geeignete Methode zur Bestimmung der Aschebelastung eines Wirbelbettes zu finden, um die Annäherung an einen kritischen Betriebspunkt durch Entnehmen von Bettmaterial ermessen zu können. Das frühzeitige Erkennen eines kritischen Bereiches würde eine einigermaßen sichere Mitverbrennung von Problembrennstoffen ermöglichen. Dazu wurden relevante Problembestandteile der Brennstoffaschen und weitere chemische Eigenschaften des Inertmaterials bei verschiedenen Betriebspunkten analysiert. Die resultierende Methode soll vom Betriebspersonal schnell und einfach durchgeführt werden können.

Zuerst wurde die Eignung verschiedener chemischer Fertigtests der Firma Merck/VWR geprüft und die geeignetste Probenaufbereitung erarbeitet. Eine typische Probe (Bettmaterial des Systems Stroh/Quarz bei 850°C nach dem Betriebsstillstand) wurde in verschiedenen Konzentrationen gelöst und die überstehende Lösung auf die Substanzen Kalium, Calcium und Silikat analysiert. Abb. 4.35 zeigt die dabei festgestellte mittlere Abhängigkeit, die zu höheren Probenkonzentrationen hin minimal steigt.

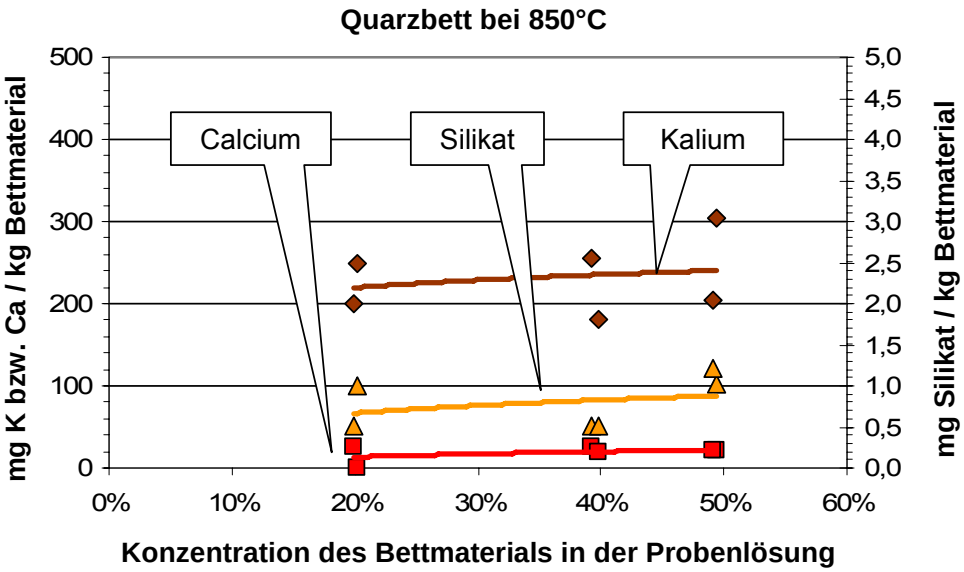

Abb. 4.35: Analysenwerte bei unterschiedlichen Bettmaterialkonzentrationen in der Probenlösung am Beispiel Quarzbett bei Verbrennung mit 850°C

Auch die Abhängigkeit der Analysenwerte vom pH-Wert der Probenlösung anhand einer typischen Probe (Bettmaterial des Systems Stroh/Quarz bei 800°C bei 8% Ascheeintrag in das Verbrennungssystem) wurde ermittelt (siehe Abb. 4.36). Hier wurde jedoch kein einheitlicher Trend erkannt.

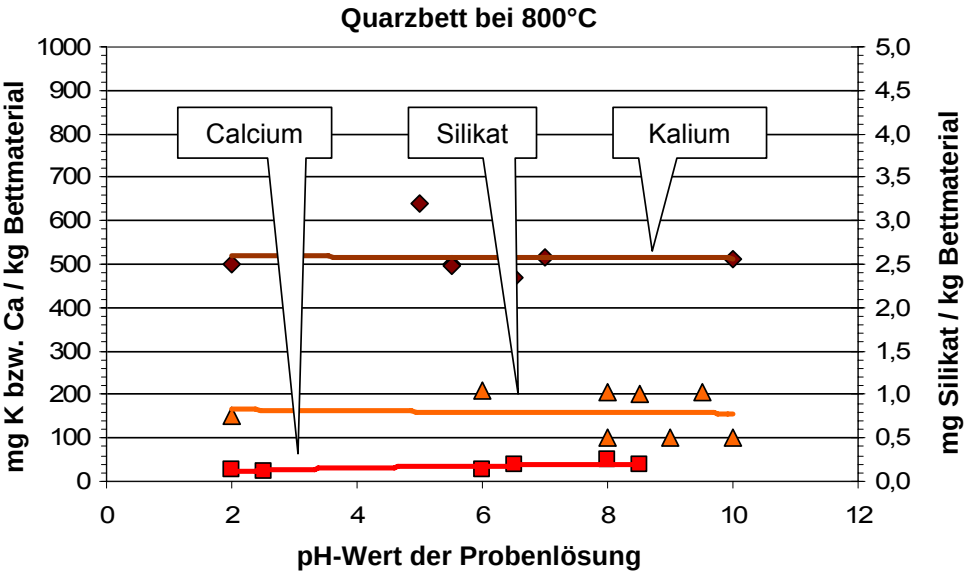

Abb. 4.36: Analysenwerte bei unterschiedlichen pH-Werten der Probenlösung am Beispiel Quarzbett bei Verbrennung mit 800°C

Die Erhitzung der Probenlösung, um schwerer lösliche Bestandteile zu erfassen, ergab keine Änderung der Messwerte. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde folgende Vorgehensweise für die Analyse von Bettmaterialproben festgelegt:

- Herstellen einer 50%igen wässrigen Lösung eines repräsentativen Teils der jeweiligen Probensubstanz mit deionisiertem Wasser
- keine Veränderung des sich dabei ergebenden pH-Wertes
- Filtrieren der überstehenden Lösung
- Bestimmung des pH-Wertes
- Bestimmung der Konzentrationen von Kalium, Calcium und Silicat mittels Schnelltests

Mit dieser Vorgehensweise wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Alkaliverbindungen nimmt die Kalium-Konzentration im Bettmaterial mit steigender Verbrennungstemperatur unabhängig von der Menge an zugeführter Asche stark ab, was in Abb. 4.37 gut zu erkennen ist.

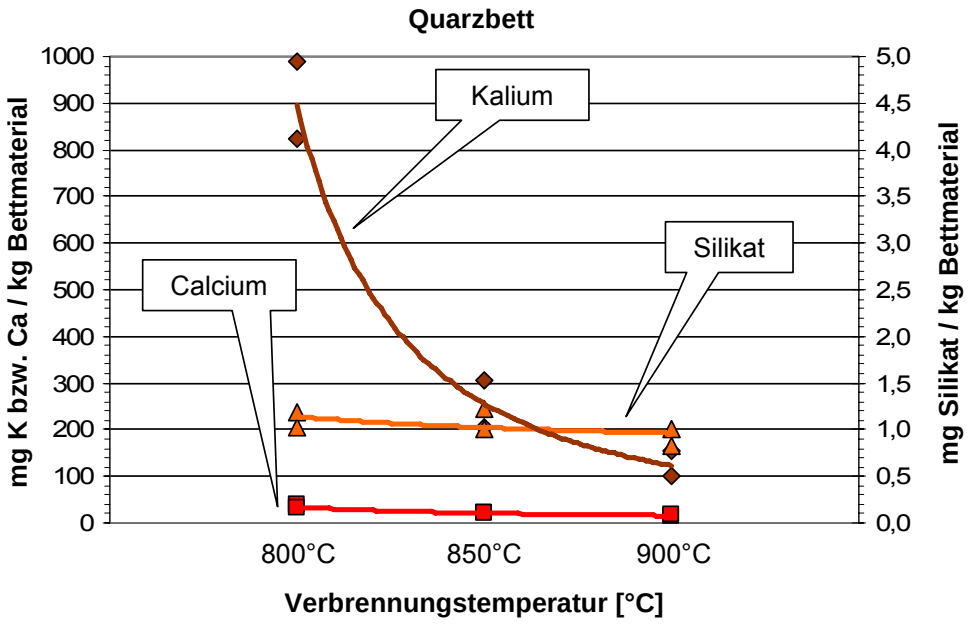

Abb. 4.37: Analysenwerte von Bettmaterialproben der Quarz-Versuche in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur

Betrachtet man jedoch die Konzentrationen der ausgewählten Substanzen in Abhängigkeit von der Aschebelastung des Bettes bei gleichbleibender Temperatur (hier 850°C, weil bei dieser Temperatur alle Variationen durchgeführt wurden), so ist kein Trend erkennbar (siehe Abb. 4.38).

Alle Werte wurden jeweils doppelt bestimmt. Der leichte Konzentrationsanstieg mit Annäherung an einen Gleichgewichtszustand von Brennstoffeintrag und Ascheaustrag liegt in einem Bereich, der teilweise kleiner als die Abweichung der Doppelbestimmungswerte untereinander ist. Das chemische Analysieren anderer Brennstoffinhaltsstoffe im Bettmaterial (zur Bestimmung des Ascheanteils im Bett) wäre jedoch entweder erheblich aufwendiger oder weniger repräsentativ.

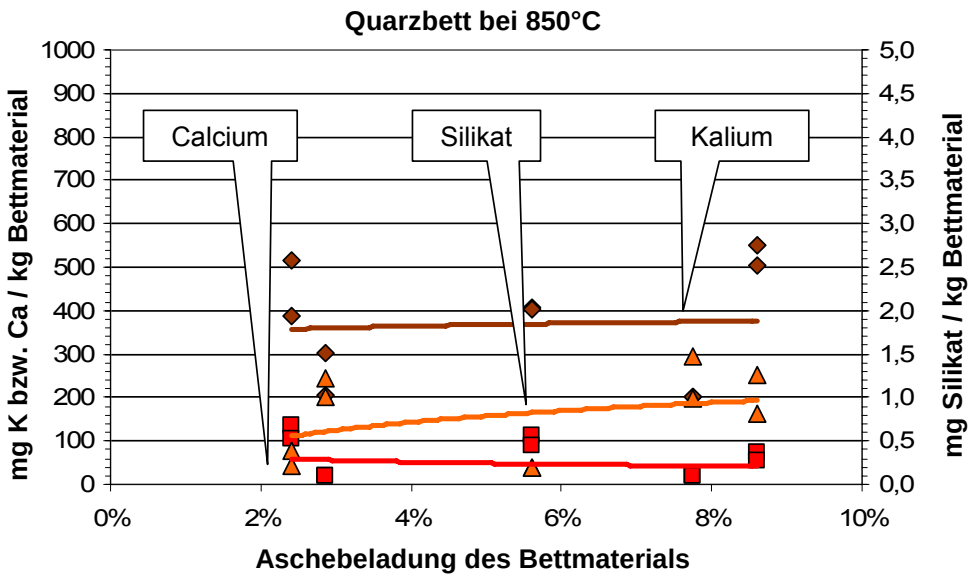

Abb. 4.38: Analysenwerte von Proben der 850°C-Versuche in Abhängigkeit von der Aschebelastung des Bettes

Die in Abb. 4.39 dargestellte Abhängigkeit des pH-Wertes von der Aschebelastung des Bettes zeigt zwar erwartungsgemäß einen asymptotischen Verlauf zu hohen alkalischen Werten hin, der auf die basische Reaktion von diesen Oxiden in Wasser zurückzuführen ist, die Abweichungen sind jedoch zu groß, um reproduzierbare Aussagen treffen zu können. Auch diese Messung würde also nicht zu befriedigenden Aussagen hinsichtlich des Ascheanteils im Bettmaterial führen.

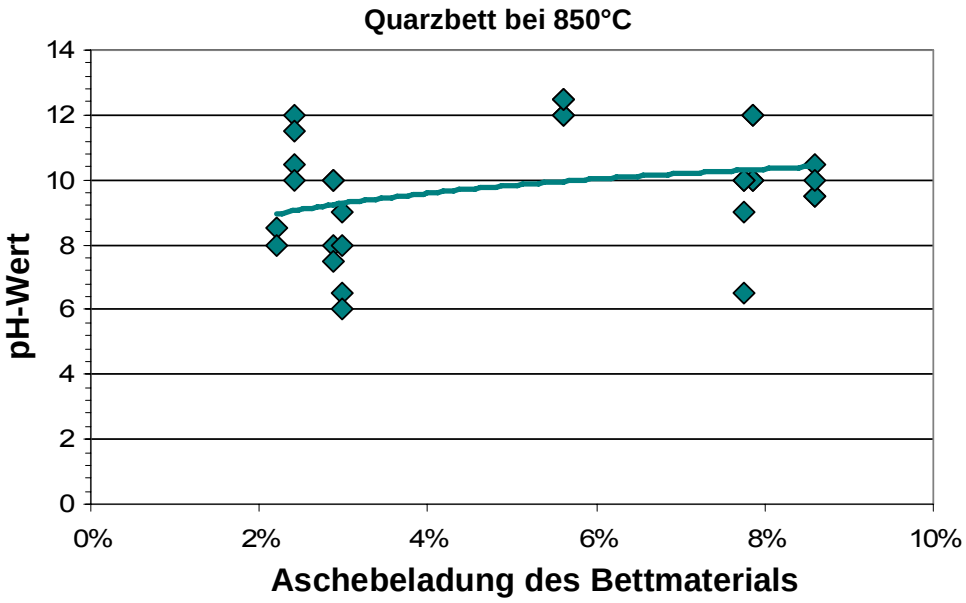

Abb. 4.39: pH-Werte der Proben in Abhängigkeit von der Aschebelastung des Bettes

4.8.4 Visuelle Beurteilung der Agglomerate

Abb. 4.40: Ausgesiebte Agglomerate (> 1,5 mm) aus der Wirbelschicht mit Quarz (links) und Olivin (rechts) als Bettmaterial. Versuche bei 850°C.

Das Aussehen der Agglomerate wird stark vom jeweiligen Bettmaterial geprägt. Die Farbe der Agglomerate entspricht weitgehend der des Bettmaterials. Es gab zwei vorherrschende

Größen von Verklebungen. Die kleineren, welche den mittleren Korndurchmesser des Bettmaterials verändern und somit zu Betriebsstörungen führen, und große, welche aber nur vereinzelt auftreten und meist das Rohrprofil des Wärmeübertragers aufweisen. In Abb. 4.40 sind Agglomerate aus verschiedenen Bettmaterialien (mittlerer Partikeldurchmesser der ursprünglichen Bettmaterialien 1mm) wiedergegeben.

4.8.5 Zusammenfassung der Verbrennungsversuche

Wie aufgrund der Aschecharakterisierung (Kap. 4.7) erwartet, wirkt sich die niedrige Ascheerweichungstemperatur von Strohasche in Mischungen mit verschiedenen Bettmaterialien und Additiven unterschiedlich aus. Die Zugabe von Additiv erhöht die Problembrennstoffverträglichkeit von Quarz als Bettmaterial. Olivin als Bettmaterial lässt ebenfalls höhere Problembrennstoffbelastungen zu als Quarz. Alle Maßnahmen zur Verbesserung der thermischen Verwertung von Brennstoffen mit niedrig schmelzenden Aschen können jedoch Betriebsstörungen nicht verhindern, sondern nur verzögern. Eine geeignete Methode zur Überprüfung des jeweiligen Betriebszustandes (momentane Aschebelastung) des Wirbelbettes wäre also wünschenswert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden v.a. chemische Parameter zur Aschegehaltsbestimmung entwickelt und getestet, konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse liefern.
Dennoch konnten in diesem Zusammenhang einige verfahrenstechnische Zustände von Konzentrationen der Brennstoffinhaltsstoffe nachgewiesen werden, welche bei Untersuchungen anderer Prozessschritte nützlich sind. Hierzu gehört z.B. die sinkende Kaliumkonzentration im Bettbereich bei höheren Verbrennungstemperaturen, welche bei der Hochtemperatur-Chlorkorrosion eine große Rolle spielt.

4.9 Schlussfolgerungen zur Agglomeration

Bevor das thermische Ascheverhalten von Biobrennstoffen untersucht werden konnte, war die Entwicklung eines Verfahrens notwendig, das vorhandene Standards als Basis benutze und diese mittels einzelner Versuchsreihen Schritt für Schritt auf die Verwendung von Biobrennstoffen anpasste.
Zur Untersuchung des Agglomerationsverhaltens wurden dann detaillierte Ascheschmelzversuche durchgeführt. Als Brennstoffe wurden hierzu Fichte, Gras und Stroh herangezogen. Als zu untersuchender Parameter wurde insbesondere der Sinterbeginn betrachtet.
Die Variation des Sinterbeginns mit zunehmendem Anteil von Quarz als Bettmaterial konnte für die Fichtenasche ein deutliches Eutektikum im kritischen Bereich unter 1000°C ermitteln. Für Stroh steigt der Sinterbeginn von 750°C (0% Quarz) langsam auf 1000°C (70% Quarz).
Die Zugabe von Additiv (hier Dolomit) zeigt nicht immer die erwünschte Wirkung einer Erhöhung des Sinterbeginns. Eine nur 10%-ige Zugabe wirkte bei Gras und Stroh sogar

erniedrigend auf den Sinterbeginn. Auch die Auswirkungen einer reduzierenden Atmosphäre auf das Ascheschmelzverhalten folgten keinem eindeutigen Trend.
Weitere Ergebnisse betreffen die Verwendung von Olivin und Korund als Inertmaterialien, welche unter Laborbedingungen keine Vorteile gegenüber Quarz hatten.
Ergänzend zu den Veraschungsversuchen wurden Agglomerationsversuche im Wirbelbett durchgeführt.
Nach den hierbei ermittelten Ergebnissen entstehen Verklebungen in größerem Umfang erst ab einer bestimmten Betttemperatur. Um Betriebsstörungen zu verursachen, muss jedoch auch eine bestimmte Menge an Brennstoffasche vorhanden sein. Reaktionstemperaturen unter 800°C verursachen keine Betriebsstörungen bzw. erst nach der Zufuhr von erheblichen Mengen Problembrennstoff, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifiziert wurde. Der Bereich zwischen 800°C und 850°C sollte in weiteren Versuchen noch genauer untersucht werden, ist jedoch beim Betrieb mit Problembrennstoffen kritisch zu beobachten. Reaktionstemperaturen über 850°C verursachen auf jeden Fall Betriebsstörungen, welche auch durch Zusatz von Additiven und/oder geeigneter Bettmaterialwahl nur verzögert, nicht aber verhindert werden können.
Die Bestimmung des Ascheanteils im Bettmaterial wäre geeignet Betriebsstörungen zu verhindern, bereitet aber noch Schwierigkeiten. Die Konzentration einzelner Elemente im Bettmaterial ist jedoch stärker von der Betriebstemperatur als von der eingetragenen Aschemenge abhängig. Auch der pH-Wert des Bettmaterials ist für diese Erkennung nicht geeignet.
Erwähnt sei hier noch die Tatsache, dass auch bei Reaktortemperaturen weit unter den jeweiligen Schmelz- oder sogar Sintertemperaturen, Agglomerate entstehen können. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein noch unverbranntes Brennstoffteilchen jeder Größe an seiner Oberfläche Temperaturen verursachen kann, die zwischen der gemittelten Betttemperatur und der adiabaten Verbrennungstemperatur liegen. Schon wenige cm entfernt relativiert sich diese Temperatur, aber die angrenzenden Bettmaterialpartikel werden durch diese lokale Übertemperatur mit geschmolzenen Aschepartikeln gecoatet und/oder verkleben miteinander.

5 Untersuchungen zur Hochtemperatur-Chlorkorrosion

Da die Chlorkorrosion wesentlich von der Zusammensetzung der Brennstoffe und den Reaktionsbedingungen am Ort der Korrosion abhängt, wurden die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten in 2 Bereiche unterteilt:

- Entwicklung einer Heatpipe-Korrosionssonde und
- Messungen mit diesem neuen System.

5.1 Entwicklung der Heatpipe-Korrosionssonde

Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der Korrosionsrate in Abhängigkeit von Brennstoffzusammensetzung und Verbrennungsbedingungen. Dazu wurden speziell gefertigte Heatpipes definiert mit Eisen beschichtet. Die Änderung der Schichtdicke („Abtragsrate“) ist ein Maß für den Korrosionsfortschritt.
Im Einzelnen wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- Festlegung der Anforderungen an die Heatpipe und ihre Kühlung
- Auswahl und Vergabe der Heatpipe-Fertigung
- Auslegung und Konstruktion des Sondenkastens und der Kühlung für die Heatpipes
- Ermittlung eines geeigneten Beschichtungsverfahrens
- Ermittlung eines geeigneten Schichtdicken-Messverfahrens

5.1.1 Festlegung der Anforderungen an die Heatpipe und ihre Kühlung

Um typische Bedingungen an Überhitzerheizflächen zu simulieren, wurde als Temperaturbereich für die Heatpipe-Oberflächentemperaturen 400-600°C gewählt. Die Rauchgastemperatur sollte über 800°C betragen. Die Länge der Heatpipes wurde mit 270mm bewusst klein gehalten, um die unter Kap. 5.1.7 beschriebene Schichtdickenmessung problemlos durchführen zu können. Aus den gewählten Oberflächendimensionen für den Rauchgas-beaufschlagten, beheizten Teil der Heatpipes (ca. 80mm) ergibt sich eine maximale Wärmeübertragungsleistung von bis zu 80W pro Heatpipe.

5.1.2 Auswahl und Vergabe der Heatpipe-Fertigung

In dem ausgewählten Temperaturbereich stellt Cäsium ein geeignetes Wärmeträgermittel für Heatpipes dar [16]. Aufgrund der günstig wählbaren Einbauposition mit Verdampfer unten und Kondensator oben ergeben sich keine besonderen Anforderungen an die Kapillarstruktur.

Als Wandmaterial kommen hochlegierte korrosionsfeste Stähle in Frage. Die Heatpipe-Fertigung wurde an das Institut für Kernenergetik und Energiesysteme der Universität Stuttgart gegeben. Aufgrund günstiger Verfügbarkeit wurde Inconel 600 als Wandmaterial gewählt.

5.1.3 Auslegung und Konstruktion des Sondenkastens und der Kühlung für die Heatpipes

Die Einstellung der Oberflächentemperatur der Heatpipes geschieht über die Variation der Kühlleistung. Aufgrund der hohen Temperaturen wurde eine Luftkühlung gewählt, welche entsprechend der berechneten Wärmeübertragungsleistung maximal 80W pro Heatpipe abzuführen hat. Die Heatpipes werden mit Druckluft gekühlt. Die Temperaturstabilisierung geschieht über Regelkreise mit Temperaturfühlern in koaxialen Tauchhülsen der Heatpipes und motorgesteuerten Druckluftventilen für die Kühlung der Heatpipes.
Um Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen gleichzeitig durchführen zu können, wurde ein Sondenkasten für drei separat gekühlte Heatpipes konstruiert. Er ermöglicht eine gleichmäßige Anströmung der Heatpipe-Sonden mit dem Rauchgas, das bei der Verbrennung der Modellbrennstoffe entsteht. Die Position der Heatpipe-Sonden im Rauchgaskanal wird in Abb. 5.1 deutlich.

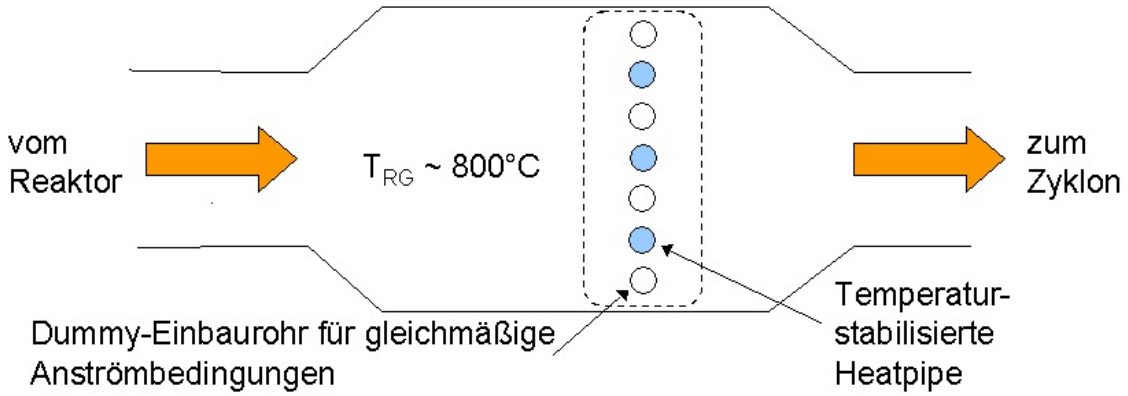

Abb. 5.1: Rauchgaskanal mit drei Heatpipes für drei unterschiedliche Oberflächentemperaturen (Blick von oben)

5.1.4 Ermittlung eines geeigneten Beschichtungsverfahrens

Verschiedene Beschichtungsverfahren wurden auf ihre Anwendbarkeit für die Korrosionssonden geprüft. Schließlich wurde festgelegt, auf die Heatpipes eine galvanische Reineisenschicht aufzubringen. Wichtigstes Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der Abhängigkeit der Hochtemperatur-Chlorkorrosion vom

- Chlorgehalt der Bio-Brennstoffe, der
- Oberflächentemperatur der Wärmeübertrager und dem
- Schwefel-Chlor-Verhältnis der Bio-Brennstoffe.

Es ist also nicht erforderlich, eine absolute Abtragsrate in z.B. mm/Jahr für reale hochlegierte Werkstoffe zu erhalten. Vielmehr soll aufgezeigt werden, in welchen Parameterbereichen die Korrosionsrate steigt oder sinkt. Die Übertragbarkeit der Reineisen-Abtragung auf Sonderstähle ist jedoch prinzipiell gegeben, da auch dort Eisen als „aktives“ Element aus den chemischen Gleichungen hervorgeht:

$2\ HCl + Fe \rightarrow FeCl_2 + H_2$
$3\ Cl_2 + 2\ Fe \rightarrow 2\ FeCl_3$

Da die Messdauer so gering wie möglich gehalten werden soll, war es also nötig, ein nicht korrosionsbeständiges Material zu wählen, das sich zudem noch im geeigneten Maße auftragen lässt. Außerdem musste für die aktive Schicht eine Detektionsmethode (Schichtdickenmessung vorher und nachher) gefunden werden, welche sowohl technisch als auch im zeitlich vorgegebenen Rahmen durchführbar ist. Ein reines Material, wie nicht legiertes Eisen, lässt sich leichter als Schicht aufbringen als definierte Stahllegierungen. Als Beschichtungsmethode standen vor allem zwei Verfahren zur Auswahl:

- Galvanik und
- Aufdampfen (Plasmaspritzen)

Die Entscheidung fiel aufgrund der höheren Verfügbarkeit, der geringeren Kosten und der Ergebnisse zahlreicher Versuchsreihen (siehe Kap. 5.1.5) mit unterschiedlichen Chemikalien, Zusätzen, Temperaturen, pH-Werten und Stromdichten [10], [47], [62] auf die galvanische Beschichtung. Abb. 5.2 zeigt eine beschichtete Heatpipe vor dem Verbrennungsversuch.

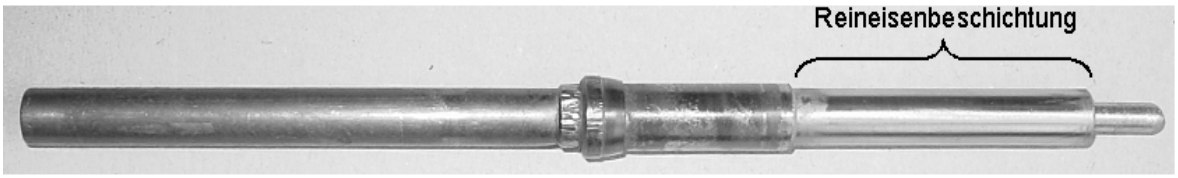

Abb. 5.2: Reineisenbeschichtete Heatpipe

Alternativ zu der gewählten Galvanik-Beschichtungsmethode wurde die Eignung von Kupfer- bzw. Kesselstahl-Halbschalen geprüft, die auf die Heatpipe-Oberfläche geklemmt wurden. Diese Variante wurde jedoch nach entsprechenden Vorversuchen wegen der ungleichen Temperaturverteilung zurückgestellt.

5.1.5 Galvanisch hergestellte Eisenüberzüge

Elektrolytisch abgeschiedene Eisenüberzüge haben eine mausgraue Farbe und zeichnen sich durch hohe Reinheit aus. Aus chloridhaltigen Elektrolyten kann Eisen galvanisch mit einem Gehalt von 99,996% Fe abgeschieden werden [47]. Eisenüberzüge können mit ausgezeichneter Haftfestigkeit auf Stahl, Gusseisen, Kupfer und seinen Legierungen, Nickel und seinen Legierungen und auf allen seltenen Legierungen abgeschieden werden [10]. Eisen ist nicht korrosionsbeständig, daher sind Eisenüberzüge zum Korrosionsschutz und zu dekorativen Zwecken nicht geeignet.
Die mechanischen Eigenschaften hängen von der Art des Elektrolyten und den Abscheidebedingungen ab. Beim galvanischen Abscheiden von Eisen entsteht viel Wasserstoff, so dass die Überzüge sehr hart und spröde sind. Ein hoher Abscheidewirkungsgrad geht mit einer geringeren Wasserstoffentwicklung (kathodische Reduktion von Stoffen die nicht zur galvanischen Schicht beitragen) einher. Es haben sich daher nur Verfahren bewährt, die mit einem hohen Wirkungsgrad arbeiten und daher wenig Wasserstoff abscheiden. Die geringste Härte erreichen Überzüge aus heißen, chloridhaltigen Elektrolyten, die höchste Härte solche aus ammoniumsulfathaltigen Elektrolyten, welche bei nur wenig erhöhter Temperatur betrieben werden. Elektrolyten anderer Zusammensetzung haben nur sehr geringe Bedeutung erlangt [47].

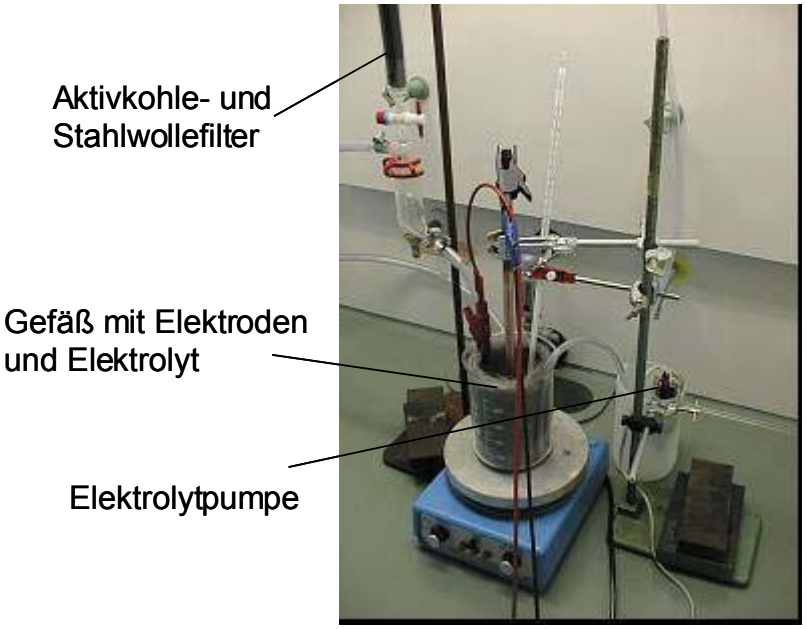

Abb. 5.3: Versuchsaufbau zur Reineisengalvanik

Zwischen der Eisenkonzentration im Elektrolyten, dem pH-Wert, der Temperatur und der Stromdichte besteht ein bestimmter Zusammenhang. Der Elektrolyt muss immer eine bestimmte Menge an freier Säure enthalten (0,2-40g/l). Ist sie zu niedrig (der pH-Wert zu hoch), kann das zweiwertige Eisen schnell zu dreiwertigem oxidiert werden, wobei der Wirkungsgrad herabgesetzt wird. Fe(III) wird in diesem Falle an der Kathode zu Fe(II)

reduziert. Bei pH-Wert > 5 kann schon Eisen(II)-Hydroxid ausfallen. Je größer die Eisenkonzentration im Elektrolyten ist und je höher die Temperatur und die Stromdichte sind, um so niedriger muss der pH-Wert sein. Je niedriger der pH- Wert ist, um so geringer ist die Härte des Niederschlages und um so besser seine Duktilität. Höhere Temperaturen ermöglichen die Anwendung höherer Stromdichten. Gleichzeitig steigt der Wirkungsgrad, die Wasserstoffabscheidung und der Wasserstoffgehalt im Niederschlag sinken (geringere Härte und weniger Sprödigkeit) [47].
Versuchsreihen mit unterschiedlichen Elektrolyten, Temperaturen, Zusätzen, Filtern und Anoden wurden im Labor (Abb. 5.3) durchgeführt und somit eine reproduzierbare Methode zur Herstellung stabiler, fehlerfreier Reineisenschichten entwickelt. Abb. 5.4 zeigt Beispiele für unbrauchbare Beschichtungen.

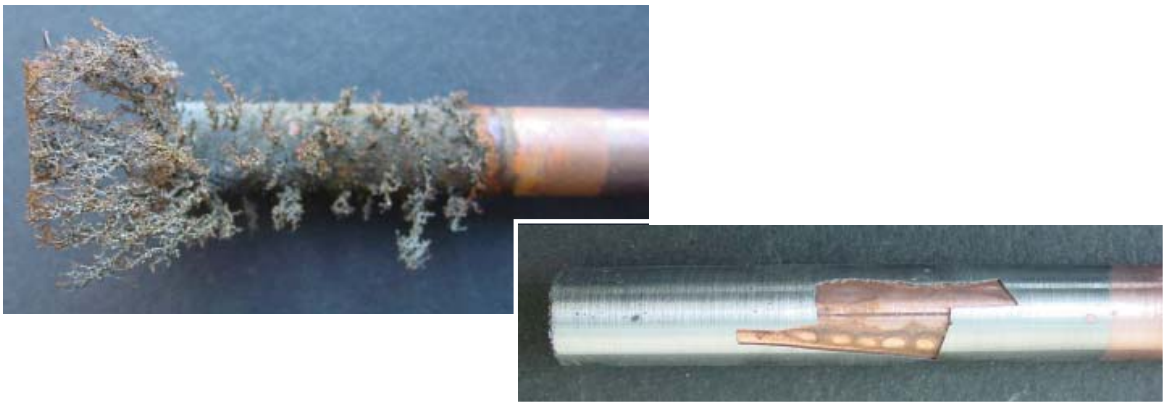

Abb. 5.4: Galvanische Beschichtung mit verunreinigten Elektrolyten und ungenügend aktivierter Kathode

5.1.5.1 Einflussparameter auf die Schichtdicke und die Haftung der Schicht

Es wurden Versuchsreihen mit unterschiedlicher Galvanisierzeit, Stromdichte, Zusätzen, Kathodenmaterialien, pH-Werten und Kathodenaktivierungsverfahren durchgeführt, um eine möglichst gut haftende Eisenschicht mit der gewünschten Schichtdicke zu erhalten.
Um die Schichtdicke mit Röntgenfluoreszenz messen zu können, darf sie 20µm nicht überschreiten. Die Schichtdicke ist proportional zur Stromdichte, d.h. mit doppelter Stromdichte erhält man eine doppelte Schichtdicke. Nach Literaturangaben werden bei einer Stromdichte von 1A/dm² und einer Stromausbeute von 100% eine Schichtdicke von 0,147µm pro Minute abgeschieden [62]. Die Galvanisierungsversuche sind bei Stromdichten zwischen 5-11A/dm² durchgeführt worden. Die Zeiten der Galvanisierung lagen im Bereich zwischen 4-12min, um eine Schichtdicke in Bereich 10-15µm zu erhalten. Die Stromausbeute war dabei im Mittel 95%.
Der pH-Wert des Elektrolyten steigt im Laufe der Elektrolyse. In chloridhaltigen Elektrolyten soll nach Literaturangaben ein pH-Wert von ungefähr 1,5 gehalten werden [62]. Versuche hatten gezeigt, dass ein niedriger pH-Wert nötig ist, wenn die Stromdichte über 10A/dm² liegt, ansonsten haftet die Eisenschicht sehr schlecht.

Versuche sind auch mit Zusatz von Borsäure durchgeführt worden. Borsäure soll das Auftreten von Oxiden und Rissen im Niederschlag verhindern. Bei diesen Versuchen ist aber keine Eisenschichtverbesserung beobachtet worden. Die Proben neigten dagegen stärker zum Abplatzen der Eisenschicht nach der Erhitzung dieser Proben im Korrosionsvorversuch.
Galvanikversuche sind auch mit Aluminiumstäben durchgeführt worden, um zu sehen, ob das Grundmaterial des Stabes einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten hat. Da weder die Kupfer- noch die Eisenschicht auf dem Aluminiumstab haftet, konnten diese Versuche nicht ausgewertet werden. Der Einfluss des Materials des Stabes auf die Korrosion ist somit nicht bestimmt worden.
Für die Kupferstabaktivierung ist außer HNO_3 (Salpetersäure) auch eine Säuremischung aus HNO_3 und H_2SO_4 (Schwefelsäure) 1:1 getestet worden. Es hat sich aber gezeigt, dass die Eisenschicht nach der Aktivierung nur mit verdünnter HNO_3 50% bessere Qualität aufweist.
Beim Galvanisieren mit hoher Stromdichte ohne Säurezusatz haftet die Eisenschicht nicht. Um eine gut haftende Schicht zu bekommen, muss der pH-Wert sehr niedrig sein (~1,5). Beim Galvanisieren mit Stromdichten unter 1,5A/dm² haftet die Eisenschicht auch ohne Säurezusatz gut, weil bei niedriger Stromdichte weniger Wasserstoff gebildet wird als bei Galvanisierung mit hoher Stromdichte.

5.1.5.2 Einfluss und Beseitigung von Verunreinigungen im Elektrolyten [10]:

Eine größere Menge dreiwertigen Eisens verursacht raue, porige und spröde Niederschläge. Außerdem vermindert dreiwertiges Eisen die Stromausbeute. Höhere Konzentrationen an dreiwertigem Eisen werden am besten durch folgende Maßnahmen verhindert:

- pH-Wert < 2
- Arbeiten unter Luftabschluss
- Sicherstellung einer ausreichenden Anodenlöslichkeit
- ständige Benutzung des Elektrolyten

Das letztere ist wichtig, weil an der Elektrolytoberfläche immer eine gewisse Oxidation durch Luftsauerstoff stattfindet. Ansonsten kann ein zu hoher Gehalt an dreiwertigem Eisen durch geeignete Maßnahmen abgebaut werden, z.B mittels Durcharbeiten des Elektrolyten mit einem Verhältnis der Anoden- zur Kathodenfläche, das größer 1 ist, oder durch Einbringen von entfetteter Stahlwolle.
Der pH-Wert des Elektrolyten steigt im Verlauf der Elektrolyse. In schwefelsauren Elektrolyten darf er in einem weiten Bereich schwanken. In chloridhaltigen Elektrolyten muss er dagegen konstant gehalten werden.
Organische Stoffe werden nur selten zugesetzt. Ungewollte organische Verunreinigungen führen zu Versprödungen der Niederschläge und müssen durch Filtration mit Aktivkohle (wird meist gleichzeitig mit der Stahlwolle zugesetzt) beseitigt werden.

5.1.5.3 Weitere Zusätze im Elektrolyten

- Ein Zusatz von Borsäure verhindert das Auftreten von Oxiden und Rissen im Niederschlag.
- Bei einem Zusatz von Glycerin soll sich die Abriebfestigkeit der Niederschläge erhöhen.
- Durch Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Netzmittel verringern sich Porengröße und Anzahl der Poren aufgrund Herabsetzung der Oberflächenspannung des Elektrolyten (Versuche dazu ergaben aber nur geringe Verbesserungen).

5.1.6 Ermittlung eines geeigneten Schichtdicken-Messverfahrens

Für die Schichtdickenmessungen gibt es verschiedene Methoden.

- gravimetrische Bestimmung des Abtrags mittels Differenzwägung
- nasschemische Quantifizierung (Titrimetrie) eines definierten Eisenschichtbereiches
- optische Erkennung der freigelegten Stellen einer sehr dünnen Schicht oder verschieden hoher Stufenschichten,
- Differenzhöhenmessung zu einer inerten Referenzschicht (Profilometer „Alpha-Stepper“)
- Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

Die Röntgenfluoreszenz erwies sich dabei als technisch am ehesten realisierbar.

5.1.7 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluorezsenzanalyse ist zur Materialanalyse gut geeignet. Gemessen wird die „Anzahl“ Atome bestimmter Elemente in einer Oberflächeneinheit. Dadurch kann die Tiefe der Schicht berechnet werden. Die Methode ist eine einfache und schnelle, aber hochpräzise Analyse unbekannter Materialien mit niedriger Nachweisgrenze. Durch die optimierte Anordnung von Röntgenröhre und Halbleiterdetektor werden hohe Zählraten auch bei geringer Elementkonzentration garantiert.
Die Röngenfluoreszenzanalyse nutzt die charakteristische Sekundärröntgenstrahlung der Elemente zu deren Identifikation aus. Die von der Röntgenröhre erzeugte und auf die Probe gerichtete primäre Strahlung kann aus einer Elektronenschale der Atome des Probenmaterials ein Elektron herausschlagen. In die dadurch frei gewordene Stelle „fällt“ aus energetischen Gründen ein Elektron einer weiter außen liegenden Schale. Bei diesem Platzwechsel wird vom Atom eine Strahlung mit einer für das Element charakteristischen Energie ausgesandt. Mit einem geeigneten Detektor, z.B. ein Halbleiterelement, wird diese Strahlung analysiert, wobei über die Intensität dessen Mengenanteil in der Probe ermittelt wird. Beachtet werden

muss bei dieser Methode, dass auch Atome des jeweiligen Oxides und anderer Salze miterfasst werden.

Den bisher erwähnten Schichtdicken-Messverfahren lag eine direkte Beschichtung der Heatpipe-Oberfläche (Inconel 600) zugrunde. Sowohl für die galvanische Beschichtung als auch für die Röntgenfluoreszenz muss als Kontrastschicht zuvor Kupfer aufgetragen werden (Abb. 5.5). Es wurde zunächst eine Schichtdicke von 60-100µm Kupfer festgelegt. Nach einigen Versuchen wurde die Cu-Schichtdicke auf 1000µm erhöht, um den Aufwand für die Galvanisierung der Proben zwischen den einzelnen Versuchen zu reduzieren.

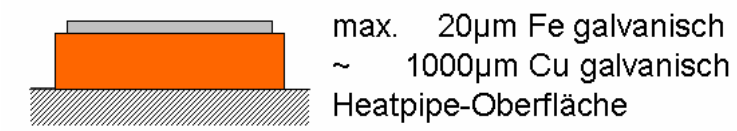

Abb. 5.5: Schema der galvanischen Beschichtungen auf der Heatpipe-Sonde

5.2 Verfahren zur Quantifizierung des Korrosions-Potentials

5.2.1 Messprogramm zur Korrosionsbestimmung

Um den Einfluss des Chlor- und des Schwefelgehaltes auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen wurden zwei Messreihen durchgeführt.
Für die erste Messreihe sollten die Parameter Brennstoff (dieser bestimmt den Chlorgehalt) und Temperatur wie in Abb. 5.6 dargestellt gewählt werden. Im Diagramm sind ebenfalls vergleichbare reale Brennstoffe skizziert. Dazugehörige Abtragsraten für Wärmeübertragermaterialien sind [53] zu entnehmen.

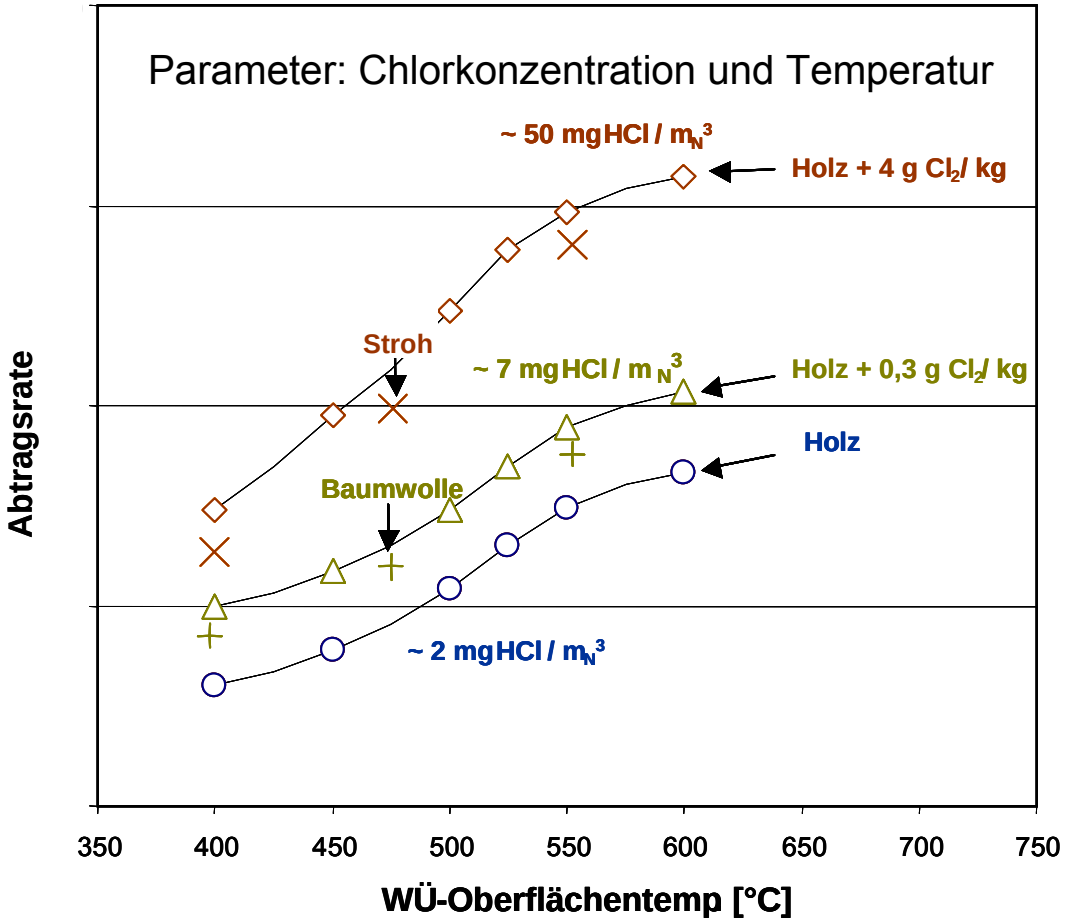

Abb. 5.6: Versuchsmatrix und mögliche Verläufe der Abtragsraten für Variation des Chlorgehalts und der Wärmeübertrager-Oberflächentemperatur

Der Zusatzmenge von Chlor in den Brennstoffen sollte im einen Fall dem hohen Chlorgehalt in Stroh und im anderen Fall dem Chlorgehalt von Baumwolle entsprechen.

Die zweite Messreihe behandelte das Schwefel-Chlor-Verhältnis in Biobrennstoffen. Die dafür vorgesehenen Parameterwerte sind in Abb. 5.7 dargestellt, wiederum zusammen mit erwarteten Kurvenverläufen für die zu ermittelnden Abtragsraten. Die Lage der Kurven wird dabei vom dominierenden Reaktionsschritt der Hochtemperatur-Chlorkorrosions-Reaktionen bestimmt. In Frage kommen je nach reaktiver Komponente der „direkte Chlorangriff“ und der „Belagsulfatisierungs-Angriff“ (siehe Kap. 2.4.3).
Im „direkten“ Fall ist die dominierende reaktive Komponente Chlor und/oder Chlorwasserstoff, welcher durch die Belagschicht an die Oberfläche des Wärmeübertragers diffundiert. Es erfolgt also ein „direkter Angriff“ der im Rauchgas enthaltenen Komponenten. Hier steigt mit höherem Chlorgehalt unabhängig vom Schwefelgehalt auch die Abtragsrate [25] (siehe Abb. 5.7).

Handelt es sich bei den reaktiven Komponenten jedoch um Alkali- und/oder Erdalkalichloride, lagern sich diese bevorzugt auf den Vorderseiten der kühlen Wärmeübertrager ab. Nach einiger Zeit werden die Chloride durch Sulfate des Belags sulfatisiert. Hierbei freiwerdendes Chlor diffundiert in der Belagschicht und kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Fe-Grenzfläche treffen. Es entsteht ein hohes Korrosionspotential, welches als „Belag-Sulfatisierungs-Angriff“ bezeichnet wird. Werden nun durch höhere Schwefelgehalte im Brennstoff diese Chloride bereits in der Feuerung sulfatisiert, stehen sie nicht mehr zur Ablagerung an den Wärmeübertragern zur Verfügung und die Abtragsrate geht mit steigendem Schwefelgehalt zurück [55] (siehe Abb. 5.7).

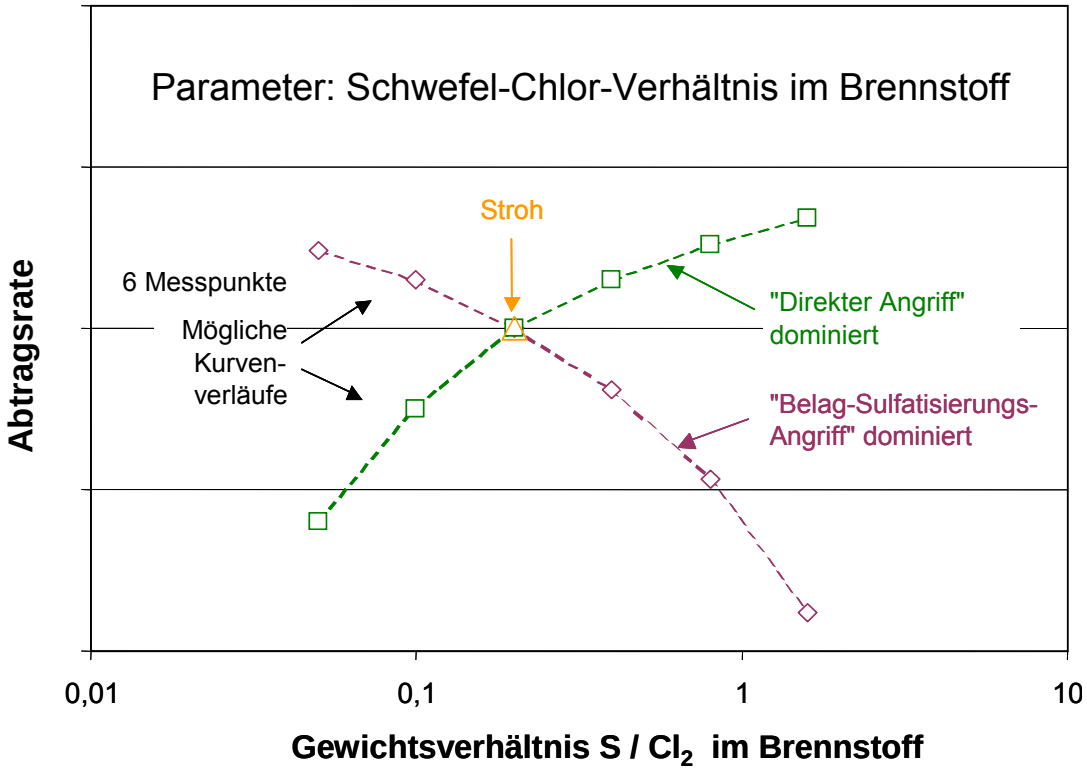

Abb. 5.7: Versuchsmatrix und mögliche Verläufe der Abtragsraten für S/Cl-Variation

Ziel der Messungen war also eine Bestimmung des tendenziellen Einflusses des Schwefelgehaltes im Brennstoff auf die Chlorkorrosion.

5.2.2 Herstellung von Modellbrennstoffen

Für die Durchführung der Korrosionsversuche mussten aufgrund des Messprogramms Modellbrennstoffe mit definierten Eigenschaften hergestellt werden (siehe Abb. 5.8). Diese für die Verbrennungsversuche benötigten Modellbrennstoffe sollten aufgrund der Zielsetzung verschiedene Chlor- und Schwefelgehalte aufweisen. Als Chlorträger wurde Ammoniumchlorid und als Schwefelträger Methionin bestimmt.

Ammoniumchlorid: NH_4Cl
Methionin: CH_3-S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH

Abb. 5.8: Zubereitung der Mischungen und Herstellung von Modellbrennstoffpellets

Bei beiden Chemikalien ist die Oxidationsstufe des betreffenden Elements so gewählt, dass eine Übereinstimmung mit deren Hauptvorkommen in Bio-Brennstoffen sichergestellt ist. Da es sich bei den entscheidenden Korrosionsschritten um Redoxreaktionen handelt, ist unter anderem die Oxidationsstufe eine treibende Kraft. Außerdem mussten die Gegenionen beziehungsweise Molekülreste so gewählt werden, dass mit ihnen kein Störfaktor aufgenommen wird, der die Reaktionsbedingungen wesentlich verändert. Mit den so erhaltenen Molekülanteilen wurden dann anhand der später aufgeführten Hauptversuchsmatrix die Chemikalienmengen berechnet und deren Einarbeitung in geeignete Brennstoffformen (6mm Pellets) so geplant, dass unter Berücksichtigung des Wassergehalts des Ausgangsmaterials (Fichtensägemehl) und des Endproduktes die Chemikalien-Konzentrationen abzüglich der Molekülreste und Gegenionen die geforderten Werte erreicht. Damit sind die zu verändernden Parameter der Brennstoffe abgedeckt. Zusätzlich wurde während der Versuche die Sondentemperatur eingestellt.

5.3 Versuchseinrichtungen und Messungen

5.3.1 Korrosions-Vorversuche

Um die oben angeführten Korrosions-Vorversuche durchführen zu können, wurde eine dauerbetriebstaugliche Verbrennungsanlage mit einem einfachen Pelletprimärofen installiert und mit den nötigen Sensoren ausgestattet um 48h-Versuche zu realisieren.

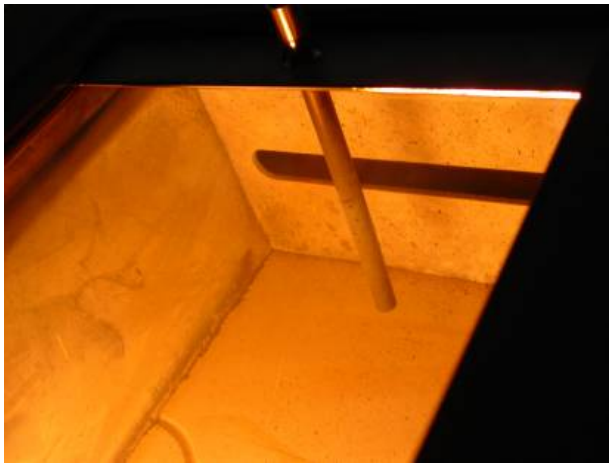

Abb. 5.9: Korrosions-Vorversuche mit Rauchgasanalytik (links) und Fe-beschichteter Cu-Stab im Vorversuch (rechts)

Die so durchgeführten Messungen sollten die Eignung verschiedener galvanischer Beschichtungsverfahren und Schichtdicken aufzeigen, sowie die Korrosionsneigung der erzeugten Eisenschichten und ihre Detektierbarkeit testen.

5.3.2 Korrosions-Hauptversuche

Der für die im Rahmen dieser Arbeit erforderlichen Verbrennungsversuche entwickelte und errichtete stationäre atmosphärische Wirbelschichtreaktor (Abb. 3.9) ist zur Durchführung der Hauptversuche mit den erforderlichen Sensoren und Nebenaggregaten ausgestattet worden.
Für diese Einrichtung wurde eine elektrische Mantelheizung installiert (Abb. 5.10) und der Einbau des erforderlichen Sondenkastens (siehe Abb. 5.11) in den Rauchgaskanal ermöglicht.
Die Konstruktion des Sondenkastens für die Korrosionsversuche erfolgte so, dass sowohl Geschwindigkeit als auch Temperatur des Rauchgases trotz des Modellcharakters der Versuchsanlage den Dimensionen von herkömmlichen Feuerungen entsprechen. Es werden Gasgeschwindigkeiten von ~8m/s erreicht.

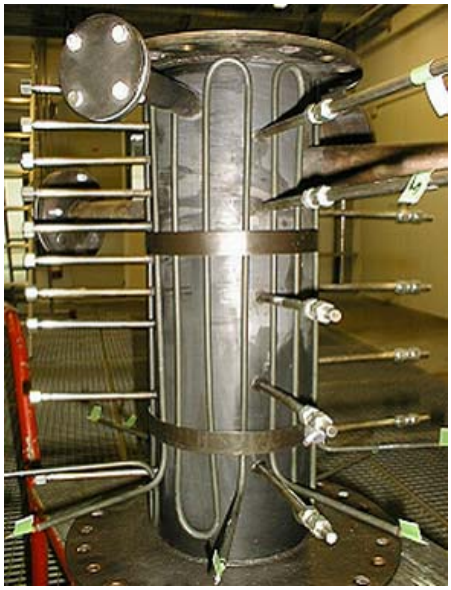

Abb. 5.10: Mit Mantelheizung und Messstutzen versehener Wirbelschichtreaktor

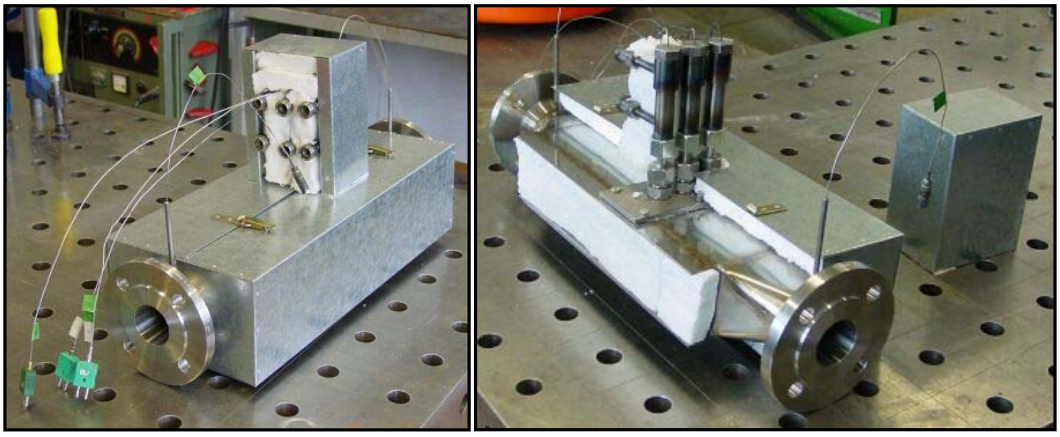

Abb. 5.11: Wärmegedämmter Sondenkasten mit Temperaturfühlern und Kühlanschlüssen

Aufgrund der beschriebenen Realitätsnähe der physikalischen Rauchgasbedingungen sollte versucht werden, neben der realen Gasgeschwindigkeit eine Rauchgastemperatur von 850°C zu erreichen. Dies gelang nur zum Teil, die sich einstellende Rauchgastemperatur gemessen vor den Sonden betrug 800-820°C.

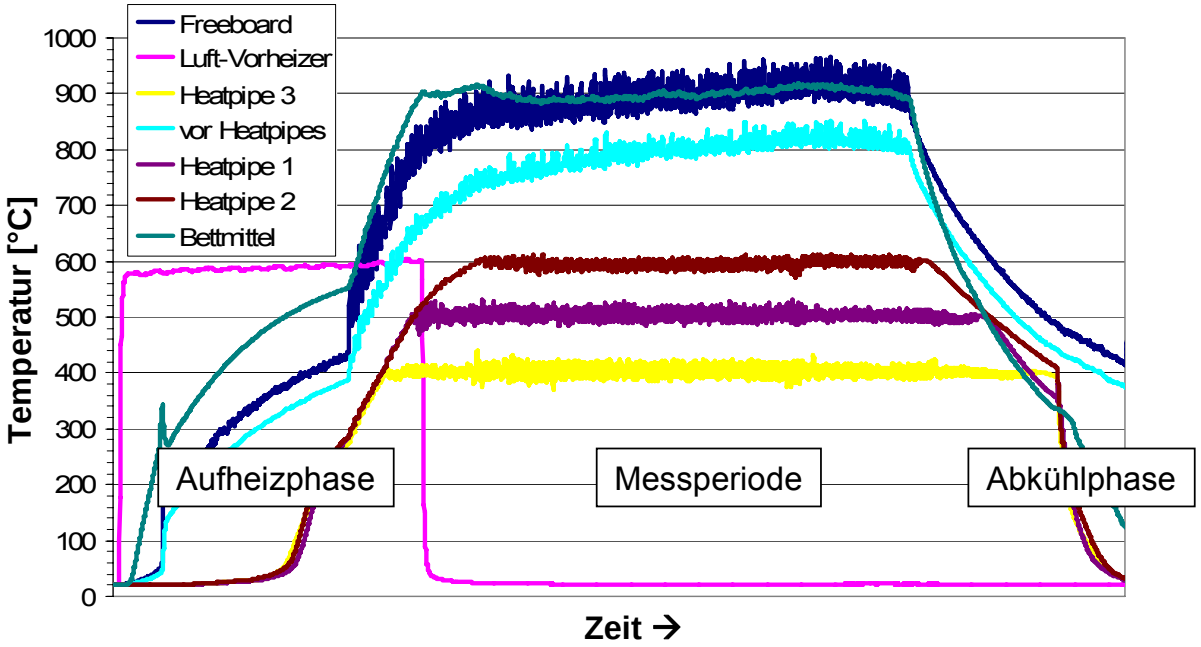

Abb. 5.12: Beispiel für einen Versuchsverlauf der Korrosionsmessung

Die Korrosionsversuche bestanden aus einer Aufheizphase, bei der der Reaktor u. a. elektrisch auf 800°C gebracht wurde, einer anschließenden Korrosionsphase (Messperiode), bei der eine definierte Masse an Modellbrennstoff verbrannt wurde und einer Abkühlphase (siehe Abb. 5.12). So entstand Rauchgas, das die temperaturgeregelten Heatpipesonden mit der erforderlichen Geschwindigkeit und Temperatur passierte. Die Temperaturen der Heatpipe-Sonden wurden mittels PID-geregelter Luftkühlung der Kondensationszonen eingestellt. Ein Temperaturverlauf an den Heatpipes ist in Abb. 5.13 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Heatpipe-Temperaturen mit guter Genauigkeit eingestellt und gehalten werden können.

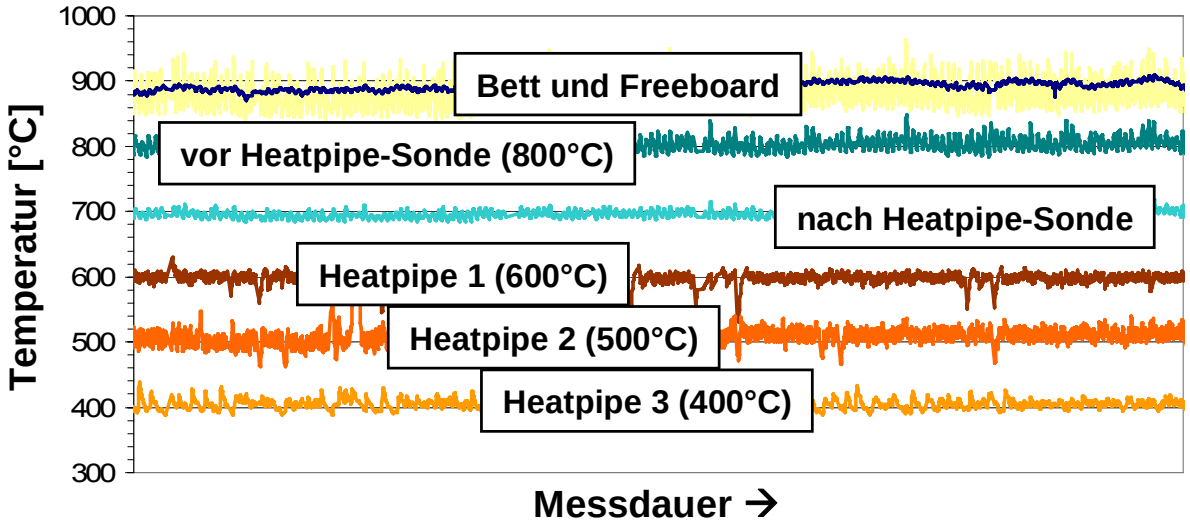

Abb. 5.13: Beispiel für Temperaturverläufe während einer Korrosionsmessung

5.4 Ergebnisse der Korrosionsmessungen

Vor der Durchführung der Verbrennungsversuche wurde die Zusammensetzung der Modell-Brennstoffe analysiert. Diese Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

Nr.	*Messreihe*	*C*	*N*	*S*	*Cl*	*S/Cl*	*Trocken-*
		% in TS	*% in TS*	*[g/kg TS]*	*[g/kg TS]*		*masse*
1	Holz	49,72	0,17	0,073	0,124	0,59	94,6%
2	Holz + Cl 0,3g/kg	50,34	0,16	0,102	0,327	0,31	94,5%
3	Holz + Cl 4g/kg	50,00	0,35	0,094	5,326	0,02	94,4%
4	Holz + S/Cl 0,05	50,09	0,35	0,242	3,628	0,07	94,7%
5	Holz + S/Cl 0,1	50,09	0,29	0,379	3,233	0,12	94,8%
6	Holz + S/Cl 0,2	50,31	0,36	0,686	3,543	0,19	94,5%
7	Holz + S/Cl 0,4	50,31	0,42	1,582	4,579	0,35	93,6%
8	Holz + S/Cl 0,8	50,23	0,45	2,835	3,856	0,74	93,5%
9	Holz + S/Cl 1,6	49,96	0,51	4,046	2,958	1,37	93,7%
10	Stroh	45,77	0,53	0,827	1,746	0,47	94,5%
11	Baumwolle	46,17	1,29	1,482	0,242	6,13	93,1%

Tab. 5.1: Analysenergebnisse der verwendeten Modellbrennstoffe

Die Schwankungen des Cl-Gehalts zwischen 3,0 und 5,3g/kg Trockensubstanz bei den Chargen für hohen Chlorgehalt (nominell 4,0g/kg) sind auf nicht ausreichende Vermischung des NH_4Cl mit dem Fichtenholz-Sägemehl bzw. unzureichend statistisch gestreute Probennahme zurückzuführen. Da für jede Messung jedoch eine größere Menge Brennstoff verfeuert wurde, dürften sich diese Schwankungen in ihrem Effekt auf die Korrosion weitgehend ausgleichen.

Die Dauer der Korrosionsversuche wurde über die Verbrennung einer konstanten Brennstoffmasse bestimmt. Bei zu hoher Brennstoffmasse, war der Fe-Abtrag so groß, dass die erforderlichen Schichtdicken durch Röntgenfluoreszenz nicht mehr mit akzeptablen Messfehlern bestimmt werden konnten, d.h., der Messfehler der (dickeren) Ausgangsschicht lag bei geringer Korrosion im Bereich der Abtragsrate. Zusätzlich wurden die Schichten bei hohen Korrosionsraten komplett zerstört, so dass keine Messung mehr möglich war (siehe Abb. 5.14).

Abb. 5.14: Holz mit 4g Cl / kg bei 820°C Rauchgas- und 500°C Heatpipe-Temperatur

Daraufhin wurde die Brennstoffmasse in kleinen Schritten reduziert, bis reproduzierbare Ergebnisse mit akzeptablen Abweichungen und Messfehlern bei allen Korrosionsstärken erzielt werden konnten. Die Probenbeläge nach den Verbrennungsversuchen bestehen nun aus einer Staubschicht, einer darunter liegenden Oxidschicht und einer intakten Fe-Schicht, die als Differenzschicht gemessen werden kann (siehe Abb. 5.15).

Abb. 5.15: Verbrennung von Holz ohne Zusatz bei 800°C Rauchgas- und 400°C Heatpipe-Temperatur

Die Dicke und Beschaffenheit der Schichten variieren etwas zwischen der Anström- und der Abströmseite. Während auf der Anströmseite die Staub- und die restlichen Belagschichten kompakt und von relativ gleichmäßiger Dicke sind, variieren die Dicken auf der Abströmseite stärker. Dadurch werden die Ergebnisse schwieriger reproduzierbar.

Abb. 5.16: Lage der Messpunkte (rot) mit Darstellung der Einbaulage und Rauchgas-Strömung (RG)

Vor und nach den Verbrennungsversuchen wurden die Eisen-Schichtdicken der Sonden an fünf exakt definierten Punkten (siehe Abb. 5.16) mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt und daraus der Abtrag berechnet. In Abb. 5.17 sind die gemessenen Materialabträge bei Verwendung verschiedener Brennstoffe für den Anströmbereich dargestellt.
Ein deutlicher Einfluss der Oberflächentemperatur und des Brennstoff-Chlorgehalts ist ersichtlich. Bei der Temperaturabhängigkeit ist zunächst ein Ansteigen und dann ein Trend zur Abschwächung der Korrosion oberhalb 500-550°C erkennbar (Abb. 5.18). Dass eine solche Abschwächung unter bestimmten Bedingungen auftreten kann, ist auch von einem Anlagenbauer beobachtet worden [20]. Auch gibt es Messungen des Chlorgehalts von Ablagerungsschichten aus dem Heizkraftwerk Falun [43], welche auf ein solches Verhalten hindeuten. Hierzu wurden jedoch noch keine detaillierten Abtragsmessungen publiziert.

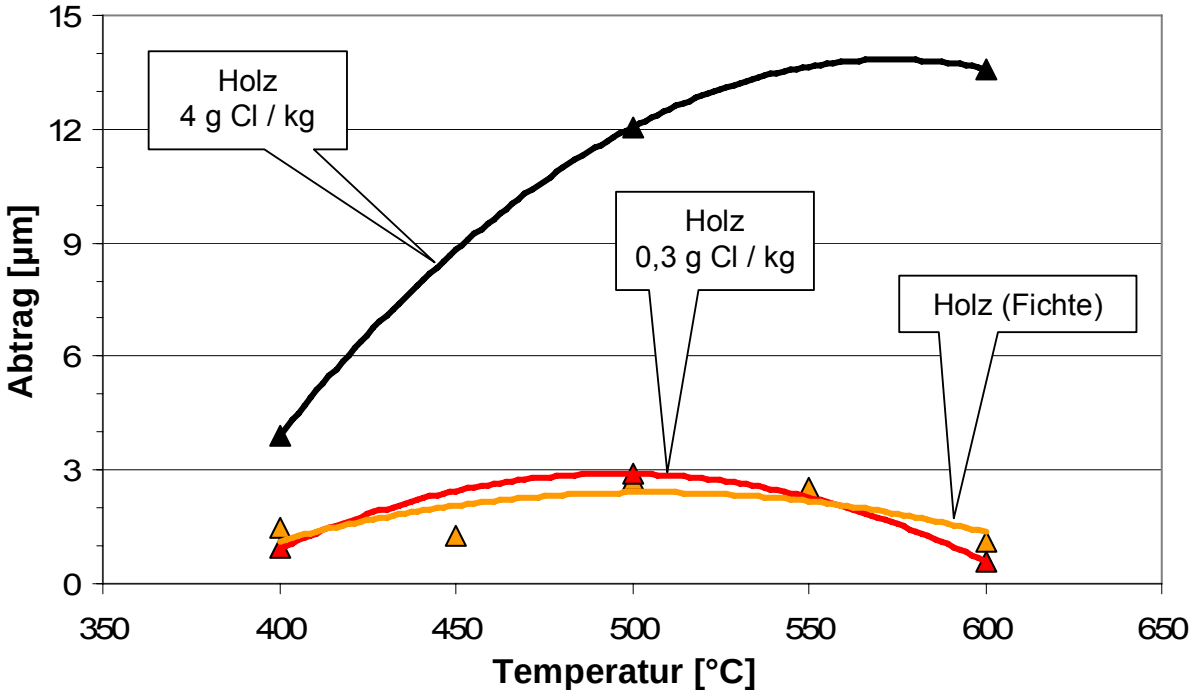

Abb. 5.17: Messungen des Materialabtrags im Anströmbereich bei Variation des Chlorgehalts

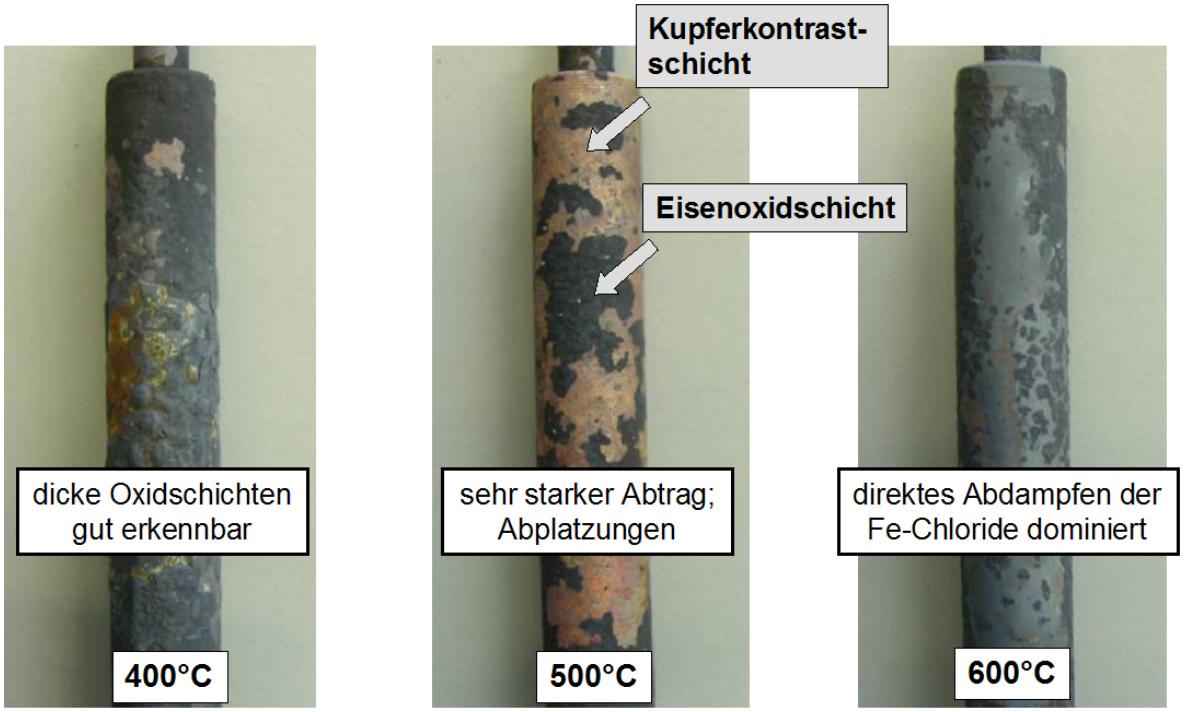

Abb. 5.18: Optische Beurteilung der Korrosionsrate in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur

Ein möglicher Grund für die Abschwächung der Korrosion bei hohen Oberflächentemperaturen ~600°C ist die Gaskinetik. Bei niedrigen Temperaturen behindern die Beläge das Verdampfen der Eisenchloride. Die Chloride verbleiben in den Belägen und stehen nach erneuter Oxidation wieder für den Chlorangriff zur Verfügung. Bei hohen Temperaturen dominiert hingegen das direkte Abdampfen der Fe-Chloride durch die Belagschicht und zusätzlich kondensieren Alkalichloride in geringerem Maße.
Hinsichtlich der Variation des Brennstoffs ist die bekannte Steigerung der Abtragsrate bei Brennstoffen mit hohem Chlorgehalt mit dieser Messmethode deutlich darstellbar. Der moderate Cl-Gehalt von 0,3g Cl/kg führt jedoch gegenüber dem naturbelassenen Brennstoff (~ 0,1g Cl/kg) noch nicht zu einer signifikanten Erhöhung der beobachteten Korrosionsrate.

Für den Abströmbereich sind die erhaltenen Messwerte in Abb. 5.19 wiedergegeben.

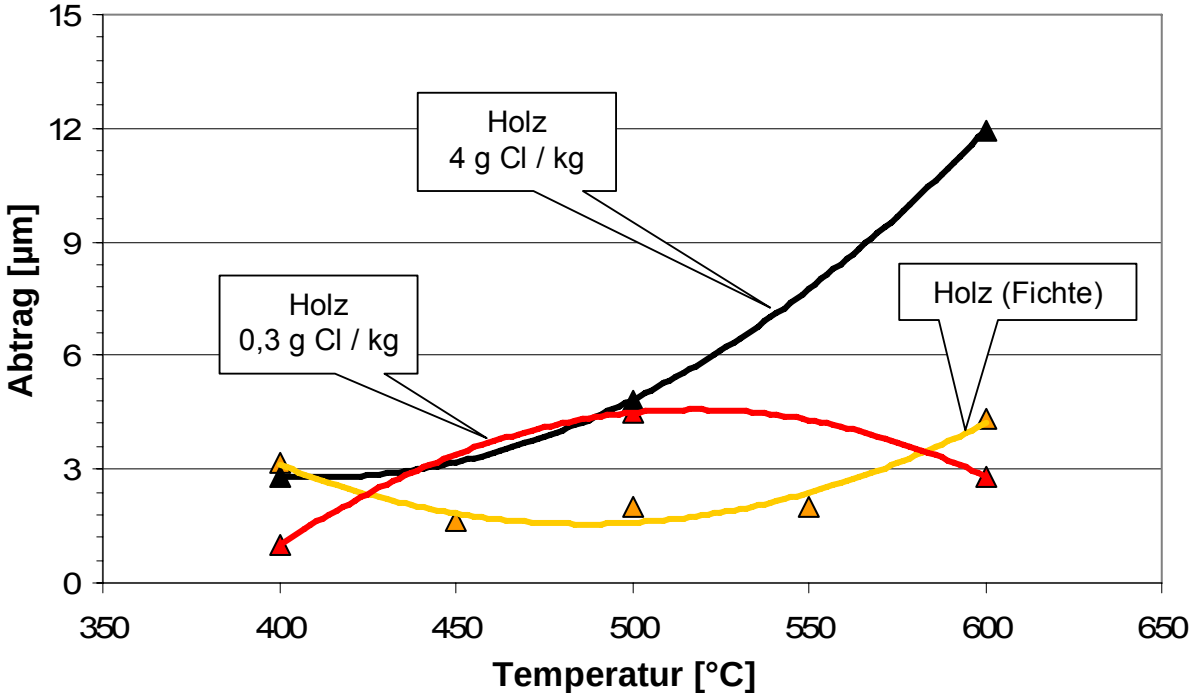

Abb. 5.19: Messungen des Materialabtrags im Abströmbereich bei Variation des Chlorgehalts

Im Gegensatz zu den Messungen auf der Anströmseite ist hier kein einheitlicher Trend im Temperaturverhalten erkennbar. Auch die Variation mit dem Brennstoff-Chlorgehalt ist weniger stark ausgeprägt als auf der Anströmseite. Die Vermutung, dass sich durch die Strömungsbedingungen stärker variierende und damit weniger reproduzierbare Belagschichten ergeben, liegt nahe.

Zur Ermittlung des Einflusses des Schwefelgehaltes im Brennstoff konnten Versuche mit drei verschiedenen Schwefelgehalten bei gleichbleibend hohem Chlorgehalt von ~4g/kg durchgeführt werden. Abb. 5.20 zeigt die Ergebnisse. Bei zwei Messungen lag aufgrund von

Unebenheiten im Belag leider nur jeweils ein Messpunkt vor; die dort erhaltenen Messwerte sind deshalb nicht repräsentativ. Dennoch zeigt sich deutlich, dass ein höheres Schwefel-Chlor-Verhältnis bei gleichem Chlorgehalt die Korrosion zurückdrängt. Damit ist auch dieser bereits beschriebene und in [23] durch Messungen mit Biomasse-Brennstoffen belegte Sachverhalt mit der vorliegenden Methode messbar.

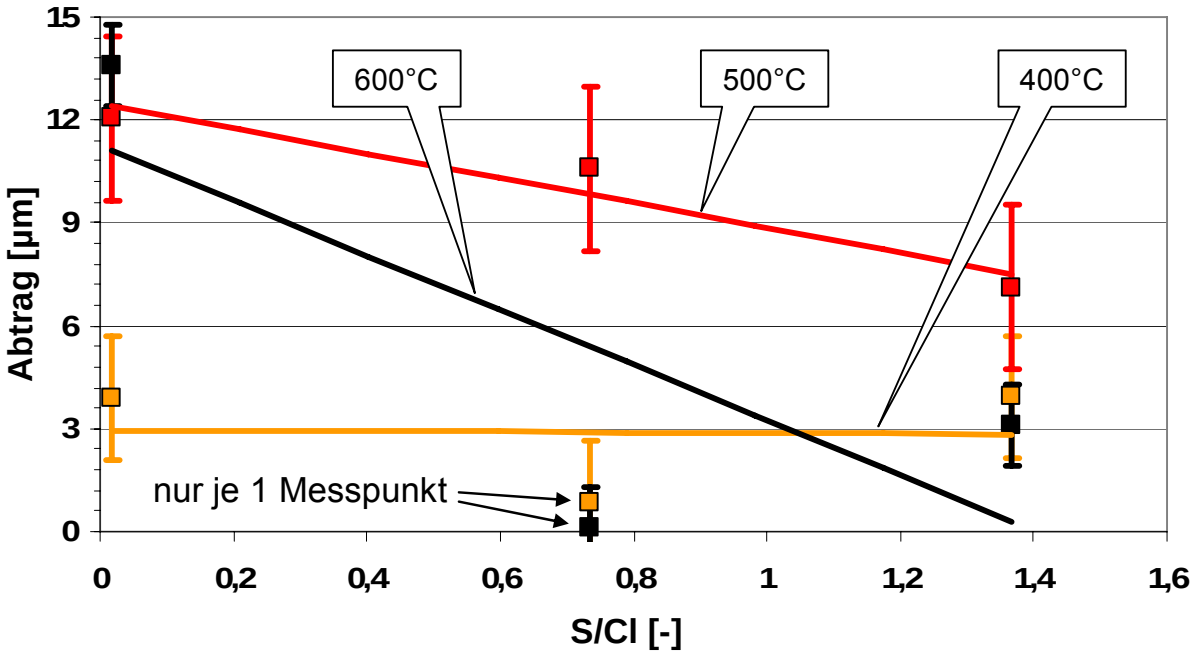

Abb. 5.20: Messungen des Materialabtrags im Anströmbereich bei Variation des Schwefel-Chlor-Verhältnisses mit Anzeige der Messfehler

Da die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Messmethode eine Kurzzeit-Korrosionssonde verwendet, ist sie nicht nur für die Forschung von Nutzen, sondern auch für Anlagenbauer und -Betreiber interessant.

5.5 Bewertung der Abweichungen und Fehler

Obwohl das Messsystem „Kurzzeit-Hochtemperatur-Korrosionssonde“ auf Basis der Heat-Pipe-Technologie reproduzierbare Ergebnisse liefert, befindet sich die Entwicklung noch im Anfangsstadium. So gibt es Verfahrensschritte, die in weiteren Entwicklungen verbessert werden können.

Die frisch galvanisierten Eisenschichten wurden poliert, um der RFA eine glatte Oberfläche anbieten zu können. Nach den Verbrennungsversuchen wurden die Oxidschichten entfernt, und die darunter liegenden Eisenschichten ebenfalls für die RFA poliert. Dieses Vorgehen war nötig, weil die Oxidschichten aufgrund ihres Eisengehalts die Reineisendickenmessung

verfälscht hätten. Dabei wurde die Reineisenschicht minimal verringert. Um die Fehler bei dieser Oxidentfernung zu minimieren und die Messungen vergleichbar zu machen wurde ein sehr weiches Fliess verwendet. Oxide sind hier sehr spröde, was bei der Entfernung von Vorteil ist. Dieser Prozessschritt ist noch optimierbar.
Vermessen wurden jeweils 2 Punkte auf der Seite der Sonde, die dem Rauchgasstrom zugewandt war und 2 Punkte auf der abgewandten Seite. Bei Messungen nach starker Korrosion weichen die Werte der Messstellen bis zu 50% vom Mittelwert ab. Erhöht man die Anzahl der Messstellen, verbessert sich zwar die Standardabweichung, dabei ändert sich aber der Mittelwert nicht nennenswert. Fällt jedoch eine der beiden Messstellen aus, z.B. aufgrund vollständiger Oxidation der Eisenschicht an diesem Punkt, so ist der Wert des verbleibenden Punktes weniger repräsentativ (siehe Abb. 5.20). Da es sich bei den Abweichungen der Messpunkte zueinander nicht um Messfehler, sondern um ungleichmäßige Korrosion handelt, gibt ein Mittelwert hier repräsentative Daten wieder. Erwähnt sei an dieser Stelle noch, dass der Messfehler der RFA in solchen Fällen weit unter der Abweichung der Messstellen zueinander liegt. In Abb. 5.21 sind die Messfehler graphisch dargestellt. Bei dünnen Eisenschichten (rechts) ist der Fehler der RFA so gering, dass er im Bild nicht erkennbar ist. Die Messfehler der RFA wurden vom Gerät zu jeder Messung angegeben.

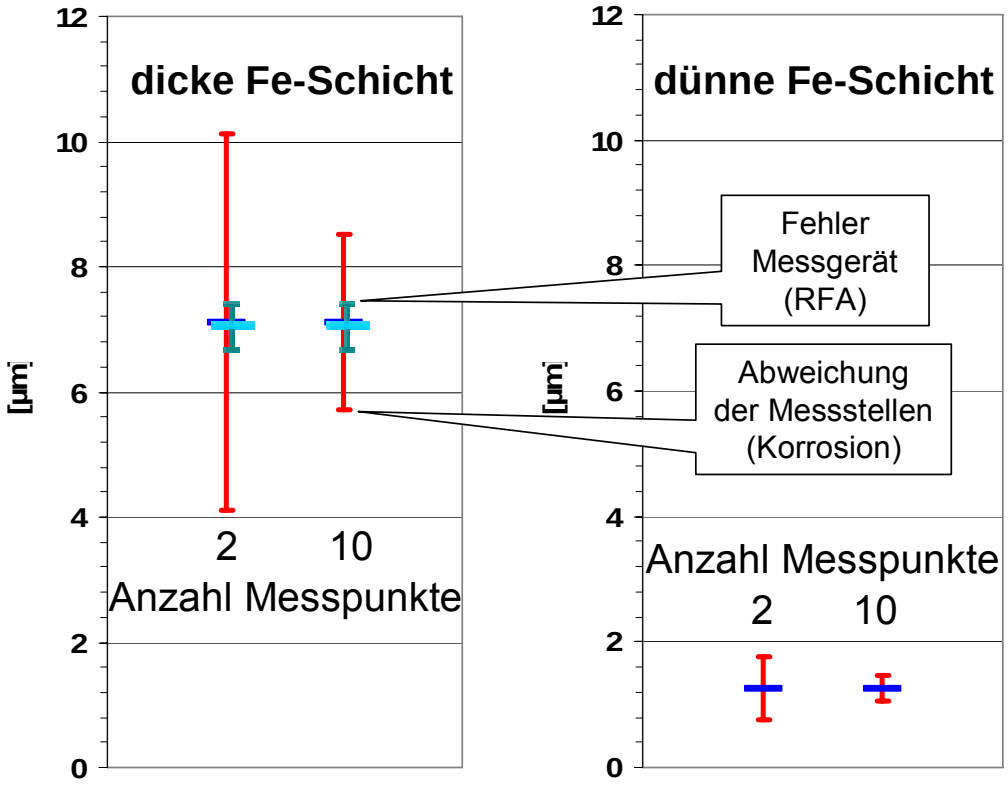

Abb. 5.21: Vergleich von Messfehlern der RFA mit Standardabweichungen der Korrosion

5.6 Schlussfolgerungen zur Korrosionsbestimmung

Für diese Untersuchungen wurden Heatpipe-Sonden entwickelt, welche eine Exposition von Testoberflächen im Rauchgas bei wählbaren Oberflächentemperaturen gestatten. Zur Untersuchung der Korrosion wurden die Sonden mit einer galvanischen Reineisenschicht versehen und bei Oberflächentemperaturen von 400-600°C einem Rauchgasstrom von 800-820°C aus der Verbrennung von Modellbrennstoffen ausgesetzt. Die Modellbrennstoffe auf der Basis von Fichtenholzpellets waren mit definierten Chlor- und Schwefelzusätzen dotiert. Der Korrosionsabtrag der Reineisenschicht wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen.
Die Verwendung der entwickelten Kurzzeitsonde ermöglicht eine rasche Aussage über das Korrosionspotential von Brennstoffen.
Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Abtragsrate bei deutlich erhöhtem Chlorgehalt - entsprechend demjenigen von Stroh - allerdings auch eine bisher noch nicht so im Detail bekannte Stagnation oder sogar Minderung der Korrosion bei Temperaturen oberhalb 550-600°C. Weiterhin konnte der Effekt eines Zurückdrängens der Korrosion durch Schwefelzugabe in den Brennstoff mit Hilfe der Sonden nachgewiesen werden.

6 Zusammenfassung

Die energetische Nutzung biogener Brennstoffe hat derzeit die größten Potentiale für einen wirtschaftlichen Einsatz regenerativer Energien. Die einfachste und bisher häufigste Nutzung ist die Verbrennung, sie stellt - neben der Vergasung - die wichtigste Form der Energiewandlung dar.
Aufgrund der Tatsache, dass biogene Brennstoffe sehr unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, erfordern sie ein flexibles Verbrennungssystem. Die Wirbelschicht-Technologie ist für die Verbrennung verschiedener und inhomogener Brennstoffe besonders geeignet. Bereits installierte Wirbelschicht-Systeme können ohne große technische Änderungen zusätzliche Brennstoffe mitverwerten, oder unter Umständen gänzlich mit anderen Brennstoffen betrieben werden.
Biomasse stellt jedoch aufgrund problematischer Inhaltsstoffe und nicht standardisierter äußerer Erscheinungsformen auch besondere Anforderungen an die Wirbelschicht-Technologie. Für eine thermische Verwertung von Biomasse in Heizwerken und Heizkraftwerken ist es somit notwendig, zu prüfen, inwieweit die bei der Kohleverbrennung gewonnenen Erkenntnisse für Wirbelschichtreaktoren auf die Verbrennung von Biomasse übertragbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die, aus den besonderen Eigenschaften der Biomasse resultierenden Problemstellungen (Chlorgehalt, niedrige Ascheerweichungs-temperaturen) und die, für den Betrieb einer Anlage bestehenden Risiken analysiert und bewertet. Es wurden eingehende Untersuchungen zum Agglomerationverhalten in Wirbelschichtreaktoren beim Betrieb mit biogenen Brennstoffen (Kap.4) und zu Korrosionspotentialen dieser Brennstoffe in Abhängigkeit bestimmter Inhaltsstoffe (Kap. 5) durchgeführt. Außerdem wurde das Einbringen des Brennstoffes in Wirbelschichten mittels Wurfbeschickung durch Messungen zur Verteilung von Brennstoffteilchen und deren Wärmeentbindung im Bett (Kap. 2.4) beurteilt.

6.1 Verteilung und Wärmeentbindung von Biobrennstoffen im Reaktor

Um die Brennstoffeinbringung in Wirbelschichtreaktoren mittels Wurfbeschickung zu beurteilen, wurden in verschiedenen Wirbelschicht-Brennkammern Untersuchungen zur Wärmeentbindung (Heat Release) im Bett von stationären, atmosphärischen Wirbelschicht-feuerungen vorgenommen.
Da eine hohe Wärmeentbindung im Bett unter anderem eine gute Durchmischung des Brennstoffs erfordert, wurde die Durchmischung des Brennstoffes mit dem Bettmaterial im Kaltgasmodell (Plexiglas) untersucht. Hierbei wurden die Größe, die Form und die Dichte des Brennstoffes, sowie der Fluidisierungsfaktor, als Kennwert der Wirbelschicht, variiert.
Es konnten folgende Abhängigkeiten bestimmt werden:

Der prozentuale Anteil des Brennstoffes im Wirbelbett, also die Durchmischung, steigt, wenn

- das Volumen der Feststoffkörper sinkt,
- der Fluidisierungsfaktor in einem bestimmten Bereich größer wird,
- die Dichte des Brennstoffes bei gleichem Bettmaterial steigt.

Hinsichtlich des Ortes der Einbringung bedeuten diese Ergebnisse, dass auch in den unteren Bereich von Wirbelschichten geförderte Brennstoffteilchen innerhalb kurzer Zeit nach oben getragen werden und aufschwimmen, wenn sie groß sind und/oder niedrige Dichten aufweisen.

Weiterhin wurde die Wärmeentbindung im stationären Betrieb untersucht. Als variable Parameter dienten bei diesen Versuchen die Betttemperatur und der Fluidisierungsfaktor des Wirbelbettes.
Die Wärmeentbindung weist in einem Fluidisierungsbereich S von 3,5-4,5 (je nach Betttemperatur) ein Maximum auf. Außerdem zeigen die Versuchsreihen deutlich, dass das Niveau der Wärmeentbindung mit der Erhöhung der Betttemperatur nahezu proportional ansteigt. Hier zeigt sich, dass mit ansteigender Betttemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung steigt und somit bereits im Bettbereich ein höherer Ausbrand der Brennstoffpartikel erfolgt.

Zusätzlich wurde die Wärmeentbindung im instationären Betrieb untersucht. Bei diesen Versuchen wurde der von einer vorgegebenen Betttemperatur abkühlenden Wirbelschicht über einen festgelegten Zeitraum eine ebenso festgelegte Menge Brennstoff zugeführt und der Temperaturverlauf in diesem Zeitraum ausgewertet. Der Versuch wurde mit verschiedenen Anfangstemperaturen, Fluidisierungsfaktoren und Brennstoffen, die sich in Größe, Form, Dichte und Heizwert unterscheiden, durchgeführt.
Wie im Kaltgasversuch, lässt sich auch hier tendenziell erkennen, dass die Wärmeentbindung steigt, wenn das Volumen des gewählten Bennstoffs sinkt. Weiterhin zeigt sich, dass der dichtere Brennstoff eine bessere Wärmeentbindung aufweist, als derjenige mit der geringeren Dichte. Außerdem ist erkennbar, dass bei gleichem Brennstoff und vergleichbaren Fluidisierungsfaktoren die Wärmeentbindung mit höheren Betttemperaturen steigt. Dies verifiziert das Ergebnis aus den stationären Versuchen ebenso wie der Zusammenhang zwischen Fluidisierungsfaktor und Wärmeentbindung.

Für die Praxis bedeuten diese Ergebnisse, dass das Einbringen von Brennstoffen in den Reaktor mittels Werfen auf das Bett hinsichtlich der Untermischung keine Nachteile mit sich bringt. Viel mehr beeinflussen Dichte und Größe der Brennstoffteilchen die Verteilung im Wirbelbett.

6.2 Agglomerationsverhalten von Biomasseaschen

Die bei Wirbelschichtprozessen im Brennraum verbleibende Mineralstofffraktion der Brennstoffe (Asche) zeigt unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich ihres Schmelz- und vor allem ihres Sinterbereiches. Wenn diese Parameter im Bereich der Reaktortemperaturen liegen, kann es zu Problemen beim Betrieb führen, indem weiche oder geschmolzene Aschepartikel die Bettmaterialpartikel verkleben. Daher ist die Charakterisierung des thermischen Ascheverhaltens von biogenen Brennstoffen notwendig. Für die Charakterisierung des thermischen Ascheverhaltens fossiler Festbrennstoffe existieren bereits Normen, die jedoch nur unter Vorbehalt auf Biomasse übertragbar sind. Daher wurde ein standardisiertes Verfahren zur Bestimmung des thermischen Ascheverhaltens von biogenen Brennstoffen entwickelt und damit Messungen durchgeführt.
Das neu entwickelte Verfahren wurde aus Vergleichsgründen an die vorhandenen Normen angelehnt. Die einzelnen Verfahrensschritte wurden hinsichtlich ihrer Eignung für Biomasse geprüft und gegebenenfalls modifiziert. Ungenaue oder fehlende Parameter wurden präzisiert und ergänzt.
Im Rahmen der anschließenden Messungen wurden verschiedene Brennstoffe und Mischungen dieser Brennstoffe mit verschiedenen Inertmaterialien und Additiven charakterisiert. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

- klar erkennbare Ausbildung von Eutektika bei Fichtenasche mit Quarz
- alternative Bettmaterialien ergeben keine Änderungen des Sinterbeginns bei Strohasche
- ein Additiv (hier Dolomit) hat nicht immer die erwünschte Wirkung, die Sintertemperatur kann sogar sinken.

Die Schmelzversuche im Erhitzungsmikroskop erlauben zwar Aussagen im Vergleich unterschiedlicher Aschen, sind aber doch Laborversuche, und können die komplexen Abläufe und Zusammenhänge in einer Feuerung nicht wiedergeben. Deshalb wurden zusätzlich Verbrennungsversuche durchgeführt, bei denen Agglomeration an kalten Flächen erzwungen wurde. Hierfür wurde im Bett der Verbrennungsanlage eine Wärmerohreinheit zur Simulation von typischen Tauchheizflächen installiert.
Agglomerationen entstehen nur beim Abkühlen des Reaktors oder an kalten Flächen während des Betriebs. Agglomerate an kalten Flächen im Bettbereich werden aufgrund der Fluidisierungsbewegung zerstört oder verkleinert, außer sie befinden oder sammeln sich an permanent strömungsarmen Zonen. Bei 800°C konnte in diesem System gerade noch kein Betriebsstillstand erzeugt werden. Ab 850°C kann ein Betriebsstillstand aufgrund von Agglomerationen jedoch nicht mehr verhindert werden. Auch die Verwendung von verschiedenen Inertmaterialien sowie schmelzpunktverändernden Additiven kann eine Betriebsstörung nur verzögern. Es zeigte sich, dass ein wesentlicher Parameter für das Auftreten der Agglomeration die Aschemenge war, die im Laufe des Versuchs in die Wirbelschicht eingebracht wurde. Es wurde nun versucht, eine geeignete Methode zur

Bestimmung der Aschebelastung eines Wirbelbettes zu finden, um die Annäherung an einen kritischen Betriebspunkt durch Entnehmen von Bettmaterial messen zu können. Das frühzeitige Erkennen eines kritischen Bereiches würde eine einigermaßen sichere Mitverbrennung von Problembrennstoffen ermöglichen. Es ist jedoch nicht gelungen, eine Aussage über den Ascheanteil des Bettes anhand von Konzentrationsmessungen repräsentativer Ascheinhaltsstoffe zu treffen. Vielmehr hat aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Alkaliverbindungen die Kalium-Konzentration im Bettmaterial mit steigender Verbrennungstemperatur - unabhängig von der Menge an zugeführter Asche - stark abgenommen.

6.3 Hochtemperatur-Chlorkorrosion

Da die Korrosionsproblematik wesentlich von der Zusammensetzung der Brennstoffe abhängt, wurden der Einfluss des Chlor- und Schwefelgehalts auf die Hochtemperatur-Chlorkorrosion mit einer zu diesem Zweck entwickelten Hochtemperatur-Korrosionssonde nachgewiesen. Um die Temperaturen der Korrosionsreaktionen variieren zu können, wurde als Basis der Sonde eine Heatpipe verwendet. Parallel zur Sondenentwicklung wurden die für die Versuche notwendigen Brennstoffeigenschaften (Chlor- und Schwefelgehalte) bestimmt und definierte „Modell-Brennstoffe“ hergestellt. Das Korrosionspotential dieser Brennstoffe konnte anhand des Abtrags einer galvanischen Eisenschicht, welche mit Röntgenfluoreszenzanalyse vermessen wurde, bestimmt werden.
Die Verwendung der entwickelten Kurzzeitsonde ermöglicht eine rasche Aussage über das Korrosionspotential von Brennstoffen.
Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Abtragsrate bei deutlich erhöhtem Chlorgehalt - entsprechend demjenigen von Stroh - allerdings auch eine bisher noch nicht im Detail bekannte Stagnation oder sogar Minderung der Korrosion bei Temperaturen oberhalb 550-600°C. Weiterhin konnte der Effekt eines Zurückdrängens der Korrosion durch Schwefelzugabe in den Brennstoff mit diesen Sonden nachgewiesen werden.

6.4 Ausblick

Die vorliegende Arbeit soll die Probleme bei der thermischen Verwertung von biogenen Brennstoffen darstellen und beurteilen. Die beschriebenen Untersuchungen haben sowohl Lösungen und Erklärungen geliefert, als auch neue Fragen aufgeworfen.

Möglicherweise ist der Betriebsbereich, in dem die Wärmeentbindung ein Maximum erreicht, von der Geometrie des jeweiligen Reaktors abhängig. Dahingehende Untersuchungen an unterschiedlich dimensionierten Modellreaktoren mit gleichem Volumen und gleicher

Leistung können mit einfachen Mitteln ein geometrisches Optimum für die Form des Bettbereichs (z.B. Verhältnis Durchmesser zu Höhe) bestimmen.

Auch verdient die eutektische Ausprägung bei Fichtenasche eine nähere Untersuchung. Für die Verwendung von Additiven gilt dasselbe. Einen weiteren Aspekt stellt die "künstliche" Herstellung von Asche dar. Damit kann der Einfluss bestimmter Elemente nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ beurteilt werden.

Des Weiteren wäre die Bestimmung des Aschegehaltes eines Wirbelbettmaterials, sowie die Identifizierung von problematischen Aschebestandteilen zur Früherkennung von Betriebsstörungen wünschenswert. Generell sollten auch andere Parameter zur Früherkennung von Betriebsstörungen erprobt werden.

Bei der Bestimmung des Korrosionspotentials wurde in dieser Arbeit vor allem auf die Festlegung geeigneter Betriebsparameter und Brennstoffinhalte Wert gelegt. Nachdem reproduzierbare Ergebnisse erreicht werden konnten, bietet sich nun die Möglichkeit weitere Messmethoden zur Oberflächencharakterisierung (hier: Abtragsbestimmung) von Wärmeübertragermaterialien zu erproben.

7 Literaturverzeichnis

[1] Allica, J.H. et al.: “Straw quality for its combustion in a straw-fired power plant”, Biomass and Bioenergy 21, S. 249-258 (2001)

[2] Baxter, L. L. et al.: “The Behavior of inorganic Material in Biomass-Fired Power Boilers” Volume II, Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants, Sandia National Laboratory, US Department of Energy (1996)

[3] Born, M., Seifert, P.: Rauchgasseitige Korrosion an Dampferzeugerheizflächen VDI-Berichte 1390, VDI-Verlag, Düsseldorf, S. 215 – 231 (1997)

[4] Born, M., Seifert, P.: Thermodynamische Berechnungen zur chlorinduzierten Korrosion an Heizflächen von Feuerungsanlagen VGB-TW 214, VGB-Kraftwerkstechnik Verlag techn. wiss. Schriften, Essen (1997)

[5] Brost, O., Mack, H., Wierse, M.: Heat Pipe Technology – A Technology to Improve Solar Thermal Power Systems, 8th Int. Heat Pipe Conf., Peking, China (1992)

[6] Brugger, F.: „Bestimmung grundlegender Einflüsse auf das Agglomerationsverhalten von Wirbelschichtfeuerungen beim Betrieb mit biogenen Brennstoffen“ Diplomarbeit am Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen, TU-München (2002)

[7] CEN, Europäisches Komitee für Normung: CEN/TC 335/WG 4 N 43 Solid Biofuels - Method for the determination of ash content (2001)

[8] Chizzola, R.: Aufnahme und Verteilung von Cadmium, Zeitschrift Arznei- und Gewürzpflanzen, 3 (1998)

[9] Cottis, B.: Corrosion and Protection Centre, UMIST, PO Box 88, Manchester (1995)

[10] Dettner Dr. H. W et al Handbuch der Galvanotechnik, Band II, Verfahren für die galvanische und stromlose Metallabscheidung, München (1966)

[11] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51719, Bestimmung des Aschegehaltes (1997)

[12] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51730, Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens (1984)

[13] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51730, Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens (1998)

[14] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51731, Presslinge aus naturbelassenem Holz (1993)

[15] Department of Energy (U.S.): Clean Coal Technology Demonstration Program, Milliken Clean Coal Technology Demonstration Project (1999)

[16] Dunn, P. D., Reay, D. A: Heat pipes, 4. ed, Pergamon-Press, Oxford (1994)

[17] Eastman, G.: “Clean Coal Power System”, US-Patent No. 4380154 (1983)

[18] European Commission, „Biomass Conversion Technologies“, EUR 18029 EN, Bruessels (1998)

[19] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. "Eigenschaften biogener Festbrennstoffe", Band 17 (2001)

[20] FLS miljø, telefonische Mitteilung (2001)

[21] Groll. M.: Heat Pipe Heat Exchangers in Energy Technology, Int. Conf. Of Energy and Environment, Shanghai, China (1998)

[22] Hansen, L. A. et al.: “Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler” Fuel Processing Technology 64, S. 189-209 (2000)

[23] Henderson, P. et al.: “The use of fuel additives in biomass-fired boilers to reduce corrosion problems” 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam (2002)

[24] Hofbauer, H.: Scriptum zur Vorlesung Wirbelschichttechnik, TU – Wien, 2. Auflage

[25] Husemann, R.U.: „Korrosionserscheinungen und deren Reduzierung an Verdampfern und Überhitzerbauteilen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen“, VGB Kraftwerkstechnik 72, Heft 10, S. 918-927 (1992)

[26] Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der TU-Stuttgart: Auswerteverfahren der Messungen im Ascheschmelzmikroskop

[27] Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Energie aus Biomasse (2001)

[28] Karl, J.: „Dezentrale Energiesysteme“, Oldenbourg Verlag München Wien (2004)

[29] Karl, J.: „Skriptum zur Vorlesung Energetische Nutzung von Biomasse“ Lehrstuhl thermische Kraftanlagen der Technischen Universität München (2000)

[30] Kaufmann, H. und Nussbaumer, Th.: “Bildung und Eigenschaften von Chlorverbindungen bei der Verbrennung biogener Brennstoffe”, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 59, Nr. 7/8, S. 267-272 (1999)

[31] Levin, E.; Robbins, C.; McMurdie H. (Ed.): „Phase Diagrams for Ceramists - Vol. I“; American Ceramic Society (1969)

[32] Lund, H.C., Brüggemann, K. und Duwe, C.: „Strom und Wärme erzeugen mit strohgefeuerten Kraftwerken“, WLB Wasser Luft Boden 6, S. 73-75 (2000)

[33] Madsen, M. und Pedersen, V.D.: “Straw fired CHP-Plant, Operational experience, development and next generation”, in: Tagungsband 12. Europ. Biomasse-Konferenz Biomass for Energy and Industry, 17.-21. Juni, Amsterdam, S. 1545-1548 (2002)

[34] Martinez, J. A. et al. Co-Firing of Biomass, Coal Waste and Coal in Mining Sites for Electric Generation Joule III, Combustion Contractots Meeting, Brüssel (1999)

[35] Meyer, B., Willmes, O. und Röper, B.: „Mechanismen der chlorinduzierten Korrosion von Wirbelschicht-Heizflächen“, VGB Kraftwerkstechnik 75, Heft 12, S. 1043-1048 (1995)

[36] Montgomery, M. Karlsson, A. Larsen, OH. “In-situ corrosion experiments at various straw-fired power plants in Denmark” (2000)

[37] Mory, A., Tauschitz, J. Mitverbrennung von Biomasse in Kohlekraftwerken VGB Kraftwerkstechnik 79, Heft 1, S. 65-70 (1999)

[38] Natarajan, E. et al.: “Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural Residues in Fluidized bed combustion and Gasification systems” Biomass and Bioenergy, Vol. 15, No. 2, S. 163-169 (1998)

[39] Nieminen, J. Palonen, J. Kivelä, M. Zirkulierende Wirbelschichtanlage für Biomassevergasung VGB Kraftwerkstechnik 79, H. 10, S. 130-135 (1999)

[40] Obernberger, I.: „Erforderliche Brennstoffeigenschaften holz- und halmgutartiger Biomasse für den Einsatz in Großanlagen“, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Stuttgart, Band 6 (1996)

[41] Obernberger, I.: „Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente“ dbv-Verlag für die Technische Universität Graz (1997)

[42] ÖNORM M 7153: Presslinge aus naturbelassenem Holz oder naturbelassener Rinde – Pellets und Briketts

[43] Överhettarkorrosion i bioeldad panna-teorier och prov i Västermalmsverket, Falun, Värmeforsk (2000)

[44] Pfeifer, C.: „Catalytic decomposition of tar from product gas of a dual fluidised bed biomass steam gasification process“, TU Wien (2001)

[45] Phase Diagrams for Ceramists Ernest M. Levin, Carl R. Robbins, Howard F. McMurdie, The American Ceramic Society, Inc. (1964)

[46] Plür, R.: „Erfahrungen mit Maßnahmen zur Reduzierung von Korrosion und rauchgasseitiger Ablagerung auf den Heizflächen von Müllverbrennungskesseln“, VGB Kraftwerkstechnik 70, Heft 8, S. 694-701 (1990)

[47] Praktische Galvanotechnik, Lehr- und Handbuch, Saulgau, 4. erweiterte Auflage (1988)

[48] Rasmussen, I. et al.: „Das ELSAM-Kohle und Biomasse-ZWSF-Kraftwerksprojekt“, VGB Kraftwerkstechnik 77, Heft 6, S. 465-469 (1997)

[49] Reichel, H.-H.: „Korrosionserscheinungen in Industrie- und Heizkraftwerken, VGB Kraftwerkstechnik 77, Heft 11, S. 920-926 (1997)

[50] Reichel, H.-H.: „Rauchgasseitige Korrosion in fossilbefeuerten deutschen Kraftwerken“, VGB Kraftwerkstechnik 68, Heft 2, S. 186-197 (1988)

[51] Riedl, R. und Obernberger, I.: „Corrosion and fouling in boilers of biomass combustion plants”, in: Konferenzband 9. Europ. Biomasse-Konferenz, Kopenhagen, S. 1123-1129 (1996)

[52] Rönnquist, E. Överhettarkorrosion i bioeldad panna-teorier och prov i Västermalmsverket, Falun, Värmeforsk (2000)

[53] Sander, B. et al.: „Emissions, corrosion and alkali chemistry in straw-fired combined heat and power plants”, in: Tagungsband 1st World Conf. Biomass for Energy and Industry, Sevilla 5.-9. Juni 2000, James&James Science Publishers Ltd. London, S. 775-778 (2001)

[54] Schaidhauf R. M.: „Systemanalyse der energetischen Nutzung von Biomasse“ Dissertation an der TU München, Fortschrittberichte VDI, Reihe 6, Nr. 404 (1998)

[55] Schirmer, U.: „Korrelation bei Korrosionsproblematik und Dampfparametern bei Müllverbrennungsanlagen“, in: Korrosion in energieerzeugenden Anlagen, VDI Verlag GmbH Düsseldorf, VDI-Berichte Nr. 1680, S. 27-44 (2002)

[56] Schmid, W. Dietl, R.: Technischer Großversuch zur Mitverbrennung von Biomasse in einem Braunkohlekraftwerk VGB Kraftwerkstechnik 79, H. 4, S. 76-82 (1999)

[57] Schmitz, W.: „Konversion biogener Brennstoffe für die Nutzung in Gasturbinen“ Dissertation an der TU München, Fortschrittberichte VDI, Reihe 6, Nr. 459 (2001)

[58] Schneider, M., Yoshida, M., Groll, M.: “Investigation of Interconnected Mini Heat-pipe Arrays for Micro Electronics Cooling”, 11th Int. Heat Pipe Conf., Tokyo, Japan (1999)

[59] Schulz, W., Hauk, R.: „Kombination einer Pyrolyseanlage mit einer Steinkohlekraftwerksfeuerung“ 11. DVV-Kolloquium Stoffliche und Therm. Verwertung von Abfällen, Braunschweig (1998)

[60] Steinbrecht, D. Universität Rostock Fakultät Maschinenbau und Schiffstechnik Lehrstuhl Energiesysteme/ Strömungsmaschinen: Persönliche Korrespondenz (2002)

[61] Strasburger, E., Sitte, P.: „Lehrbuch der Botanik“, 33. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart Jena New York (1991)

[62] Tabellen und Betriebsdaten für die Galvanotechnik, Saulgau, 4 Auflage (1971)

[63] VDI Wärmeatlas, Abschnitt Ml „Wärmerohre“, Springer-Verlag (2002)

[64] VDM Report, Krupp VDM: „Hochtemperaturwerkstoffe der Krupp VDM für den Anlagenbau“ Nr.25 (1999)

[65] VGB-Schlussbericht: „Thermodynamische Berechnungen zur chlorinduzierten Korrosion an Heizflächen von Feuerungen“ Technisch wissenschaftliche Berichte, VGB-TW 214

[66] VGB-Schlussbericht: Untersuchungen an Aschen aus Wirbelschichtfeuerungen, Technisch wissenschaftliche Berichte, VGB-TW 667/71

[67] Waters, E. D.: “Arctic tundra kept frozen by heat pipes” Oil and Gas Journal, Aug. 1974, pp 122 –125

[68] www.thermacore.com

8 Anhang

8.1 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Eigenschaften einiger Vertreter von verwendeten Bettmaterialien 10
Tab. 2.2: Gegenüberstellung der normativen Anforderungen an Holzpellets 13
Tab. 2.3: Brennwerte, Wassergehalte, untere Heizwerte, Schüttdichten und Energiedichten von Biomassebrennstoffen im Vergleich zu Heizöl [40] 16
Tab. 2.4: Anforderungen an die Oxidationsstufen für oxidierbare Elemente 22
Tab. 2.5: Oxidationsstufen der Elemente in verschiedenen Verbindungen 23
Tab. 4.1: Inhaltsstoffe von Biomasseaschen in g/kg Asche 63
Tab. 4.2: Versuchsmatrix Probenkörper 76
Tab. 4.3: Vergleich der Aschegehalte bezogen auf Trockensubstanz Brennstoff 78
Tab. 4.4: Zuordnung der Bezeichnungen der charakteristischen Temperaturpunkte 83
Tab. 5.1: Analysenergebnisse der verwendeten Modellbrennstoffe 125

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schema eines stationären Wirbelschichtreaktors mit üblichen Bezeichnungen der Hauptkomponenten 6
Abb. 2.2: Druckverlauf über einer Wirbelschicht 7
Abb. 2.3: Massenströme einer Förderschnecke mit 80mm Durchmesser (30mm Seele) 13
Abb. 2.4: Biosynthese von Ligninbausteinen [61] 17
Abb. 2.5: Bestandteile der Zellwand von Hölzern 18
Abb. 2.6: Hauptbestandteile von Biomassen am Beispiel sehr trockener Pellets 19
Abb. 2.7: Verteilung der Bestandteile der organischen Komponente von Biomassen am Beispiel von Pellets aus Fichtenholz und Baumwollresten 19
Abb. 2.8: Chlor-Gehalte von Biomasse-Brennstoffen [41] 21
Abb. 2.9: Schwefel-Gehalte von Biomasse-Brennstoffen [41] 21
Abb. 2.10: Glühverluste der Bett- und Zyklonaschefraktion entstanden bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen mit gleich bleibendem lambda von 2 24
Abb. 2.11: Phasendiagramm für das Stoffgemisch K2O-SiO2 25
Abb. 2.12: Schema der Agglomeratbildung an den kalten Düsen der Wirbelschichtdiffusoren 26
Abb. 2.13: Beispiele für Agglomerate aus dem Bettmaterial (links) und einer Agglomeration über den gesamten Reaktorquerschnitt (rechts) 27
Abb. 2.14: Typische Werte für die Zusammensetzung von Aschen, berechnet als Oxide [54], [66] 27

Abb. 2.15: Schema einer Korrosionsmessung mittels schleifender Referenzelektrode zur Messung direkt an der Werkstoffoberfläche [9] 29
Abb. 2.16: Schema der Hochtemperatur Chlorkorrosion [29] 33
Abb. 2.17: Schwefel- und Chlorkonzentrationen von Ablagerungs-Proben [52] 34
Abb. 2.18: Aufbau einer Heatpipe 35
Abb. 3.1: Gut durchmischte (links) und aufschwimmende (rechts) Brennstoffteilchen in der pulsierenden Wirbelschicht 38
Abb. 3.2: Kaltgasversuch mit Blick auf die Wirbelschicht 39
Abb. 3.3: Prozentualer Anteil Pellets im Wirbelbett nach 40s Fluidisierung 41
Abb. 3.4: Prozentualer Anteil Würfel im Wirbelbett nach 160s Fluidisierung 41
Abb. 3.5: Prozentualer Anteil Brennstoff im Wirbelbett nach kurzer (10s) Fluidisierung 42
Abb. 3.6: Schema der Abbrandsituation bei ungünstigen Betriebsparametern: Grössere Brennstoffteilchen und solche mit geringerer Dichte schwimmen auf 43
Abb. 3.7: Energiebilanz am System „Verbrennung im Wirbelbett“ 44
Abb. 3.8: Definition der Wärmeentbindung (heat release) bei stationärem Betrieb, anhand der adiabaten Verbrennungstemperatur 45
Abb. 3.9: 50 kW Wirbelschicht-Brennkammer mit Steuerung 46
Abb. 3.10: Schema der Diffusoren für unterschiedliche Anströmbedingungen des Bettes 47
Abb. 3.11: Schema der Labor-Wirbelschicht-Verbrennungsanlage 47
Abb. 3.12: Wärmeentbindung in der vollfluidisierten 50 kW Versuchsanlage in Abhängigkeit vom Fluidisierungsfaktor S 50
Abb. 3.13: Wärmeentbindung in der teilfluidisierten 50 kW Versuchsanlage in Abhängigkeit vom Fluidisierungsfaktor S 50
Abb. 3.14: Wärmeentbindung in Abhängigkeit von TBett vollfluidisiert 51
Abb. 3.15: Wärmeentbindung in Abhängigkeit von T_{Bett}, teilfluidisiert 51
Abb. 3.16: Wärmeentbindung in Abhängigkeit von TBett, Griechenland 150 kW 52
Abb. 3.17: Energiebilanz am instationären System „Wirbelbett“ 53
Abb. 3.18: Abkühlkurve für die Bestimmung der Wärmeentbindung im instationären Fall 54
Abb. 3.19: Versuchsverlauf zur Bestimmung der Wärmekapazität der Versuchsanlage 56
Abb. 3.20: Wärmeentbindung verschied. Brennstoffe im instationären Betrieb (Quarz 0,33 mm) 58
Abb. 3.21: Wärmeentbindung verschied. Brennstoffe im instationären Betrieb (Quarz 1,0 mm) 58
Abb. 3.22: Wärmeentbindung in Abhängigkeit vom Fluidisierungsfaktor bei TBett=900°C 59
Abb. 3.23: Fichtenpellets vor (links) und nach einem Pyrolyse- bzw. Vergasungsprozess 59
Abb. 3.24: Abbrennendes Brennstoffteilchen auf der fluidisierten (S=3) Wirbelschicht (Bild von oben in den Brennraum) 60
Abb. 3.25: CO-Werte gemessen bei Oberfeuer und anschließender Abschaltung der Brennstoffzufuhr 61
Abb. 4.1: Phasendiagramm für das Stoffgemisch CaO-MgO [45] 64
Abb. 4.2: Phasendiagramm für das Stoffgemisch CaO-SiO2 [45] 65
Abb. 4.3: Phasendiagramm für das Stoffgemisch CaO-MgO-SiO2 [45] 66
Abb. 4.4:Phasendiagramm für das Stoffgemisch K2O-MgO-SiO2 [45] 67

Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Erhitzungsmikroskops nach DIN 51730 71
Abb. 4.6: Definition der charakteristischen Temperaturpunkte aus dem Konturenbild des Probekörpers nach DIN 51730 – Ausgabe 1984 72
Abb. 4.7: Definition der charakteristischen Temperaturpunkte aus dem Konturenbild des Probekörpers nach DIN 51730 – Ausgabe 1998 74
Abb. 4.8: Volumenverringerung durch Sintern (zwischen 1000 °C und 1160 °C), idealisiert nach DIN 51730 – Ausgabe 1998 75
Abb. 4.9: Schmelzverlauf eines Probekörpers, bezogen auf seine relative Höhe 76
Abb. 4.10: Temperaturverläufe für Veraschungen 78
Abb. 4.11: Höhen-Kurve trocken/feucht bei Pressdruck 1,5N/mm2 79
Abb. 4.12: Höhen-Kurve Würfel/Zylinder mit angefeuchteter Asche bei Pressdruck 1,5N/mm2 80
Abb. 4.13: Scharfkantigkeit: Würfel - Zylinder - Würfel. Versuch 3.1: Der Würfel links ist leicht verdreht. 80
Abb. 4.14: Probengröße: Versuch 1.1: 4 Würfel auf zwei Plättchen. Versuch 1.2: 4 Zylinder auf einem Plättchen 81
Abb. 4.15: Höhen-Kurve bei Pressdrücken 1,5N/mm2, 7,1N/mm2 und 18,4N/mm2 82
Abb. 4.16: Charakteristische Temperaturpunkte bei unterschiedlichen Pressdrücken 82
Abb. 4.17: Auswertung: Höhenverlauf mit charakteristischen Temperaturpunkten 83
Abb. 4.18: Ermittlung des Sinterbeginns bei blähenden Aschen 84
Abb. 4.19: Sinterbeginn in oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre mit 30% Quarz 85
Abb. 4.20: Sinterbeginn der bei unterschiedlich hergestellten Aschen mit 30% Quarz 86
Abb. 4.21: Chemische Zusammensetzung von Fichten-, Gras- und Strohasche, hergestellt bei 550°C (nach CEN) 90
Abb. 4.22: Chemische Zusammensetzung von Fichten- und Grasasche, hergestellt bei 850°C 91
Abb. 4.23: Charakteristische Temperaturpunkte bei reinen Brennstoffaschen 92
Abb. 4.24: Höhenverlauf bei reinen Brennstoffaschen 92
Abb. 4.25: Charakteristische Temperaturpunkte bei Fichtenasche-Quarz Gemischen 93
Abb. 4.26: Vergleich des Sinterbeginns mit Bettmaterial Quarz 94
Abb. 4.27: Sinterbeginn von Strohasche mit unterschiedlichen Bettmaterialien 95
Abb. 4.28: Sinterbeginn bei Zugabe von Additiv. Verhältnis Quarz/Asche = 1/1 96
Abb. 4.29: Temperaturverlauf auf der Oberfläche des Thermoölsystems 99
Abb. 4.30: Schema des Versuchsaufbaus der Verbrennungsanlage für die Agglomerationsversuche 100
Abb. 4.31: Tauchheizfläche zur Erzeugung von strömungsarmen Zonen mit ungekühlten und gekühlten Bereichen 101
Abb. 4.32: Beispiel für Temperaturverläufe während eines Verbrennungsversuchs mit Tauchheizfläche 101
Abb. 4.33: Typisches Ende eines Verbrennungsversuchs zur Agglomeration 102
Abb. 4.34: Belastungsgrenzen der einzelnen Brennstoff/Additiv/Bettmaterial-Systeme 104
Abb. 4.35: Analysenwerte bei unterschiedlichen Bettmaterialkonzentrationen in der Probenlösung am Beispiel Quarzbett bei Verbrennung mit 850°C 105

Abb. 4.36: Analysenwerte bei unterschiedlichen pH-Werten der Probenlösung am Beispiel Quarzbett bei Verbrennung mit 800°C *105*
Abb. 4.37: Analysenwerte von Bettmaterialproben der Quarz-Versuche in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur *106*
Abb. 4.38: Analysenwerte von Proben der 850°C-Versuche in Abhängigkeit von der Aschebelastung des Bettes *107*
Abb. 4.39: pH-Werte der Proben in Abhängigkeit von der Aschebelastung des Bettes *108*
Abb. 4.40: Ausgesiebte Agglomerate (> 1,5 mm) aus der Wirbelschicht mit Quarz (links) und Olivin (rechts) als Bettmaterial. Versuche bei 850°C. *108*
Abb. 5.1: Rauchgaskanal mit drei Heatpipes für drei unterschiedliche Oberflächentemperaturen (Blick von oben) *112*
Abb. 5.2: Reineisenbeschichtete Heatpipe *113*
Abb. 5.3: Versuchsaufbau zur Reineisengalvanik *114*
Abb. 5.4: Galvanische Beschichtung mit verunreinigten Elektrolyten und ungenügend aktivierter Kathode *115*
Abb. 5.5: Schema der galvanischen Beschichtungen auf der Heatpipe-Sonde *118*
Abb. 5.6: Versuchsmatrix und mögliche Verläufe der Abtragsraten für Variation des Chlorgehalts und der Wärmeübertrager-Oberflächentemperatur *119*
Abb. 5.7: Versuchsmatrix und mögliche Verläufe der Abtragsraten für S/Cl-Variation *120*
Abb. 5.8: Zubereitung der Mischungen und Herstellung von Modellbrennstoffpellets *121*
Abb. 5.9: Korrosions-Vorversuche mit Rauchgasanalytik (links) und Fe-beschichteter Cu-Stab im Vorversuch (rechts) *122*
Abb. 5.10: Mit Mantelheizung und Messstutzen versehener Wirbelschichtreaktor *123*
Abb. 5.11: Wärmegedämmter Sondenkasten mit Temperaturfühlern und Kühlanschlüssen . *123*
Abb. 5.12: Beispiel für einen Versuchsverlauf der Korrosionsmessung *124*
Abb. 5.13: Beispiel für Temperaturverläufe während einer Korrosionsmessung *124*
Abb. 5.14: Holz mit 4g Cl / kg bei 820°C Rauchgas- und 500°C Heatpipe-Temperatur *126*
Abb. 5.15: Verbrennung von Holz ohne Zusatz bei 800°C Rauchgas- und 400°C Heatpipe-Temperatur *126*
Abb. 5.16: Lage der Messpunkte (rot) mit Darstellung der Einbaulage und Rauchgas-Strömung (RG) *127*
Abb. 5.17: Messungen des Materialabtrags im Anströmbereich bei Variation des Chlorgehalts *128*
Abb. 5.18: Optische Beurteilung der Korrosionsrate in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur *128*
Abb. 5.19: Messungen des Materialabtrags im Abströmbereich bei Variation des Chlorgehalts *129*
Abb. 5.20: Messungen des Materialabtrags im Anströmbereich bei Variation des Schwefel-Chlor-Verhältnisses mit Anzeige der Messfehler *130*
Abb. 5.21: Vergleich von Messfehlern der RFA mit Standardabweichungen der Korrosion *131*