

Methodenentwicklung zur Beurteilung des Schmelzverhaltens von Aschen

von
Michael Wohlmuther

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der
zweiten Diplomprüfung der Studienrichtung Verfahrenstechnik
an der Technischen Universität Graz
über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer

Dipl.-Ing. Dr. techn. Ulrich Hohenwarter
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl
Dipl.-Ing. Bernhard Gatternig

Graz, im April 2010

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

Kurzfassung

Titel: Methodenentwicklung zur Beurteilung des Schmelzverhaltens von Aschen

Autor: Michael Wohlmuther

1. Stichwort: Biomasseasche
2. Stichwort: Ascheagglomeration
3. Stichwort: „Pressure-Drop“ Methode

Als Alternative zu den fossilen Energieträgern kommt gerade der Biomasse als nachhaltige Energiequelle eine große Bedeutung zu. Nachteilig bei der Verbrennung wirkt sich jedoch das ungünstige Erweichungsverhalten der Biomasseaschen auf den Betrieb von Feuerungen aus. Aus diesem Grund ist die Kenntnis über die Agglomerationsneigung des eingesetzten Brennstoffes für einen störungsfreien Betrieb unerlässlich. Die Standardmethode zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens nach DIN 51730 liefert nur unzureichende Informationen über die Temperaturen, bei welchen die Agglomerationsbildung einsetzt. Als Alternative wurde ein Versuchsstand, basierend auf der „Pressure-Drop“ Methode, aufgebaut. Das Prinzip beruht auf der Messung des Differenzdrucks über einer gepressten Probe in einem durchströmten Rohr. Durch das Einsetzen von Versintern in der Probe ändert sich der Strömungswiderstand und damit der Verlauf des Differenzdrucks mit der Temperatur. In ersten Versuchen wurde der Einfluss von Probenmenge, Durchfluss, Aufheizrate und Pressgewicht auf das Einsetzen von Versintern untersucht. Die Variation zeigte eine starke Abhängigkeit von der Aufheizrate, wogegen die anderen Parameter keinen signifikanten Einfluss auf die Sintertemperatur hatten. Die Verifizierung des Zusammenhangs zwischen Differenzdruckverlauf und Versintern erfolgte mit REM-Aufnahmen. Anhand dieser konnte die Evolution von interpartikulären Verbindungen mit steigender Temperatur verfolgt werden. Beim maximalen Differenzdruck war die Anzahl der Schmelzebrücken zwischen den Partikeln noch sehr gering. Im Bereich des nachfolgenden steilen Differenzdruckabfalls nahm sie jedoch rasch zu. Die, mit dieser experimentellen Methode ermittelten, Sintertemperaturen lagen bis zu mehreren hundert Kelvin unter den Erweichungstemperaturen nach der Standardmethode.

Abstract

Title: Development of a method for predicting the melting behaviour of ashes

Author: Michael Wohlmuther

1st keyword: biomass ash

2nd keyword: ash agglomeration

3rd keyword: “pressure-drop” technique

Biomass is of great importance as a future energy source, especially as an alternative to fossil fuels. But the unfavourable softening behaviour of biomass ashes during combustion has disadvantageous effects on the operation of plants. Therefore, knowledge of the tendency to agglomeration of a given fuel is essential for a failure-free operation. The standardized method for determining the melting behaviour of ashes provides only vague temperatures for the onset of agglomeration. As an alternative, an experimental rig, based on the “pressure-drop” technique, was designed. This technique is based on the pressure-drop over an ash-pellet in a sample tube, caused by a constant gas flow, during heating. The onset of sintering in the pellet affects the flow resistance and thus causes a change of the pressure-drop. In first experiments the impact of sample-quantity, flow-rate, heating-rate and compression during the pellet forming on the onset of sintering was analysed. The results showed a heavy impact on the variation of heating-rate, whereas no significant dependence on the other parameters could be identified. The verification of the correlation between pressure-drop and sintering was carried out by the use of scanning electron micrographs. With the help of these photographs the evolution of inter-particle bridges could be tracked. At the temperature of the maximum pressure-drop, the amount of melt bridges between particles was rather small but their number increased rapidly with rising temperature. The sintering temperatures, which were gained with this experimental technique, were several hundred Kelvin below the softening temperatures of the standardized method.

Vorwort

Diese Diplomarbeit entstand bei Austrian Energy & Environment GmbH & Co KG.

Mein Dank gilt der Austrian Energy & Environment GmbH & Co KG, im Speziellen Frau Ing. Hannelore Fraissler und Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Ulrich Hohenwarter für ihre Unterstützung bei den praktischen Arbeiten, sowie Herrn Univ.-Prof. Dr. Ing. Jürgen Karl und Herrn DI Bernhard Gatternig vom Institut für Wärmetechnik der TU Graz für die Betreuung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Freundin, die mich während meiner Studienzeit unterstützten.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 - Alternativer Energieträger Biomasse	1
Kapitel 2 - Aufgabenstellung.....	11
Kapitel 3 - Wirbelschichtfeuerung, Biomasse, Sintermechanismen und Agglomeration	12
3.1 Prinzip der Wirbelschichtfeuerung.....	12
3.1.1 Stationäre Wirbelschichtfeuerung	14
3.1.2 Zirkulierende Wirbelschicht.....	15
3.1.3 Druck-Wirbelschichtfeuerungen.....	16
3.2 Charakterisierung von Biomasse	17
3.2.1 Hauptelemente der Biomasse - organische Verbindungen, Alkali- und Erdalkalimetalle	17
3.2.2 Biomassespezifische Aschecharakteristik und Ascheschmelzverhalten	21
3.2.3 Die Rolle von N, Cl und S bei der Biomasseverbrennung	23
3.3 Sintermechanismen	26
3.3.1 Versintern durch Diffusion	27
3.3.2 Versintern durch „viscous-flow“ - viskoses Fließen	28
3.3.3 Versintern durch Verdampfung und Kondensation	29
3.4 Agglomeratbildung	31
Kapitel 4 - Methoden zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens	37
4.1 Methodenauswahl.....	38
4.1.1 Mechanische Festigkeit - „Compression Strength“.....	38
4.1.2 TMA - Thermomechanische Analyse	39
4.1.3 TCA - Thermal Conductivity Analysis.....	41
4.1.4 Kombination von Dilatometrie und Messung der elektrischen Leitfähigkeit	43
4.1.5 Visuelle Beobachtung - Standardmethode nach DIN 51730	44
4.1.6 Änderung der Porosität bei Erwärmung - „Pressure-Drop“ Methode.....	47
4.1.7 Entscheidung für eine Methode	51
4.2 „Pressure-Drop“ Methode	52
4.2.1 Anforderungen an die Versuchsanlage	52
4.2.2 Versuchsanlage	53
4.2.2.1 Gasversorgung und Gasleitung.....	54
4.2.2.2 Ofen und Temperaturregler.....	56
4.2.2.3 Steuerung, Messwertausgabe und Spannungsversorgung	56
4.2.3 Versuchsdurchführung	59
Kapitel 5 - Versuchsauswertung	62
5.1 Versuche zur Bestimmung der Betriebsparameter	62
5.1.1 Variation der Probemenge.....	64

5.1.2 Variation des Durchflusses	67
5.1.3 Variation der Aufheizrate	69
5.1.4 Variation des Pressgewichtes.....	73
5.1.5 Auswahl der Betriebsparameter.....	76
5.1.6 Vergleichsmessungen	77
5.2 Zusammenhang des Differenzdrucks mit Veränderungen im Gefüge der Ascheproben..	82
5.2.1 Gefügeuntersuchung einer unbehandelten und einer versinteren Probe	82
5.2.2 Evolution der Schmelzebrücken mit fortschreitender Erwärmung	84
5.3 Vergleich der „Pressure-Drop“ Methode mit der Standardmethode nach DIN 51730	94
Kapitel 6 - Zusammenfassung und Ausblick.....	98
Literaturverzeichnis	100
Anhang.....	104

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: zeitlicher Verlauf der CO ₂ -Menge in der Atmosphäre.....	2
Abbildung 1.2: Kohlenstoffkreislauf.....	3
Abbildung 1.3: erzeugte Primärenergie aus Biomasse in 1000t RÖE.....	4
Abbildung 1.4: gesamte erzeugte Primärenergie in 1000t RÖE.....	5
Abbildung 1.5: stationäre und zirkulierende Wirbelschicht.....	8
Abbildung 3.1: schematische Darstellung einer stationären Wirbelschichtfeuerung.....	15
Abbildung 3.2: schematische Darstellung einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung.....	16
Abbildung 3.3: schematische Darstellung einer Druck-Wirbelschichtfeuerung.....	16
Abbildung 3.4: Alkaligehalte von Biomassen.....	19
Abbildung 3.5: Reaktionsmechanismus der Hochtemperatur-Chlorkorrosion an einem Rohrwärmetauscher.....	26
Abbildung 3.6: Versintern durch Diffusion.....	28
Abbildung 3.7: Versintern durch Verdampfung und Kondensation.....	30
Abbildung 3.8: Coating-Schichten an Bettpartikeln.....	31
Abbildung 3.9: schmelzinduzierte/coatinginduzierte Agglomeration.....	32
Abbildung 3.10: wichtige chemische Teilprozesse bei der Bettagglomeration.....	33
Abbildung 3.11: schematische Darstellung der Bildung eines dreischichtigen Coatings.....	34
Abbildung 4.1: Schema einer TMA-Apparatur mit Messwertkurve.....	40
Abbildung 4.2: Schema einer TCA-Apparatur.....	41
Abbildung 4.3: Verläufe der Aufheiz- und Abkühlkurven der TCA.....	42
Abbildung 4.4: Leitfähigkeit und Schrumpfung einer Ascheprobe beim Erwärmen und Abkühlen	43
Abbildung 4.5: Skizze eines Erhitzungsmikroskops.....	44
Abbildung 4.6: Charakteristische Formen der Proben nach DIN 51730.....	45
Abbildung 4.7: Schmelzverlauf eines Probekörpers mit Software ermittelt.....	46
Abbildung 4.8: schematische Darstellung des Versinterns im Probenrohr.....	48
Abbildung 4.9: Verlauf des dimensionslosen Differenzdrucks einer Messung.....	49
Abbildung 4.10: Hysterese im dimensionslosen Differenzdruckverlauf beim Erwärmen und Abkühlen.....	50
Abbildung 4.11: Schema der Versuchsanlage.....	54
Abbildung 4.12: Probenpressling im Rohr ohne (a) und mit Sintermetallscheibe (b).....	55
Abbildung 4.13: Skizze der Versuchsanlage mit Komponenten.....	58
Abbildung 4.14: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke einer unbehandelten Probe sowie nach deren Vorbehandlung bei 430 °C und 580 °C.....	60
Abbildung 4.15: Pressen der Probe.....	61
Abbildung 5.1: unbehandelte Probe und Probe bei bereits eingesetztem Sinterprozess.....	64

Abbildung 5.2: Verläufe der dimensionslosen Drücke bei variiertem Probenmenge	65
Abbildung 5.3: Verläufe von $d(\Delta p)/dT$ bei variiertem Probenmenge	65
Abbildung 5.4: Temperaturen bei Δp_{max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei variiertem Probenmenge ...	66
Abbildung 5.5: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke bei variiertem Durchfluss	68
Abbildung 5.6: Verläufe von $d(\Delta p)/dT$ bei variiertem Durchfluss	68
Abbildung 5.7: Temperaturen bei Δp_{max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei variiertem Durchfluss.....	69
Abbildung 5.8: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke bei variiertem Aufheizrate	71
Abbildung 5.9: Verläufe von $d(\Delta p)/dT$ bei variiertem Aufheizrate.....	71
Abbildung 5.10: Temperaturen bei Δp_{max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei variiertem Aufheizrate	72
Abbildung 5.11: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke bei variiertem Pressgewicht ...	74
Abbildung 5.12: Verläufe von $d(\Delta p)/dT$ bei variiertem Pressgewicht.....	74
Abbildung 5.13: Temperaturen bei Δp_{max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei variiertem Pressgewicht	75
Abbildung 5.14: Änderung der Sintertemperatur in Abhängigkeit von der Parametervariation ..	76
Abbildung 5.15: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke der Vergleichsmessungen	77
Abbildung 5.16: Verläufe von $d(\Delta p)/dT$ bei den Vergleichsmessungen.....	78
Abbildung 5.17: Temperaturen bei Δp_{max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei Vergleichsmessungen ...	79
Abbildung 5.18: Temperaturen bei Δp_{max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei den Messungen mit den Ausgangsparametern	80
Abbildung 5.19: Durchschnittstemperaturen und Standardabweichungen der Versuche mit variierten Parametern und der Vergleichsmessungen	81
Abbildung 5.20: elektronenmikroskopische Aufnahme der Filterasche	81
Abbildung 5.21: REM-Aufnahmen der Filterasche.....	83
Abbildung 5.22: Ausschnitte aus den REM-Aufnahmen der Filterasche	84
Abbildung 5.23: Agglomerat aus der Wirbelschichtfeuerung.....	85
Abbildung 5.24: dimensionsloser Differenzdruckverlauf der Agglomeratprobe mit Punkten für Gefügeuntersuchung.....	86
Abbildung 5.25: REM-Aufnahmen der Proben A, C, E, und F.....	87
Abbildung 5.26: REM-Aufnahme der Probe A (Raumtemperatur) mit lokaler Elementaranalyse	87
Abbildung 5.27: REM-Aufnahme der Probe C (610 °C) mit lokaler Elementaranalyse.....	88
Abbildung 5.28: REM-Aufnahme von Schmelzverbindungen der Probe C (610 °C).....	89
Abbildung 5.29: REM-Aufnahme der Probe E (660 °C) mit lokaler Elementaranalyse	90
Abbildung 5.30: REM-Aufnahme von Schmelzverbindungen der Probe E (660 °C).....	90
Abbildung 5.31: REM-Aufnahme der Probe F (725 °C) mit lokaler Elementaranalyse	91
Abbildung 5.32: REM-Aufnahme von Schmelzverbindungen der Probe F (725 °C) (1).....	92
Abbildung 5.33: REM-Aufnahme von Schmelzverbindungen der Probe F (725 °C) (2).....	92

<i>Abbildung 5.34: Vergleich Versinterungstemperatur („Pressure-Drop“ Methode) mit Erweichungstemperatur (DIN 51730)</i>	<i>95</i>
<i>Abbildung 5.35: Verlauf des dimensionslosen Differenzdrucks der Zyklonasche.....</i>	<i>95</i>
<i>Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen der Zyklonasche (links unbehandelt, rechts versintert).....</i>	<i>96</i>

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1.1: Reichweiten für Erdöl, Erdgas und Kohle</i>	1
<i>Tabelle 3.1: Aschegehalte von ausgewählten Brennstoffen</i>	22
<i>Tabelle 3.2: Kalium-Gehalte und Ascheschmelztemperaturen ausgewählter Aschen</i>	23
<i>Tabelle 4.1: Charakteristische Temperaturen des Ascheschmelzverhaltens</i>	47
<i>Tabelle 4.2: Reglerparameter, ermittelt durch Selbstoptimierung</i>	56
<i>Tabelle 4.3: Konfiguration der Kanäle des Ausgabegeräts</i>	57
<i>Tabelle 4.4: Hauptkomponenten der Versuchsanlage</i>	58
<i>Tabelle 5.1: Hauptbestandteile der Probenasche für die Vergleichsmessungen</i>	63
<i>Tabelle 5.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der charakteristischen Temperaturen bei variiertes Probenmenge</i>	66
<i>Tabelle 5.3: Mittelwerte und Standardabweichungen bei variiertem Durchfluss</i>	69
<i>Tabelle 5.4: Mittelwerte und Standardabweichungen bei variiertes Aufheizrate</i>	73
<i>Tabelle 5.5: Mittelwerte und Standardabweichungen bei variiertes Pressgewicht</i>	75
<i>Tabelle 5.6: Mittelwerte und Standardabweichungen bei den Vergleichsmessungen</i>	79
<i>Tabelle 5.7: Mittelwerte und Standardabweichungen bei Messungen mit den Ausgangsparametern</i>	80
<i>Tabelle 5.8: Hauptbestandteile der Probenasche für die Gefügeuntersuchung</i>	85
<i>Tabelle 5.9: Kalium/Kalzium-Verhältnisse</i>	93

Verzeichnis verwendeter Formelzeichen

Lateinisch:

B	Porosität
D	Durchmesser
E_a	Aktivierungsenergie
g	Erdbeschleunigung
k	Wärmeleitfähigkeit
L	Länge
ΔL	Längendifferenz
m	Masse
p	Druck
Δp	Druckdifferenz
R	allgemeine Gaskonstante
Re	Reynolds-Zahl
S	Querschnittsfläche
T	Temperatur
ΔT	Temperaturdifferenz
u	Geschwindigkeit
x	Höhe

Griechisch:

ζ	Widerstandsbeiwert
η	Dynamische Viskosität
λ	Luftverhältnis
σ	Oberflächenspannung

Indizes:

0	Bezugspunkt
i	innen
max	maximal
Ref	Referenz
S	Sinterpunkt
th	thermisch

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen:

Bbl	billion barrels (10^9)
Bt	billion tons (10^9)
DWSF	druckaufgeladene Wirbelschichtfeuerung
FS	Feuchtsubstanz
Gew%	Gewichtprozent
PCDD/F	polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane
ppmv	part per million (volumsbezogen)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RÖE	Rohöleinheiten
SCR	selective catalytic reduction
SNCR	selective non-catalytic reduction
TCA	Thermal Conductivity Analysis
Tcm	Trillion cubic meters (10^{12})
TMA	Thermomechanische Analyse
Vol%	Volumprozent

Kapitel 1 - Alternativer Energieträger Biomasse

Schon seit Jahrhunderten verwenden die Menschen fossile Brennstoffe zur Energieerzeugung. Mit Beginn der industriellen Revolution in der Mitte des 19. Jahrhunderts begann aber auch der Bedarf an Primärenergie zu steigen. Ein höherer Lebensstandard ist mit einem höheren Energiebedarf verbunden und so ist es nicht verwunderlich, dass der größte Teil der Energie in den Industrieregionen verbraucht wird. Durch den steigenden Wohlstand in den Entwicklungsregionen, wächst aber auch die weltweite Nachfrage nach Ressourcen zur Energieerzeugung. Die fossilen Brennstoffe, die über Jahrtausende unter der Erdoberfläche gebildet wurden, werden jedoch nur noch begrenzte Zeit verfügbar sein. Darum ist es schon jetzt erforderlich nach Alternativen zu suchen bzw. neue Technologien zur Energieerzeugung zu entwickeln. *Tabelle 1.1* enthält Abschätzungen für die Reichweite von Erdöl, Erdgas und Kohle. Die Reichweite errechnet sich aus den bekannten Rohstoffreserven bezogen auf den aktuellen Verbrauch. Quelle für die Daten ist eine Publikation der Europäischen Kommission aus dem Jahre 2008.

Tabelle 1.1: Reichweiten für Erdöl, Erdgas und Kohle

(Quelle: Europäische Kommission, Directorate-General for Energy and Transport (2008))

Energieträger	Reserven	Reichweite in Jahren
Erdöl	1339 Bbl (Enerdata)	47,4
Erdgas	<182 Tcm (Enerdata)	59,8
Kohle	847 Bt (WEC)	150

Neben der begrenzten Reichweite der fossilen Brennstoffe erfordert auch die Belastung der Umwelt durch das freigesetzte Kohlenstoffdioxid (CO₂) ein Umdenken im Brennstoffbeschaffungsverhalten. Eine Grafik der International Energy Agency in IEA (2009) zeigt, dass der CO₂-Gehalt in der Atmosphäre in den letzten 150 Jahren um 35% gestiegen ist (vgl. *Abbildung 1.1*). Ein ähnlicher Trend wird auch für Methan (CH₄) und Distickstoffoxid (N₂O) angegeben. Diese Schadstoffe sind maßgeblich für den Treibhauseffekt und der damit verbundenen Erderwärmung verantwortlich. Der stärkste CO₂-Anstieg wurde in den Jahren von 1995 bis 2005 mit 1,9ppmv pro Jahr beobachtet. Der absolute Wert lag im Jahr 2005 bei 379ppmv. Selbst bei einer Stabilisierung der CO₂-Konzentration auf heutigem Niveau würde die anthropogene Erwärmung der Atmosphäre jedoch noch über Jahrhunderte fortschreiten. Auf Grund der langen Verweilzeit von CO₂ in der Atmosphäre, erfordert selbst eine Stabilisierung der derzeitigen CO₂-Konzentration eine starke Reduktion der derzeitigen globalen Emissionen. Dasselbe gilt auch für die anderen Treibhausgase.

Gt CO₂

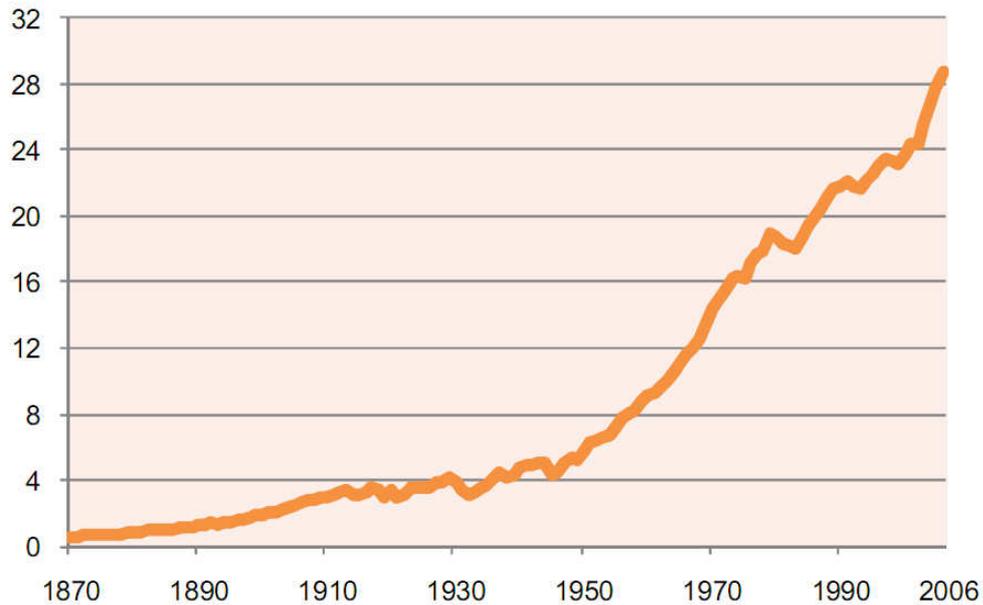


Abbildung 1.1: zeitlicher Verlauf der CO₂-Menge in der Atmosphäre aus IEA (2009)

Bei einer Steigerung des globalen Energiebedarfs um 40% bis 2030 würde dies einen jährlichen CO₂-Ausstoß von über 40Gt bedeuten, gegenüber ca. 28,5Gt im Jahr 2006. Dies wiederum würde zu einer Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur um 2,4 bis 6,4°C bis zum Jahr 2100 führen. Nach der IEA-Statistik betrug der Anteil der fossilen Brennstoffe in der Energieerzeugung im Jahr 2007 ca. 80%, etwa die Hälfte davon entfiel auf Kohle. Bei deren Verbrennung entsteht jedoch auch das meiste CO₂, bezogen auf die erzeugte Energieeinheit. So wird bei der Kohleverbrennung annähernd die doppelte Menge CO₂ freigesetzt, wie bei der Verbrennung von Erdgas.

Eine Alternative zur Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen liegt in der Verwendung von Biomasse. Im Gegensatz zu den fossilen Brennstoffen besteht sie aus kurzzeitig gebundenem Kohlenstoff. Dieser Prozess der Biomasseverbrennung ist an sich CO₂-neutral, da kein zusätzliches CO₂ an die Atmosphäre abgegeben wird. Es wird nur der Kohlenstoff freigesetzt, der in der Wachstumsphase aus der Atmosphäre als CO₂ aufgenommen wurde. Hinsichtlich der freigesetzten CO₂-Menge ist es unerheblich, ob die Biomasse verbrannt oder auf natürliche Weise zersetzt wird (vgl. *Abbildung 1.2*).

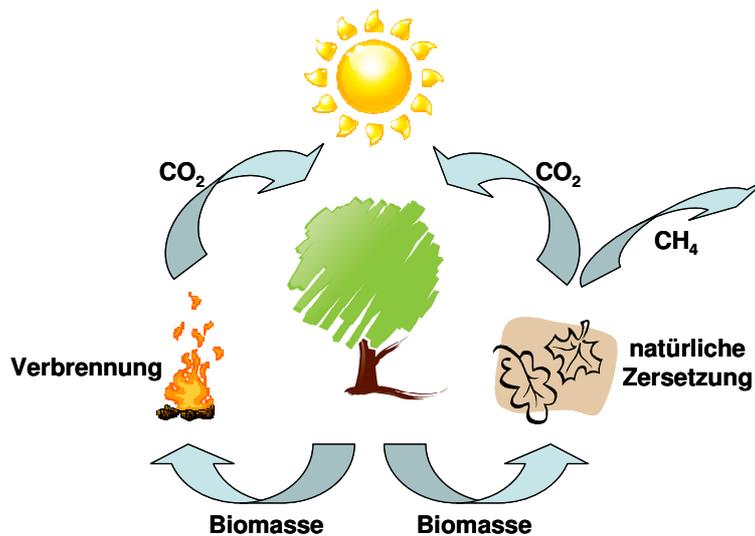


Abbildung 1.2: Kohlenstoffkreislauf

Spliethoff und Hein (1998) gehen von einer möglichen Reduktion der CO_2 -Emissionen von bis zu 93% aus, wenn Biomassebrennstoffe anstatt Steinkohle verwendet wird. Hinsichtlich der Klassifizierung von Biomasse unterscheiden sie einerseits Reste aus der Forst- und Landwirtschaft, die als Abfall anfallen, und andererseits Rohstoffbiomasse, die gezielt für die Verwendung als Brennstoff kultiviert wird. Aus ihren Untersuchungen für die Bundesrepublik Deutschland geht hervor, dass drei bis fünf Prozent der Primärenergie alleine durch die Verwendung der Reststoffbiomasse gedeckt werden könnten.

Kaltschmitt et al. (2009) untersuchten unter anderem die Potenziale der Energiegewinnung aus Biomasse in Europa. Diese Betrachtung beinhaltet die forstwirtschaftlichen Potenziale, die Potenziale aus Rückständen, Nebenprodukten und Abfällen und die Potenziale aus den auf landwirtschaftlichen Nutzflächen angebauten Energiepflanzen. Zur Energiegewinnung stehen jene Biomassen zur Verfügung, die nicht zur stofflichen Nutzung vorgesehen sind sowie jene, die aus dieser ausscheiden. Sie unterscheiden dabei zwischen holzartigen, halmgutartigen und sonstigen Rückständen, Nebenprodukten und Abfällen.

Die größten Nutzer holzartiger Biomasse stellt die Holzindustrie. So erklären sich auch die ausgiebigen Potenziale in den skandinavischen Ländern. Zusätzlich fallen noch größere Altholzpoteziale in den bevölkerungsreichen Ländern, sowie lokale Potenziale an Gehölzschnitt in den südlichen Ländern an. Das gesamte Potenzial dieser Biomassefraktion in den EU 28 (EU 25, Türkei, Bulgarien, Rumänien) beträgt nach Kaltschmitt et al. (2009) ungefähr 1550PJ/a. Zu diesen Potenzialen zählen auch die nicht genutzten Teile des Einschlags und der Anteil des Zuwachses der nicht eingeschlagen wird. Geographisch befinden sich die größten Potenziale in Deutschland, Frankreich, Schweden und Polen.

Das Potenzial der halmgutartigen Biomasse liegt hauptsächlich in den großen Flachländern, wie Frankreich und Deutschland. Bei der erzeugten Energiemenge geben

Kaltschmitt et al. (2009) Potenziale von 470PJ/a bei der anaeroben Vergärung und 870PJ/a bei der thermo-chemischen Konversion an. Diese Potenziale werden durch die Anbauflächen bestimmt, welche nicht für die Nahrungsmittelproduktion benötigt werden. Diese Abschätzung der Nutzflächen beinhaltet zum einen Brachflächen und zum anderen freigesetzte Flächen aus dem Abbau von Überschussproduktion.

Zu den sonstigen Stoffen werden Exkremate aus der Tierzucht, andere landwirtschaftliche Rückstände, wie Ernterückstände und nahrungsmitteluntaugliches Getreide, sowie andere organische Rückstände, wie z.B. Klärschlamm, gezählt. Kaltschmitt et al. (2009) konstatieren diesem Biomasseanteil ein Potenzial von 1350 bis 1710PJ/a.

Insgesamt beläuft sich so das gesamte Potenzial auf ungefähr 3742PJ/a, wobei Kaltschmitt et al. (2009) den Großteil den EU 15 zuordnen. Die neuen EU-Mitgliedsstaaten und Beitrittsanwärter weisen mit Ausnahme von Polen und der Türkei nur geringe Biomassepotenziale auf. Die folgende *Abbildung 1.3* zeigt die erzeugte Primärenergie aus Biomasse und Abfällen (Quelle: eurostat) in 1000t Rohöleinheiten (RÖE). Zum Vergleich dazu ist in *Abbildung 1.4* die gesamte erzeugte Primärenergie in 1000t RÖE dargestellt. Die Zahlenwerte der Diagramme sind im *Anhang A1* in *Tabelle A1.1* und *A1.2* aufgeführt.

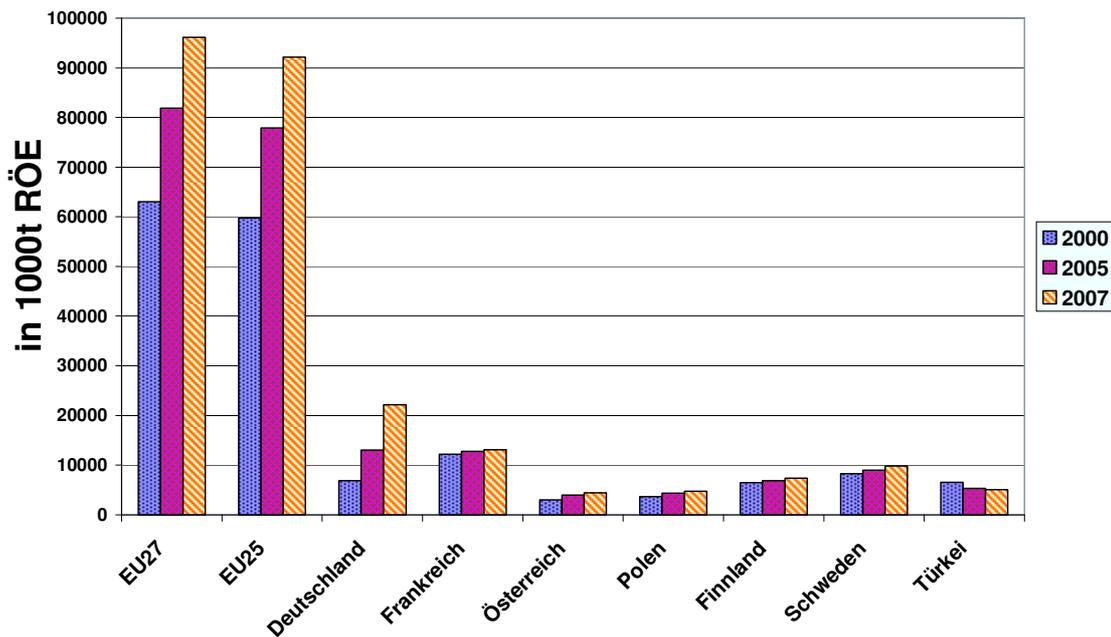
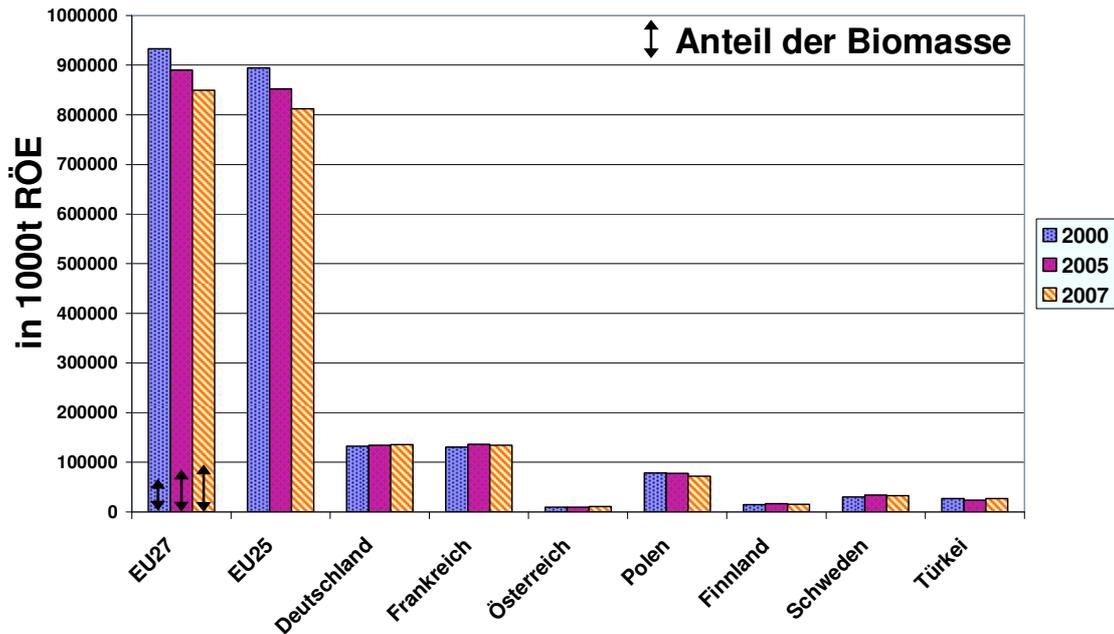


Abbildung 1.3: erzeugte Primärenergie aus Biomasse in 1000t RÖE in den Jahren 2000, 2005 und 2007 (Quelle: eurostat)



**Abbildung 1.4: gesamte erzeugte Primärenergie in 1000t RÖE
in den Jahren 2000, 2005 und 2007 (Quelle: eurostat)**

Für die Zukunft erwarten Kaltschmitt et al. (2009) eine Zunahme der Potenziale holzartiger Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle. Das verfügbare Industrierestholz und die Schwarzlauge korrespondieren mit der künftig steigenden Rundholznachfrage und Verarbeitung. Jedoch bedeutet ein steigender Einschlag auch das Sinken von vorhandenem ungenutztem Zuwachs. Für das Potenzial für Gehölzschnitt und Altholz wird hingegen keine signifikante Änderung erwartet.

Auch für andere Biomassesorten sehen Kaltschmitt et al. (2009) Veränderungen in den Potenzialen. So wird durch den gesteigerten Ertrag bei Getreidepflanzen eine Verschiebung des Korn-Stroh-Verhältnisses in Richtung Korn vorhergesagt, wodurch ein Rückgang für das Strohpotenzial zu erwarten ist. Das Potenzial für Energiepflanzen ist abhängig von der verfügbaren Anbaufläche. Der Nahrungsmittelbedarf, die Umwidmung von landwirtschaftlichen Nutzflächen zu Siedlungsflächen und die Ertrags- und Leistungssteigerungen in der Pflanzen- und Tierproduktion beeinflussen die Flächenpotenziale. Die Freisetzung dieser Flächenpotenziale hängt stark von den agrar- und umweltpolitischen Rahmenbedingungen in den einzelnen Staaten ab.

In IEA (2003) werden der Biomasse als Energieträger sowohl positive als auch negative Einflüsse auf die Umwelt konstatiert. Die Menge an emittierten CO₂ ist bei der natürlichen Zersetzung und der Konversion zur Energiegewinnung gleich groß. So können landwirtschaftliche und andere organische Abfälle noch zur Energiegewinnung genutzt werden, anstatt sie zu deponieren. Andererseits werden jedoch bei der Verbrennung auch gefährliche

Gase emittiert. Weiters wirft sich die ethische Grundsatzfrage auf, ob Ackerflächen für die Erzeugung von Biomasse zur Energiegewinnung anstatt zur Nahrungsmittelerzeugung herangezogen werden sollen.

Energetische Nutzungspfade für Biomasse

Grundsätzlich stehen verschiedene Möglichkeiten zur Energiegewinnung aus Biomasse zur Verfügung:

- Verbrennung
- Pyrolyse
- Vergasung
- Anaerobe Gärung
- Mechanische Extraktion von Ölen

Verbrennung

Reine Biomassekraftwerke sind mit einer Leistung von 20 bis 50 MW und einem Wirkungsgrad um ca. 20% kleinere Anlagen. Energetisch effektiver ist eine Mitverbrennung mit fossilen Brennstoffen. Dabei werden 5 bis 10% des fossilen Brennstoffes durch Biomasse ersetzt. Ein Vorteil der Co-Feuerung ist, dass bereits bestehende Anlagen ohne größere Modifikationen den biogenen Brennstoff mitverbrennen können. Ein weiterer Vorteil der Nutzung von Biomasse sind geringere SO₂- und NO_x-Emissionen. Die Umrüstung auf die Biomassemitverbrennung beeinflusst den Wirkungsgrad eines Kohlekraftwerks nur wenig bis gar nicht.

Pyrolyse

Die Pyrolyse ist ein Zersetzungs-Prozess bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 300 bis 700 °C unter Abwesenheit von Sauerstoff. Die Produkte können fest, flüssig oder gasförmig sein. Bio-Öl hat z.B. den Vorteil einer höheren Energiedichte im Vergleich zu fester Biomasse. Auch eine Weiterverarbeitung bzw. Veredelung ist möglich.

Vergasung

Die Vergasung von Biomasse ist eine Form der Pyrolyse, die bei höheren Temperaturen und Anwesenheit von Sauerstoff stattfindet. Dadurch wird die Gasausbeute optimiert. Das Produktgas ist vielseitiger einsetzbar als die feste Biomasse. Es kann zur Wärme- und Dampferzeugung verfeuert oder in Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Der Einsatz in GUD-Kraftanlagen kombiniert die Verbrennung in einer Gasturbine mit anschließender Dampferzeugung. Dies ermöglicht einen guten thermodynamischen Wirkungsgrad durch die Energiezufuhr auf dem hohen Temperaturniveau der Gasturbine und der Energieabfuhr auf dem niedrigen Temperaturniveau des Dampfkraftprozesses.

Anaerobe Gärung

Bei der Anaeroben Gärung werden die Makromoleküle organischer Abfälle von Bakterien in ein Gemisch aus Methan und CO₂ umgewandelt. Der Methan-Anteil liegt dabei in einem Bereich von 40 bis zu 75%. Dieser Prozess findet unter Luftabschluss (anaerob) statt. Weitere Produkte neben dem Bio-Gas sind unvergäerte Reste als Schlamm und wasserlösliche Substanzen. Auch Deponiegas entsteht nach diesem Prozess. In der Deponie wird es in Rohren zur weiteren Verbrennung gesammelt. Die anaerobe Gärung wird auch in der Fermentation von tierischem Dung eingesetzt. Das erzeugte Gas kann auch wie das Produktgas der Vergasung in Gasturbinen oder zur Wärmeerzeugung eingesetzt werden.

Mechanische Extraktion von Ölen

Zur Ölgewinnung aus Samenkörnern eignen sich besonders öltreiche Pflanzensamen, wie z.B. Raps- oder Sonnenblumensamen. Die so gewonnenen Pflanzenöle können direkt verfeuert werden, oder mit Methanol zu Biodiesel verestert werden. Die Qualitätsanforderungen für Biodiesel sind in der Norm DIN EN 14214 festgelegt. Die Rückstände aus dem Pressprozess können noch verbrannt werden, um auch noch die darin gebundene Energie zu nutzen.

Biomassenutzung in Wirbelschichtanlagen

Vor allem die Wirbelschichtfeuerung ist eine geeignete Technologie zur thermischen Nutzung der Biomassepotenziale. Effenberger (2000) weist auf zwei wesentliche Vorteile dieser Feuerungstechnologie gegenüber der Rostfeuerung und der Staubfeuerung hin. Erstens ermöglicht sie eine einfache Verbrennung qualitativ minderwertiger Brennstoffe und zweitens ist durch eine optimierte Prozessführung eine Reduzierung der SO₂- und NO_x-Emissionen ohne zusätzliche Anlagen zur Rauchgasreinigung möglich.

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Arten von Wirbelschichten in Reaktoren, die stationäre und die zirkulierende Wirbelschicht. Im Gegensatz zur stationären Wirbelschicht, in der das fluidisierte Bettmaterial in der Brennkammer verbleibt, verlässt es bei der zirkulierenden Wirbelschicht den Kessel. In einem der Brennkammer nachfolgenden Zyklon wird das Bettmaterial und Brennstoffreste vom Rauchgas getrennt und in den Kessel zurückgeführt. Typische Temperaturen bei der Wirbelschichtverbrennung liegen zwischen 800 und 950 °C. *Abbildung 1.5* zeigt schematisch den Aufbau von einer Brennkammer einer stationären und einer zirkulierenden Wirbelschicht.

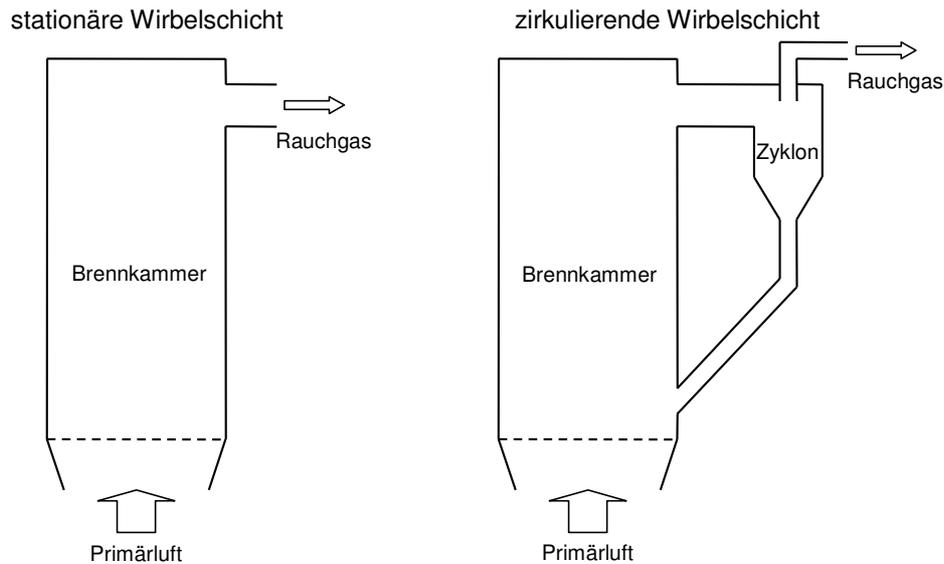


Abbildung 1.5: stationäre und zirkulierende Wirbelschicht

Der Brennstoffeintrag erfolgt in das fluidisierte Bett aus inertem Material, oftmals Quarzsand. Durch die Fluidisierung ist das Sandbett expandiert und wird andauernd durchmischt. Das ermöglicht einerseits eine gute Verteilung des Brennstoffs und andererseits auch der freigesetzten Energie im Wirbelbett. Theoretisch herrscht auf Grund dieser guten Durchmischung eine homogene Temperaturverteilung ohne Temperaturspitzen und -senken vor, die zu Störungen im Betrieb führen könnten. Das Bettmaterial übernimmt bei diesem Prozess auch die Rolle eines Wärmespeichers. Der Anteil an eingebrachtem Brennstoff im Verhältnis zum Bettmaterial beträgt nur wenige Prozent. Die bei der Verbrennung freigesetzte Energie kann in Gasturbinen oder in Kombination mit Wärmetauschern zur Dampferzeugung genutzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die entstehenden Gase weiterzuverarbeiten (Bartels et al., 2008). Eine detailliertere Beschreibung der Wirbelschichtfeuerung erfolgt in *Kapitel 3.1 Prinzip der Wirbelschichtfeuerung*.

Ein Nachteil von Biomasse im Vergleich zu fossilen Brennstoffen ist die geringere Energiedichte. Durch die geringe Schüttdichte und den niedrigeren Heizwert ergeben sich außerdem auch höhere Lager- und Transportkosten als beim Betrieb von Kohlekraftwerken. Obernberger (1997) grenzt auf Grund dieser limitierenden Faktoren die ökonomische Anlagengröße auf eine Feuerungsmaximalwärmeleistung von 0,5 bis ca. 50 MW_{th} ein. Aus diesem Grund werden häufig kleinere, dezentrale Biomasseverbrennungsanlagen errichtet, um die maximale Transportdistanz und damit die Transportkosten gering zu halten. Werther et al. (2000) weisen auf Grund der hohen Investitionskosten von kleineren lokalen Biomasse-Kraftwerken auf eine Mitverbrennung von Biomasse in großen Kohlekraftwerken als die ökonomischste Lösung hin.

Ein weiterer Nachteil speziell bei der Wirbelschichtverbrennung von Biomasse ist die Neigung zur Bildung von Agglomerationen in der Wirbelschicht, sowie auch von Ablagerungen an Wärmeübertragerflächen im Rauchgaskanal. Grund dafür ist der hohe Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen in der Biomasse. Nach Lin et al. (2003) sind es vor allem K_2O - SiO_2 -Verbindungen, die Agglomerationen in der Wirbelschicht durch die Bildung von niedrig schmelzenden Eutektika begünstigen. Neben der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffs und eingebrachten Verunreinigungen können aber auch lokale Temperaturmaxima oder -minima der Grund für Agglomerationen sein.

Agglomerationen und Versinterungen sind ernstzunehmende Probleme beim Betrieb von Wirbelschichtanlagen, die bis zum außerplanmäßigen Abstellen der Anlage führen können. Darum ist es für den reibungslosen Betrieb einer Anlage von großer Bedeutung, das Schmelzverhalten bzw. die Neigung der Asche zum Versintern zu kennen. Die Standardmethode zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens von Brennstoffen erfolgt nach DIN 51730. Sie beruht auf der visuellen Beobachtung eines Probenpresslings in einem Erhitzungsmikroskop während der Erwärmung. Auf Grund der subjektiven Beurteilung von charakteristischen Formen der Probenpresslinge durch den Beobachter ist diese Methode jedoch sehr ungenau und fehleranfällig. Ziel dieser Arbeit ist es, eine alternative Methode zu der Standardmethode zu finden, mit der ohne großen Aufwand das Versinterungsverhalten bestimmt werden kann.

Aufbau der Arbeit

In *Kapitel 2* wird auf Grund der kurzen Einführung im ersten Kapitel die Aufgabenstellung formuliert.

Kapitel 3 beinhaltet eine Beschreibung des Konzepts der Wirbelschichtfeuerung. Im Weiteren werden die Hauptbestandteile von Biomasse behandelt, mit Fokus auf die Neigung zur Aschebildung. Dies betrifft die Elemente selbst aber auch das Zusammenspiel mehrerer Elemente und ihr gegenseitiger Einfluss auf einander. Weiters werden in diesem Kapitel auch verschiedene Versinterungs-Mechanismen und Agglomerations-Mechanismen skizziert.

In *Kapitel 4* werden verschiedene Methoden zur Bestimmung des Versinterungsverhaltens von Aschen beschrieben. Nach einem Vergleich dieser Methoden wird der Entscheidungsprozess für eine Alternative zur Standardmethode nach DIN 51730 skizziert. Darauf folgend werden in diesem Kapitel der Versuchsaufbau einer alternativen Methode zur Ermittlung des Versinterungsverhaltens von Aschen und die Versuchsdurchführung beschrieben.

Kapitel 5 beinhaltet die Auswertung der Versuche zur Beurteilung der Einflüsse der Betriebsparameter auf die Messergebnisse, sowie der Reproduzierbarkeit. Im Weiteren

beinhaltet dieses Kapitel die Auswertung der Messergebnisse zur Bestimmung des Einsetzens von Versintern in den untersuchten Proben.

Im abschließenden *Kapitel 6* werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick für die Verwendung der neuen Methode zur Beurteilung des Sinterverhaltens von Biomasseaschen gegeben.

Kapitel 2 - Aufgabenstellung

Agglomerationen und Versinterungen sind ein ernstzunehmendes Problem in Wirbelschichtfeuerungsanlagen, die bis zum außerplanmäßigen Abstellen der Anlage führen können. Darum ist es für den reibungslosen Betrieb einer Anlage von großer Bedeutung, über die Neigung der Asche zum Versintern bzw. zur Agglomerationsbildung bescheid zu wissen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll die „Pressure-Drop“ Methode, eine experimentelle Methode zur Beurteilung des Sinterverhaltens von Kohlenaschen, auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung der Sintertemperatur von Biomasseaschen überprüft werden. Bei dieser Methode wird der Druckverlust über einer Probe in einem mit Gas durchströmten Rohr in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit gemessen. Dazu soll zuerst ein Versuchsaufbau aufgebaut werden, in dem ein Aschepellet in einem beheizten Rohr platziert und mit einer konstanten Aufheizrate erwärmt wird. Nach den von Al-Otoom (2000) gefundenen Erkenntnissen ändern sich mit dem Einsetzen von Versintern die Porosität bzw. die äußeren Abmessungen des Probenpellets. Der dadurch veränderte Differenzdruckverlauf ist somit ein Zeichen für das Einsetzen von Versintern.

In ersten Versuchen soll durch Variation der Betriebsparameter Probenmenge, Durchfluss, Aufheizrate und Pressgewicht die Auswirkung auf den temperaturabhängigen Differenzdruckverlauf untersucht werden. Aus diesen Ergebnissen sollen optimale Betriebsparameter ermittelt werden. Zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit der „Pressure-Drop“ Methode sollen weiters Vergleichsmessungen mit den optimalen Betriebsparametern durchgeführt werden.

Weiters soll der Zusammenhang von Veränderungen in der Aschenprobe mit dem Differenzdruckabfall untersucht werden. Dazu sollen Proben bei charakteristischen Änderungen des Differenzdrucks visuell auf Sinterbrücken zwischen den Partikeln untersucht werden.

Kapitel 3 - Wirbelschichtfeuerung, Biomasse, Sintermechanismen und Agglomeration

Der Biomasse kommt als nachwachsende und CO₂-neutrale Energiequelle immer mehr Bedeutung zu. An mehreren Stellen in der Literatur, z.B. in Effenberger (2000) und Zevenhoven-Onderwater et al. (2001), wird die Konversion in Wirbelschichtreaktoren als das am besten geeignete Verfahren zur Energiegewinnung aus Biomasse bezeichnet. Dies beruht auf der großen Flexibilität hinsichtlich der Zusammensetzung der eingesetzten Brennstoffe und der geringen Schadstoffemissionen. Jedoch kann der hohe Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen in der Biomasse den Betrieb von Wirbelschichten stören. Der niedrigere Schmelzpunkt von Biomasseaschen erhöht die Neigung zur Bildung von Agglomeraten im Bett und Ablagerungen an Wärmetauscherflächen. Dies führt zu einem eingeschränkten Wärmeübergang an den Heizflächen und Agglomerate in der Wirbelschicht können eine komplette Defluidisierung des Bettes verursachen.

Dieses Kapitel besteht aus drei Teilen. Im ersten Teil wird das Konzept der Wirbelschichtfeuerung behandelt. Der zweite Teil thematisiert die Hauptbestandteile der Biomasse und ihr Zusammenwirken. Im dritten Teil werden verschiedene Versinterungsmechanismen, die unter hohen Temperaturen Kornvergrößerungen verursachen können und der Vorgang der Agglomeratbildung skizziert.

3.1 Prinzip der Wirbelschichtfeuerung

Das Prinzip der Wirbelschicht beruht nach Effenberger (2000) auf der Durchströmung einer Schüttschicht mit einem Gas. Dadurch werden die Partikel in einen wirbelnden Zustand versetzt und es bildet sich eine Schicht mit einer definierten Oberfläche. Dieses Prinzip, einer in der Höhe begrenzten Ausdehnung der wirbelnden Schicht, wird stationäre Wirbelschicht genannt. Mit steigender Gasgeschwindigkeit expandiert die Wirbelschicht und Feststoff wird allmählich ausgetragen. Wird der Feststoffanteil aus dem austretenden Gasstrom abgetrennt und in das Wirbelbett rückgeführt, spricht man von einer zirkulierenden Wirbelschicht.

Beruhend auf diesem Prinzip wird, durch Einbringen von Brennstoff in das Wirbelbett und der Verwendung von Luft als Fluidisierungsgas, die Wirbelschichtfeuerung realisiert. Das Luftverhältnis λ liegt dabei zwischen 1,2 und 1,3. Das Wirbelbett einer Feuerung besteht zum Großteil aus inertem Material, da bei einem reinen Brennstoffeinsatz der zur Verbrennung notwendige Sauerstoff zu rasch verbraucht werden würde. Des Weiteren beinhaltet das Bettmaterial noch Brennstoff, Asche und gegebenenfalls Additive. Die ungerichtete Bewegung der Partikel führt zu einem intensiven Wärme- und Stoffaustausch und einem nahezu vollständigen Ausbrand. Außerdem übernimmt das Bettmaterial auch die Funktion eines

Wärmespeichers zur Stabilisierung der Betttemperatur. Daher ist dieses Feuerungskonzept auch sehr gut für aschereiche und daher niederkalorische Brennstoffe geeignet.

Auch hinsichtlich der Schadstoffemissionen birgt die Wirbelschichtfeuerung Vorteile gegenüber anderen Feuerungskonzepten. Durch die hohen Einbindungsgrade für SO_2 in feste Brennstoffrückstände und die niedrigen Umsetzungsgrade für NO_x ist die Wirbelschichtfeuerung auch ohne nachgeschaltete Rauchgasreinigung relativ emissionsarm. Nach Effenberger (2000) erfolgt die Reduktion der SO_2 -Emission durch die Anwesenheit von alkalischen Bestandteilen (z.B. CaO) in der Asche. Das aus dem Brennstoff stammende CaO bindet das SO_2 in die Asche ein. Alternativ kann auch Kalkstein (CaCO_3), Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) oder Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) als Additiv in die Brennkammer zugesetzt werden. Diese Verbindungen werden bei ca. 850°C in der Feuerung gebrannt und es entsteht CaO . Auf der Oberfläche dieser Partikel reagiert das SO_2 zu CaSO_4 . Die neu gebildete Kalziumsulfatschicht stellt jedoch einen Stofftransportwiderstand für weiteres SO_2 dar. Darum ist eine genügend große spezifische Oberfläche gefordert. Diese kann durch ausreichend kleine Partikel gewährleistet werden. Allerdings ist die Korngröße nach unten limitiert, da sie zumindest geringfügig über der Austragsgrenze liegen muss, um ausreichend lange Verweilzeiten in der Brennkammer zu erreichen.

Die Stickoxide (NO_x) entstehen nach Effenberger (2000) hauptsächlich aus dem Brennstoff-Stickstoff. Die Bildung von thermischen NO_x ist bei den vorherrschenden Temperaturen von 800 bis 900°C vernachlässigbar. Ungefähr 10% des eingebrachten Stickstoffs reagiert zu NO . Durch ein niedrigeres Luftverhältnis λ kann die NO -Bildung reduziert werden. Die Bildung von NO_x wird von der Wirbelgeschwindigkeit, der Schichthöhe, dem vorherrschenden Druck und dem Brennstoffumsatz in einer Volumeneinheit folgenderweise beeinflusst:

- NO -Bildung nimmt mit höherer Wirbelgeschwindigkeit ab
- NO -Bildung steigt mit zunehmender Schichthöhe
- NO -Bildung nimmt mit zunehmenden Druck ab
- NO_x -Emission nimmt mit Brennstoffumsatz in der Volumeneinheit ab

Bei der Wirbelschichtfeuerung kann die Verbrennungsluft gestuft zugeführt werden. Der Verbrennungsvorgang wird so auf mehrere Abschnitte verteilt. In der heißen, primären Zone erfolgt eine unterstöchiometrische Verbrennung ($\lambda < 1$) mit schnell sinkendem Sauerstoff-Gehalt. In der sekundären und tertiären Stufe wird bei ca. 850°C stufenweise Luft zugeführt, um einen möglichst hohen Ausbrand zu garantieren. Ein weiteres Konzept zur Reduktion der NO_x -Bildung ist die Rauchgasrezirkulation. Durch rückgeführtes Rauchgas verringert sich der Sauerstoff-Gehalt in der Verbrennungsluft und beeinflusst so die NO -Bildung.

Die CO -Bildung ist eine weitere Quelle für Schadstoffemissionen. Sie hat nach Effenberger (2000) ein Maximum im Bereich zwischen 600 und 700°C . Solche

Temperatursenken können bei der stationären Wirbelschichtfeuerung z.B. im Bereich des Brennstoffeintrags auftreten. Abhilfe schafft in diesem Fall ein gleichmäßiger Eintrag des Brennstoffs über den gesamten Bettquerschnitt, sowie ausreichende Temperaturen im gesamten Feuerungsraum und die Zuführung von Sekundärluft. Bei der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung herrscht auf Grund der hohen Fluidgeschwindigkeit eine gute Quervermischung in der Brennkammer. So werden bei diesem Feuerungskonzept Zonen mit Temperatursenken vermieden.

3.1.1 Stationäre Wirbelschichtfeuerung

Die stationäre Wirbelschichtfeuerung arbeitet in einem Temperaturbereich von 800 bis 950 °C. Die Temperatur wird durch Abführen der Wärme über Tauchheizflächen oder durch die Feuchte des Brennstoffes stabilisiert. Der Brennstoff kann pneumatisch oder bei kleineren Bettquerschnitten auch mechanisch über Eintragschnecken, Wurfbeschicker oder Fallschächte eingebracht werden. Die Luft zur Fluidisierung tritt über einen Düsenboden in die Brennkammer ein und kühlt diesen auch gleichzeitig. Die Gasgeschwindigkeit beträgt bei der stationären Wirbelschichtfeuerung 1,5 bis 2,5 m/s. Die Druckverhältnisse gibt Effenberger (2000) mit einem Überdruck von 0,12 bis 0,20 bar vor dem Düsenboden und einem Unterdruck von 0,3 bis 0,5 bar nach der Wirbelschicht an. Dabei entfallen 15 bis 20% des Druckverlustes auf den Düsenboden und 80 bis 85% auf das 1,0 bis 1,3 m hohe Wirbelbett. Oberhalb der Schicht werden in bestimmten Höhen Sekundär- und Tertiärluft für eine gestufte Verbrennung zugeführt. Die Brennkammerquerschnittsbelastung beträgt in stationären Wirbelschichten 1 bis 2 MW/m² und die Feuerungswärmeleistung bis zu 100 MW_{th}.

Beim Betrieb sind nach Effenberger (2000) Teillasten bis 75% möglich, wobei die Betttemperatur jedoch großteils erhalten bleiben muss. Laständerungen können über eine Änderung der Wirbelschichthöhe bei konstanter Betttemperatur (T_{Bett}), einer Änderung von T_{Bett} bei konstanter Schichthöhe oder einer Änderung von T_{Bett} und der Schichthöhe realisiert werden. Die Höhe der Wirbelschicht kann über Ablassen oder Zuführen von Bettmaterial eingestellt werden, T_{Bett} über einen höhenverstellbaren Düsenboden, um die eintauchende Heizfläche zu variieren. Die folgende *Abbildung 3.1* zeigt eine schematische Darstellung einer stationären Wirbelschichtfeuerung. Die punktierte Fläche stellt die Ausdehnung des Wirbelbettes dar.

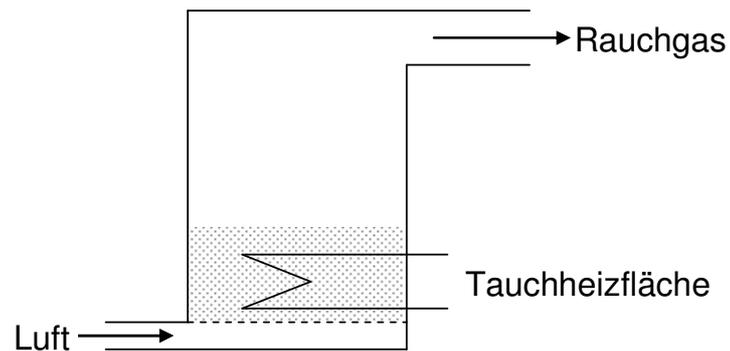


Abbildung 3.1: schematische Darstellung einer stationären Wirbelschichtfeuerung

3.1.2 Zirkulierende Wirbelschicht

Bei der zirkulierenden Wirbelschicht liegt nach Effenberger (2000) die Gasgeschwindigkeit bei 4 bis 7m/s. Damit ist sie größer als die Sinkgeschwindigkeit eines Teils der Einzelkörner des Brennstoffs und des Inertmaterials und ermöglicht so die teilweise Zirkulation des Bettmaterials. Die Höhe der wirbelnden Schicht beträgt 0,3 bis 1,0m. Das Bettmaterial wird durch die höhere Gasgeschwindigkeit teilweise aus der Brennkammer ausgetragen und in einem Abscheidesystem, z.B. einem Heißgaszyklon, vom Rauchgasstrom getrennt. Der Grobgutanteil wird in das Wirbelbett rückgeführt. Das vom Bettmaterial befreite Rauchgas tritt nach dem Zyklon in den mit Konvektionsheizflächen besetzten zweiten Zug ein. Nach diesem Konvektionszug wird in einer Entstaubungsanlage noch die Flugasche aus dem Rauchgas abgeschieden. Die Wände der Brennkammer werden ab einer bestimmten Höhe durch Rohr-Steg-Rohr-Konstruktionen ersetzt, welche bei der Dampferzeugung als Verdampfer fungieren. Die Brennkammerquerschnittsbelastung beträgt bei der zirkulierenden Wirbelschicht 4 bis 6MW/m² bei einer Feuerungswärmeleistung von bis zu 800MW_{th}. Der Feuerungstemperaturbereich liegt zwischen 850 und 950°C. Der gute Wärmeübergang an der Wand wird durch Rezirkulationsströmungen im Inneren der Brennkammer und die hohe Staubbelastung des Rauchgases ermöglicht. Effenberger nennt in diesem Zusammenhang 0,5 bis 20kg Staub pro kg Rauchgas. Das Bettmaterial unterliegt in der Brennkammer einem Zerkleinerungsprozess durch Verbrennung, Kornzerfall und Abrieb. So verbleibt ein Teil in der Kammer und ein Teil zirkuliert.

Vorteile der zirkulierenden gegenüber der stationären Wirbelschicht sind größere Anlagen bei einer kleineren Bettfläche und eine bessere Quervermischung auf Grund der ausgeprägteren Bewegung des Bettmaterials. Dadurch ergibt sich eine gleichmäßige Rauchgastemperatur über die Brennkammerhöhe. Außerdem werden keine Tauchheizflächen benötigt, die im Wirbelbett einer großen Beanspruchung durch Abrasion ausgesetzt sind. In der folgenden *Abbildung 3.2* ist eine zirkulierende Wirbelschichtfeuerung schematisch dargestellt.

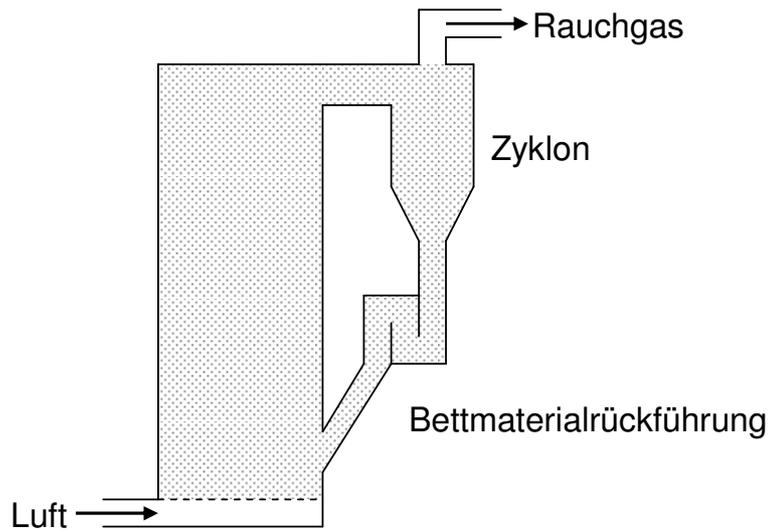


Abbildung 3.2: schematische Darstellung einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung

3.1.3 Druck-Wirbelschichtfeuerungen

Die stationäre und zirkulierende Wirbelschichtfeuerung kann auch als druckaufgeladene Wirbelschichtfeuerung (DWSF) ausgeführt werden. Durch den höheren Druck bei der Verbrennung steigt auch die Verbrennungsdichte und es ergeben sich verbesserte Wärmeübertragungsbedingungen. Dabei steigt die auf die Wirbelbettquerschnittsfläche bezogene Leistung proportional mit dem Druck. Die Brennkammerquerschnittsbelastung liegt nach Effenberger (2000) bei stationären DWSF bei 10 bis 17MW/m² und bei zirkulierenden DWSF bei 20 bis 50MW/m². Dadurch ist es möglich kleinere Gesamtanlagen bei gleicher Feuerungswärmeleistung zu realisieren. Die folgende *Abbildung 3.3* zeigt eine schematische Darstellung einer DWSF.

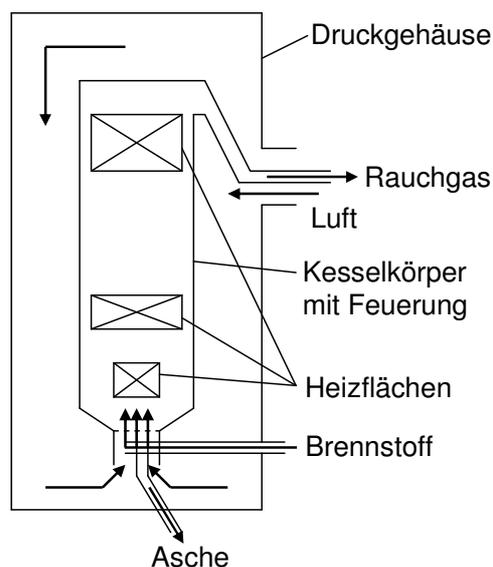


Abbildung 3.3: schematische Darstellung einer Druck-Wirbelschichtfeuerung nach Effenberger (2000)

Die Temperatur im Wirbelbett beträgt ungefähr 850°C und der Druck liegt im Bereich von 12 bis 16bar. Dadurch kann das Rauchgas auch noch in einer nachgeschalteten Gasturbine genutzt werden. Der Einsatz des Rauchgases in einer Gasturbine erfordert jedoch eine ausreichende Entstaubung. Dies kann mit Heißgaszyklonen oder Heißgasfiltern mit keramischen Filterkerzen realisiert werden.

Das Konzept der Wirbelschichtfeuerung eignet sich besonders gut zur Verfeuerung von problematischen Brennstoffen, da die Betriebstemperaturen in einem relativ niedrigen Bereich, zwischen 800 und 950°C, liegen. Biomasse weist hohe Aschegehalte und niedrige Ascheerweichungstemperaturen auf. Dadurch ist dieses Feuerungskonzept prädestiniert für die Energiegewinnung aus biogenen Brennstoffen.

3.2 Charakterisierung von Biomasse

Die Zusammensetzung der Biomasse ist von brennbaren organischen Komponenten dominiert. Daneben beinhaltet sie aber auch mineralische Komponenten, die bei der Verbrennung als Asche in der Feuerung zurückbleiben. Der Anteil der Rückstände variiert bei den verschiedenen Biomassetypen zwischen ca. 0,5Gew% bei Holz bis zu über 40Gew% bei Klärschlamm. Beim Betrieb von Wirbelschichtfeuerungen kommt der Asche gerade im Zusammenhang mit Agglomerationen und Versinterungen eine große Bedeutung zu. Des Weiteren beeinflussen die Elemente Chlor und Schwefel die Migration von Alkalikomponenten sowie Korrosionsvorgänge in der Anlage und sind zusammen mit Stickstoff für Schadstoffemissionen verantwortlich.

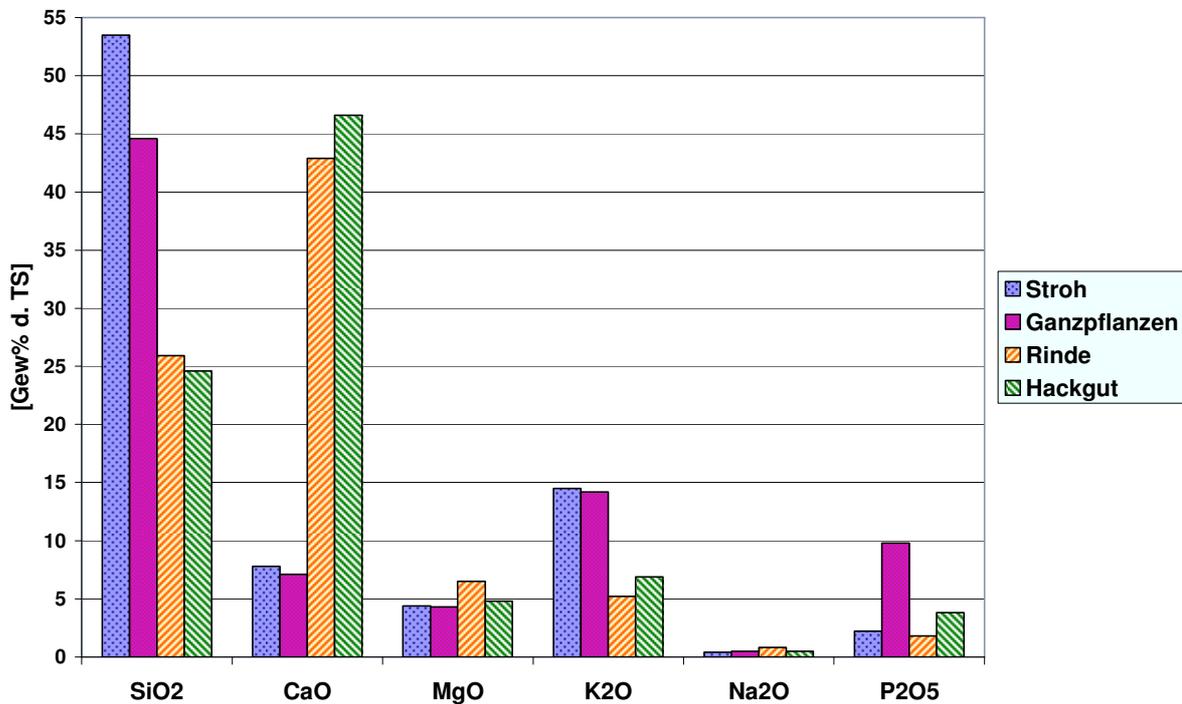
3.2.1 Hauptelemente der Biomasse - organische Verbindungen, Alkali- und Erdalkalimetalle

Die Hauptbestandteile von Biomasse sind organische Verbindungen aus Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H). Die organischen Verbindungen aus diesen Elementen sind Zellulose, Hemizellulose, Lignin, Lipide, Proteine, Stärke, einfache Zucker und Kohlenwasserstoffe. Diese Komponenten der Biomasse werden bei der Verbrennung zersetzt. Khan et al. (2009) geben typische Anteile von 30 bis 60Gew% für Kohlenstoff, 30 bis 45Gew% für Sauerstoff und 5 bis 6Gew% für Wasserstoff an. Diese Werte sind, wie für Biomasse üblich, auf die Trockenmasse bezogen. Außerdem liegen noch Stickstoff (N), Schwefel (S) und Chlor (Cl) in Anteilen von bis zu 1Gew%, in manchen Fällen aber auch weit darüber, vor. Neben diesen Elementen enthält die pflanzliche Biomasse noch weitere Nährstoffe. Kaltschmitt et al. (2000) teilen diese nach ihrer benötigten Menge in Makro- und Mikronährstoffe ein. Zu den Makro- oder Hauptnährstoffen zählen Stickstoff, Kalium (K), Kalzium (Ca), Phosphor (P), Magnesium (Mg) und Schwefel, die bis zu 5Gew% der Trockensubstanz der Pflanze stellen. Zu den Mikronährstoffen oder Spurenelementen zählen Bor (B), Mangan (Mn), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Molybdän (Mo). Sie liegen in Konzentrationen von 0,001 bis

0,03Gew% der Trockensubstanz vor. Eisen (Fe) kann sowohl zu den Makro- als auch zu den Mikronährstoffen gezählt werden. Diese Elemente liegen hauptsächlich frei vor und sind nicht in der organischen Substanz eingebunden. Ihr Gehalt kann zwischen unterschiedlichen Pflanzenarten schwanken und unterscheidet sich auch in den einzelnen Teilen der Pflanzen. Die Nährstoffe haben unterschiedliche Wirkungen auf das Wachstum der Pflanzen. Stickstoff ist das wichtigste Element für das Pflanzenwachstum und beeinflusst die Ertrags- und Qualitätsbildung. Phosphor nimmt im Energiehaushalt eine Schlüsselstellung ein und ist auch ein wichtiges Bauelement für die Zellmembran. Kalium beeinflusst die Bildung von Makromolekülen und ist auch für den Wasserhaushalt der Pflanze verantwortlich. Kalzium ist für das Grundgerüst der Pflanzen und für die Regulierung des Quellungszustandes verantwortlich. Magnesium stellt das Zentralatom des Chlorophylls dar und ist damit für die Photosynthese unentbehrlich. Außerdem beeinflusst es auch den Quellungszustand der Zellen und ist so für die Regulierung des Wasserhaushalts und des pH-Werts verantwortlich.

Die Konzentration der Erdalkali- und Alkalimetalle hat auch einen wesentlichen Einfluss auf den Schmelzpunkt von Biomasseaschen. Dabei wirken sich nach Obernberger (1997) Kalzium und Magnesium normalerweise erhöhend auf den Ascheschmelzpunkt aus, Kalium und Natrium eher erniedrigend. Die Erniedrigung wird durch Chloride und niedrigschmelzende Alkalisilikate bewirkt. Der niedrige Schmelzpunkt der Biomasseaschen kann zu Problemen direkt im Feuerraum durch die Bildung von Agglomeraten führen. Außerdem kann die Schmelze der Flugasche Ablagerungen an den Kesselwänden oder Wärmeübertragerrohren bilden, wodurch sich der Wärmeübergang verschlechtert. Bei Wirbelschichtfeuerungen besteht die Gefahr der Defluidisierung des Bettes infolge der Bildung von Agglomerationen. Die Feuerungstemperatur sollte bei der Verbrennung von Stroh, Ganzpflanzen und Heu in Wirbelschichtfeuerungen den Bereich zwischen 800 und 900°C nicht übersteigen. Die Regulierung der Temperatur im Feuerraum kann allgemein durch wassergekühlte Roste, luft- bzw. wassergekühlte Feuerraumwände oder Rauchgasrezirkulation erfolgen. Bei einer nachgeschalteten Rauchgaskondensationsanlage besteht auch die Möglichkeit Wasser in den Verbrennungsraum einzuspritzen, um die Temperatur zu senken.

Abbildung 3.4 aus Obernberger (1997) zeigt die durchschnittlichen Hauptbestandteile von verschiedenen Biomasseaschen (Stroh, Ganzpflanzen, Rinde und Hackgut).



**Abbildung 3.4: Alkaligehalte von Biomassen
aus Obernberger (1997)**

Von den Alkalimetallen spielt Kalium die wichtigste Rolle hinsichtlich des Schmelzverhaltens. Im Gegensatz zu Natrium kommt es relativ häufig vor, vor allem in landwirtschaftlichen Rückständen. Dies resultiert aus der regelmäßigen Düngung der landwirtschaftlich genutzten Felder. Nach Kaltschmitt et al. (2009) ist Kalium hauptsächlich in den Stängeln und Blättern, weniger in den generativen Organen der Pflanzen enthalten. In diesem Zusammenhang nennen sie einen Kalium-Gehalt in Getreidestroh von 1Gew% und drüber mit einer Bandbreite zwischen 0,2 und 0,5. Der Gehalt an Kalium in den Getreidekörnern beträgt hingegen nur 0,5 bis 0,7Gew%. Im Vergleich dazu erreicht der Kalium-Anteil in Holzbrennstoffen kaum Werte über 0,35Gew% verbunden mit nur sehr geringen Schwankungen. Kalium zählt zu den aerosolbildenden Elementen und ist in oxidiert Form sehr leicht flüchtig. Im Fall der Verbrennung von Biomassebrennstoffen bedeutet dies, dass ein Großteil des Kaliums aus dem Brennstoff in die Gasphase übergeht. Bei der Abkühlung des Rauchgases kondensieren die Kaliumverbindungen auf Flugaschepartikeln und Wärmeübertragerflächen. Im Weiteren können diese Verbindungen mit SO₂ und Chlor reagieren und tragen so zu Korrosionsvorgängen im Rauchgaskanal bei. Der im Bettmaterial zurückbleibende Teil des Kalium kann, wie schon weiter oben ausgeführt, mit Silizium (Si) und Chlor

niedrigschmelzende Kaliumsilikate und -chloride bilden und so die Schmelztemperatur bzw. das Erweichungsverhalten der Asche negativ beeinflussen.

Auch McKendry (2002) beschreibt die große Bedeutung von Alkali- und Erdalkalimetallen im Versinterungsprozess von Biomasseaschen. Die Reaktionen dieser Elemente mit Silizium aus der Asche bildet eine klebrige, mobile Phase. Diese kann im Weiteren zu Agglomerationen oder Anbackungen an Wänden oder Wärmeübertragerflächen führen. Hier fügt McKendry auch hinzu, dass obwohl der Biomassebrennstoff selbst möglicherweise einen niedrigen Gehalt an Silizium hat, ein erheblicher Teil als Kontaminierung des Brennstoffes in das System eingebracht werden kann. Zevenhoven-Onderwater et al. (2006) fanden heraus, dass Kaliumsilikate, mit einem Schmelzpunkt von ca. 750°C, eine klebrige Schicht auf Bettpartikeln bilden können. Diese Schicht wirkt in weiterer Folge als Fänger für kleine Partikel. Durch das Anlagern dieser kleinen Partikel treten sie in Interaktion mit den Bettpartikeln und können einen klebrigen Layer mit einer Schmelztemperatur unter 800°C bilden (siehe dazu auch *Kapitel 3.3.1 „Coating-induzierte“ Agglomeration*). Im Falle der Reaktion von Kalzium mit Silizium entstehen Kalziumsilikate mit einem relativ hohen Schmelzpunkt von ca. 1000°C. Bei Temperaturverhältnissen, wie sie bei der Wirbelschichtverbrennung auftreten, beeinflussen diese Verbindungen kaum die Agglomeratbildung. Auch Skrifvars et al. (1997) untersuchten den Einfluss von Kalium und Silikatmischungen auf das Schmelzverhalten von Aschen. Nach ihren Ausführungen kann sich bei Anwesenheit von passenden Konzentrationen von Chlor, Schwefel, und Kalium sogar schon bei Temperaturen von 550 bis 600°C ein signifikanter Anteil an Schmelze bilden.

Auf Grund des negativen Einflusses von Kalium auf die Feuerungschemie schlagen Khan et al. (2009) eine Vorbehandlung von Biomassebrennstoffen mit hohen Kalium-Gehalten, wie z.B. Stroh, vor. Der vorgeschlagene Prozess basiert auf der Pyrolyse des Brennstoffs bei moderaten Temperaturen. Das Kalium bleibt dabei im kohlenstoffhaltigen Rückstand erhalten und wird danach zusammen mit dem Chlor mit Wasser ausgewaschen. Der gewaschene Rückstand und das Pyrolysegas können danach in einer konventionellen Feuerung verbrannt werden. Allerdings fügen Khan et al. auch hinzu, dass der Waschprozess noch eine weitere Evaluierung erfordert.

Das Erdalkalimetall Kalzium, welches einer Schmelzpunkterniedrigung der Asche entgegenwirkt, ist nach Kaltschmitt et al. (2009) in Anteilen von 0,3 bis 1Gew% in der Biomasse enthalten. Bei Rinde liegt der Wert etwas darüber. In Getreidestroh, Ganzpflanzen und Körnern ist es kaum enthalten. Daher besteht auch die Möglichkeit kalziumhaltige Additive der Verbrennung zuzuführen, um so der Neigung zu Agglomerationen entgegenzuwirken. Ebenso wie Kalzium wirkt auch Magnesium erhöhend auf den Ascheschmelzpunkt. Die Magnesium-Gehalte in Biomassen liegen im Bereich von 0,04 bis 0,1Gew%. Zusammen mit

Phosphor wirken sich höhere Gehalte an Kalzium und Magnesium auch positiv auf den Düngewert der Asche aus.

3.2.2 Biomassenspezifische Aschecharakteristik und Ascheschmelzverhalten

Der anorganische Rückstand nach der Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen wird als Asche bezeichnet. Quellen sind in den Brennstoff eingebundene anorganische Bestandteile, aber auch äußere anorganische Begleitstoffe. Diese äußeren Begleitstoffe sind keine Komponenten der Biomasse, sondern Verunreinigungen, welche durch den Ernteprozess oder andere Manipulation und Lagerung in den Brennstoff geraten sind. Dazu zählen Sand, Erde und Ähnliches.

Zur Bestimmung des Aschegehaltes von Biomassebrennstoffen wird an mehreren Stellen in der Literatur, z.B. bei Kaltschmitt et al. (2009) und Van Loo und Koppejan (2008), auf eine normgerechte Veraschung hingewiesen (CEN/TS 14775-2004). Diese sieht eine Erwärmung der Probe auf eine Temperatur von 250°C bei 5K/min mit anschließendem Halten für 60 Minuten vor, um flüchtige Komponenten vor der eigentlichen Veraschung auszutreiben. Danach wird die Temperatur weiter auf 550°C bei 5K/min erhöht und für 120 Minuten gehalten. Die konventionelle Veraschungsmethode für Kohle kann bei Biomasse nicht angewandt werden. Diese sieht die Veraschung bei 815°C vor. Manche Bestandteile der Biomasse verflüchtigen sich jedoch bei so einer hohen Temperatur. Dadurch würde ein zu niedriger Aschegehalt ermittelt werden.

Die Aschegehalte der verschiedenen Biomassen reicht von 0,5Gew% bei Holz bis zu 7Gew% bei Halmgut. Den höchsten Anteil an Asche hat Klärschlamm. Werther et al. (2000) nennen dazu einen Wert von 41,5Gew%. Bei Biomasse bezieht sich der Aschegehalt immer auf die Trockenmasse. Der Aschegehalt von Holz hängt auch vom Rindenanteil ab. So weist Fichtenrinde nach Kaltschmitt et al. (2009) z.B. einen Aschegehalt von bis zu 5Gew% auf, Kernholz kann jedoch einen Ascheanteil von nur 0,5Gew% erreichen. Darum ist auch der Aschegehalt von Holz aus Kurzumtriebsplantagen höher, da junges Holz einen größeren Anteil an Rinde hat. Die Hauptelemente der Biomasseaschen sind Kalzium, Magnesium, Kalium, Natrium und Phosphor. Sie kommen meistens nicht in Reinform, sondern als Mischoxide vor. Die Angabe der Anteile der elementaren Konzentrationen erfolgt konventionell als Oxide in der höchsten Oxidationsstufe (z.B. CaO, MgO, K₂O, Na₂O, P₂O₅).

Die Erklärung für die unterschiedlichen Anteile an Asche liegt im höheren Mineraliengehalt der Brennstoffe, aber auch an den größeren mineralischen Verunreinigungen, wie Sand, Erde und Steine. Für den Betrieb von Feuerungsanlagen ist ein geringerer Ascheanteil im Brennstoff von Vorteil. Dies betrifft die Ausbringung aus der Feuerung, den Aschetransport, die Lagerung und die Verwertung bzw. Entsorgung. Als Feuerungen kommen für aschenreiche Brennstoffe nur die Rost- und Wirbelschichtfeuerung in Frage. Bei der Verbrennung von aschenreichen

Brennstoffen in Unterschubfeuerungen kann es zur Bildung einer geschlossenen Ascheschicht an der Brennstoffoberfläche kommen. Dadurch wird die Entgasung des Brennstoffes erschwert und es können explosionsartige Gasausbrüche auftreten.

In *Tabelle 3.1* sind die Aschegehalte von Steinkohle, Braunkohle und ausgewählten Biomassebrennstoffen aufgelistet.

Tabelle 3.1: Aschegehalte von ausgewählten Brennstoffen aus Kaltschmitt et al. (2009)

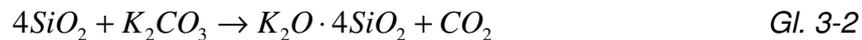
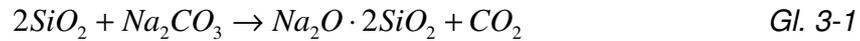
Brennstoff	Aschegehalt [Gew%]	Brennstoff	Aschegehalt [Gew%]
Steinkohle	8,3	Sonnenblumenstroh	12,2
Braunkohle	5,1	Weizenganzpflanzen	4,1
Fichtenholz	0,6	Weizenkörner	2,7
Buchenholz	0,5	Rapskörner	4,6
Rinde	3,8	Landschaftspflegeheu	5,7
Weizenstroh	5,7	Straßengrasschnitt	23,1
Rapsstroh	6,2		

In Obernberger (1997) wird auch angeführt, dass die Dichte, die Korngrößenverteilung und die entstehende Menge der Flugaschepartikel von der anorganischen Zusammensetzung und dem Aschegehalt der Biomassebrennstoffe, sowie auch von der Feuerungsart abhängen. Außerdem führt Obernberger auch an, dass der Wassergehalt einen Einfluss auf die Korngrößenverteilung hat. Bei holzartigen Biomassebrennstoffen zeigten Forschungen, dass bei der Verbrennung von Brennstoffen mit einem Wassergehalt von weniger als 25Gew% d. FS ein beträchtlicher Massenanteil der Flugasche kleiner als $1,0\mu\text{m}$ war. Bei höheren Wassergehalten war eine Tendenz zu größeren Flugascheteilchen zu erkennen bei gleichzeitig verringerter Flugaschemenge.

Als durchschnittliche Flugaschepartikeldichten bei Hackschnitzel- und Rindenfeuerungen wird in Obernberger (1997) der Bereich zwischen 2400 und 2700kg/m^3 genannt. Im Gegensatz dazu liegt die Dichte der Flugaschepartikel aus der Verbrennung von Stroh bei ca. 2200kg/m^3 . Zudem hat sie hohe Gehalte an KCl und H_2SO_4 und eine deutlich höhere Menge an Flugaschepartikeln.

Hinsichtlich des Einsatzes von Biomassebrennstoffen in Wirbelschichtfeuerungen kommt dem Schmelzverhalten der Aschen eine besondere Bedeutung zu. Wie schon weiter oben bemerkt, beinhalten Biomassebrennstoffe größere Anteile an Alkali- und Erdalkalimetallen als fossile Brennstoffe. Obwohl die Wirbelschichtfeuerung sehr gut für den Einsatz von Brennstoffen mit inhomogenen Zusammensetzungen geeignet ist, können durch niedrige Ascheschmelzpunkte erhebliche Probleme im Betrieb auftreten. Diese reichen von klebrigen Ablagerungen an den

Wärmeübertragerflächen bis zur Defluidisierung des Wirbelbettes durch die Bildung von Agglomeraten. Durch Reaktion der Alkalimetalle Kalium und Natrium mit dem Silizium aus dem Bettmaterial können sich niedrigschmelzende Verbindungen bilden. Werther et al. (2000) beschreiben diese Reaktionen mit den Gl. 3-1 und Gl. 3-2.



Reines SiO₂ hat einen Schmelzpunkt von 1450°C. Die eutektischen Mischungen nach Gl. 3-1 und Gl. 3-2 haben jedoch einen Schmelzpunkt von 874°C bzw. 764°C. In *Tabelle 3.2* sind Gehalte an K₂O und die charakteristischen Temperaturen des Ascheschmelzverhaltens dargestellt. Diese charakteristischen Temperaturen werden durch Beobachtung der Ascheprobe bei Erwärmung in einem Erhitzungsmikroskop ermittelt. Eine detaillierte Erklärung der normgerechten Beurteilung des Ascheschmelzverhaltens nach DIN 51730 erfolgt in *Kapitel 4.1.5 Visuelle Beobachtung - Standardmethode nach DIN 51730*.

Tabelle 3.2: Kalium-Gehalte und Ascheschmelztemperaturen ausgewählter Aschen aus Werther et al. (2000)

Brennstoff	Biomasse				Kohle	
	Weizen	Roggen	Hafer	Gerste	Kolumbianisch	Russisch
K ₂ O [Gew% in der Asche]	6,6	19,2	40,3	40,3	2,2	2,4
Erweichungs-temperatur [°C]	900-1050	800-850	750-850	730-800	1283	1282
Halbkugel-temperatur [°C]	1300-1400	1050-1150	1000-1100	850-1050	1353	1363
Fließ-temperatur [°C]	1400-1500	1300-1400	1150-1250	1050-1200	1427	1404

Im Gegensatz zu den Alkalimetallen Kalium und Natrium bewirken die Erdalkalimetalle Kalzium und Magnesium eine Erhöhung des Ascheschmelzpunktes. So können kalzium- oder magnesiumhaltige Additive dem Bettmaterial zugesetzt werden, um Agglomerationen entgegenzuwirken. Neben dem Problem niedriger Ascheschmelzpunkte gilt es jedoch auch noch Schadstoffemissionen und Korrosionsvorgänge zu beherrschen.

3.2.3 Die Rolle von N, Cl und S bei der Biomasseverbrennung

Stickstoff

Die Stickstoff-Konzentrationen im Brennstoff sind nach Obernberger (1997) stark von der Art des Brennstoffes abhängig. Holzhackschnitzel haben einen geringen Stickstoff-Gehalt von unter 0,5Gew%, Landschaftspflegeheu und Fichtennadeln von 1 bis 2Gew% und Grasschnitt über

2Gew%. Die Verbrennung der Biomasse findet üblicherweise zwischen 800 und 1000°C statt. Bei diesen Temperaturen erfolgt die NO_x-Bildung beinahe ausschließlich aus dem Brennstoff-Stickstoff. In der Asche ist dabei kaum Stickstoff eingebunden. Bei Brennstoffen mit niedrigem Stickstoff-Anteil kann die Bildung von NO_x durch Primärmaßnahmen beeinflusst werden. Dazu gehören räumlich getrennte Verbrennungszonen für Primär- und Sekundärluft und ein reales Luftverhältnis λ zwischen 0,6 und 0,8 in der Primärverbrennungszone (entspricht tatsächlichem λ von 0,9 bis 1,1 auf Grund unvollständiger Durchmischung). Weiters kann durch die Wahl einer geeigneten Feuerungstemperatur im Bereich von 1100 bis 1200°C, einer Verweilzeit von mindestens 0,5 Sekunden und einem möglichst geringen Gesamtluftüberschuss in der Sekundärverbrennungsstufe die Bildung von NO_x reduziert werden.

Bei hohen Stickstoff-Konzentrationen schlägt Obernberger (1997) Sekundärmaßnahmen, wie z.B. das SNCR- (selective non-catalytic reduction) oder das SCR- (selective catalytic reduction) Verfahren vor. Beim SNCR-Verfahren wird in einem genau einzuhaltenden Temperaturbereich von 850 bis 950°C Harnstoff oder Ammoniak in eine Reduktionskammer eingeblasen. Beim Überschreiten des Temperaturbereichs steigen die NO_x-Emissionen signifikant an, beim Unterschreiten wird die gewünschte Reduktion nicht erzielt. Mit dem SNCR-Verfahren ist eine Minderung der NO_x-Emissionen von bis zu 70% möglich. Das SCR-Verfahren ermöglicht NO_x-Reduktionen von über 80%. Der Katalysator kann dabei im staubbeladenen Gasstrom (High-Dust-Schaltung) oder nach der Staubabscheidung (Low-Dust-Schaltung) eingesetzt werden. Dabei sollte er auf einer Temperatur über 260°C arbeiten, um hohe Entstickungsgrade zu gewährleisten. Außer den hohen Investitionskosten für den Katalysator sind auch noch Ascheablagerungen im Katalysator ein Problem des SCR-Verfahrens. Seine minimale Arbeitstemperatur von 260°C muss für den Filter auf jeden Fall vermieden werden. Dadurch ergeben sich für eine Schaltung eines Filters vor die Entstickungs-Anlage zusätzliche anlagentechnische Probleme.

Chlor

Bei der Verbrennung geht nach Obernberger (1997) beinahe das gesamte im Brennstoff enthaltene Chlor in die Gasphase über. Dabei bilden sich Cl₂, HCl und Alkalichloride. In Folge der Abkühlung der Rauchgase kondensiert das Chlor teilweise als Alkali- und Erdalkalisalze. Diese lagern sich an Flugaschepartikeln und an den Rohrwänden des Wärmetauschers ab und werden so in die Asche eingebunden. Das restliche Chlor wird als Aerosol oder HCl emittiert.

Nach Obernberger (1997) liegt die Bedeutung von Chlor in der korrosiven Wirkung des Elements selbst und seiner Verbindungen, weiters aber auch in der Bildung von polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F), die bei der Verbrennung von chlorhaltigen Brennstoffen entstehen. Das größte Problem im Zusammenhang mit der Chlor-Konzentration in Biomassebrennstoffen ist die Korrosion. Probleme mit HCl können ab einem Chlor-Gehalt von

0,1Gew% auftreten und sind daher für die Verbrennung von Biomasse mit höheren Gehalten, wie Stroh, Gräser oder Fruchttresten von Bedeutung. Maßnahmen gegen die chlorinduzierte Korrosion sind z.B. Reinigungssysteme für Wärmetauscher, Beschichtungen für Kesselrohre oder die Verwendung geeigneter korrosionsbeständiger Materialien. Außerdem besteht die Möglichkeit das Rauchgas mit Kalkstein zu waschen oder die Sorption des Chlors an die Flugasche auf der Oberfläche der Gewebefilter.

Schwefel

Obernberger (1997) zufolge geht der im Brennstoff enthaltene Schwefel zum Großteil in die Gasphase über. Bei der Verbrennung bilden sich SO_2 , SO_3 und Alkali- und Erdalkalisulfate. In Folge der Abkühlung im Rauchgaskanal kondensieren diese Sulfate, wie auch Chlor, an Flugaschepartikeln und an den Rohrwänden der Wärmetauscher. Das SO_2 wird teilweise durch eine Reaktion sulfatisch an die Flugasche gebunden. Das restliche SO_2 wird mit dem SO_3 emittiert. Messungen zufolge wurden bei der Verbrennung von Holzhackschnitzel und Rinde bei Staubabscheidung mit Multizyklonen ohne Feinstaubabscheider zwischen 40 und 70% des im Brennstoff enthaltenen Schwefels in die Asche eingebunden, mit Feinstaubabscheider sogar zwischen 70 und 90%. Bei der Verbrennung von Stroh und Ganzpflanzen, mit der Feuerung nachgeschaltetem Gewebefilter, lag die Einbindung von Schwefel nur zwischen 45 und 55%. Die Einbindung hängt stark von den Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalimetallen im Brennstoff und der Effizienz der Staubabscheidung ab. Der hohe Gehalt an Kalzium in Hackgut und Rinde verbessert die Einbindung von Schwefel in die Asche.

Limitierend auf den Schwefel-Gehalt des eingesetzten Brennstoffes wirkt sich nach Obernberger (1997) sein indirekter Einfluß auf die Korrosion aus. Zuvor gebildete Alkali- und Erdalkalichloride werden in höherem Maße sulfatisiert, je niedriger die Rauchgastemperatur ist. Dabei wird Cl_2 freigesetzt. Findet diese Reaktion bereits im Feuerungsbereich statt, sollten sich keine Probleme bezüglich der Korrosion ergeben, da das Cl_2 im Rauchgasstrom verbleibt und nicht in direkten Kontakt mit Anlagenteilen kommt. Die Sulfatation von Ascheschichten an Wärmetauschern birgt jedoch die Gefahr der Korrosion. Das entstehende Chlor geht zwar zum Großteil als Cl_2 in den Rauchgasstrom über, geringe Anteile diffundieren jedoch durch die porösen Zunderschichten an die Rohrwand. Auf Grund der darüberliegenden Schichten liegt an dieser Stelle eine reduzierende Atmosphäre mit sehr kleinen Sauerstoff-Partialdrücken vor. Durch den Mangel an Sauerstoff wird die Reaktion von Eisen und Cl_2 zu FeCl_2 ermöglicht. Das freigesetzte gasförmige FeCl_2 diffundiert in Richtung Rauchgasstrom und reagiert an Orten mit höherer Sauerstoff-Konzentration zu Fe_3O_4 . Bei dieser Reaktion wird wieder Cl_2 freigesetzt, welches zum Teil zurück an die Rohrwand diffundiert und wieder mit dem Eisen reagiert. Treibende Kraft dieser Reaktion ist der temperaturabhängige Dampfdruck des FeCl_2 . Niedrigere Temperaturen erniedrigen den FeCl_2 -Dampfdruck. Der gesamte Reaktionsmechanismus läuft,

zwar verlangsamt, aber trotzdem ab. Der Mechanismus der Hochtemperatur-Chlorkorrosion ist mit den Reaktionsgleichungen in *Abbildung 3.5* dargestellt.

N_2 CO_2 O_2 SO_2 SO_3 $MeCl(g)$	Rauchgas	SO_2 O_2
Sulfate/Chloride Silikate	Asche- ablagerungen	$Cl_2 + K_2SO_4 \longleftrightarrow SO_2 + O_2 + KCl$
Fe_2O_3 + Asche	äußere Oxidschicht	
Fe_3O_4 + FeS	innere Oxidschicht	$3 Fe_2O_3 \longleftrightarrow 1/2 O_2 + 2 Fe_3O_4$
		$3 Cl_2 + Fe_3O_4 \longleftrightarrow 2 O_2 + 3 FeCl_2$
$FeCl_2$	Korrosions- front	$4 Cl_2 + FeS + Fe_3O_4 \longleftrightarrow SO_2 + O_2 + 4 FeCl_2$
		$Cl_2 + Fe \longleftrightarrow FeCl_2$
Stahlrohr	Rohrwand	$p_{FeCl_2} = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ bar bei } 400 - 520 \text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 3.5: Reaktionsmechanismus der Hochtemperatur-Chlorkorrosion an einem Rohrwärmetauscher aus Obernberger (1997)

Organische Verbindungen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff stellen den Hauptanteil der Biomasse. Nebenbei enthält sie auch Alkali- und Erdalkalimetalle, welche mit Silizium niedrigschmelzende Silikate bilden und so die Erweichungstemperaturen der Aschen vermindern. Dadurch wird die Bildung von Versinterungen und Agglomerationen begünstigt.

3.3 Sintermechanismen

Trotz der niedrigen Schmelztemperaturen von Aschekomponenten entstehen Agglomerate in Wirbelschichtfeuerungen in erster Linie nicht durch das Schmelzen und wieder Erstarren von Bettmaterial. Vielmehr verbinden sich die Partikel durch Sintern, der Bildung von interpartikulären Bindungen unterhalb der Schmelztemperatur, miteinander. Dieser Prozess beruht auf unterschiedlichen Mechanismen, welche im Folgenden skizziert werden.

Siegell (1984) bezieht sich bei der Erklärung von Versintern auf die Pulvermetallurgie. Dort wird der Mechanismus des Versinterns von Partikeln entweder als eine Wanderung von Löchern oder Gitterfehlstellen, oder eine Bewegung von Atomen zu einem Ort geringerer Dichte im Material beschrieben. Zur Erklärung von Versintern hinsichtlich dessen Auftretens in Wirbelschichten lässt sich eine etwas bildhaftere Erklärung anstellen. Beim Kontakt zweier Partikel in einer Wirbelschicht neigen diese dazu sich zugunsten einer verminderten Oberflächenenergie zu verbinden. Auf Grund der kinetischen Energie, die durch das Fluid in das System eingebracht wird, werden diese Verbindungen aber wieder aufgebrochen. Die

Versinterungsrate, also die Geschwindigkeit mit der sich eine Verbindung zwischen zwei Partikeln bildet und weiter wächst, ist von der vorherrschenden Temperatur abhängig. Erst bei Erreichen einer ausreichend hohen Temperatur werden die Bindungen zwischen den Partikeln stark genug, um der Zerstörung durch die Fluidbewegung zu widerstehen. Beim Verharren unter ausreichend hohen Temperaturen für eine genügend lange Zeit verwachsen die kleinen zu einem einzigen dichten Partikel. Dieser Prozess basiert auf der Minimierung der Oberflächenenergie. So verringert sich die Porosität und damit die Oberfläche in der Partikelanhäufung und die Festigkeit steigt.

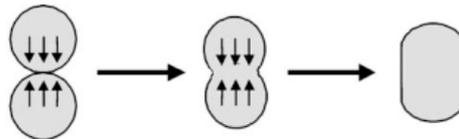
Daraus ist auch sofort ersichtlich, dass die Neigung zum Versintern und in weiterer Folge die Bildung von Agglomeraten von der vorherrschenden Temperatur im Wirbelbett und von der eingebrachten kinetischen Energie durch die Fluidbewegung abhängt. Außerdem hat auch das Material einen Einfluss auf das Versinterungsverhalten. Siegell (1984) beschreibt vier verschiedene Mechanismen die zwar physikalisch unterschiedlich sind, jedoch durchaus gleichzeitig auftreten können. In diesen Fällen ist zumeist ein Mechanismus dominierend.

- Versintern durch Oberflächendiffusion
- Versintern durch Volumendiffusion
- Versintern durch „viscous flow“ - viskoses Fließen
- Versintern durch Verdampfung und Kondensation

3.3.1 Versintern durch Diffusion

Versintern durch Oberflächen- und Volumendiffusion wird hier gemeinsam behandelt, da sie auf dem gleichen Mechanismus beruhen. Siegell (1984) beschreibt das Phänomen als eine Bewegung von Atomen von Bereichen höherer Dichte zu Bereichen mit geringerer Dichte mit einer gleichzeitigen Gegenbewegung von Gitterfehlstellen. Die Oberflächendiffusion spielt bei der Verdichtung versinterter Partikel eine eher untergeordnete Rolle, da so nur eine geringe Materialbewegung stattfindet. Jedoch ist sie gerade zu Beginn, in der ersten Phase des Versinterns, auf Grund der niedrigen Aktivierungsenergie dafür verantwortlich, dass eine erste Bindung zwischen den Partikeln entsteht. Erst dadurch wird ein weiteres Zusammenwachsen möglich. Durch die Vergrößerung des Querschnitts der Verbindungsstelle zwischen den Partikeln wird ein ausgeprägter Materietransport durch Volumendiffusion ermöglicht. Siegell fügt hinzu, dass die Mechanismen der Versinterung durch Diffusion ausschließlich durch die Bewegung von geladenen Atomen von ihren Gitterplätzen an freie Stellen vonstatten gehen. Vorstellbar ist dieser Mechanismus so, dass die Konzentration von Fehlstellen in den Berührungspunkten zwischen den Partikeln höher ist, als in den anderen Bereichen auf der Partikeloberfläche. Der Grund dafür ist, dass die Fehlstellenkonzentration auf einer konkaven Oberfläche höher ist, als auf einer konvexen Oberfläche.

Auch Frederick et al. (2004) beschreiben den Mechanismus der Diffusion als eine Bewegung von Ionen entlang von Korngrenzen, auf der Oberfläche oder im Inneren des Partikels. Auch hier wird das erste Aneinanderhaften der Partikel durch die schnelle Wirkung der Oberflächendiffusion erklärt. Nach dieser ersten Berührung bewegen sich weitere Ionen aus dem Inneren der Partikel zur Verbindungsstelle und es entsteht ein neues Partikel mit einer geringeren Länge als die Durchmesser der ursprünglichen Partikel. Dieser Mechanismus ist in *Abbildung 3.6* dargestellt.



**Abbildung 3.6: Versintern durch Diffusion
aus Frederick et al. (2004)**

Siegell (1984) und Frederick (2004) weisen diesen Mechanismus vornehmlich metallischen und kristallinen, also auch keramischen, Materialien zu. Weiters merkt Frederick an, dass dieser Mechanismus für reine Materialien sehr gut erforscht ist, jedoch noch nicht für Mischungen, zu denen auch die Verbrennungsrückstände zählen.

Auch Berbner und Löffler (1994) erklären das Wachsen von Verbindungen zwischen Partikeln im Versinterungsprozess mit der Migration von Atomen, die aus der Partikeloberfläche zur Verbindungsstelle zweier Partikel wandern bzw. der Bewegung von freien Gitterstellen von der konkaven, interpartikulären Verbindungsstelle hin zur konvexen, freien Partikeloberfläche. Auch hier wird sowohl auf die Volumendiffusion als auch auf die Oberflächendiffusion als Mechanismus des Massentransports bzw. als Ursache für die Wanderung von Gitterfehlstellen hingewiesen.

3.3.2 Versintern durch „viscous-flow“ - viskoses Fließen

Siegell (1984) beschreibt den Versinterungs-Mechanismus durch viskoses Fließen als einen, von der Oberflächenspannung induzierten Materialtransport. Begründen lässt sich dieser Materietransport durch Unterschiede in der Oberflächenspannung, die von der Krümmung der Oberfläche abhängen. So wird auf Grund dieser Differenzen Material von konvexen zu konkaven Oberflächen transportiert. Angewendet auf den Versinterungsvorgang in Wirbelschichten bedeutet dies, dass bei Partikelkontakten Material vom Partikelkörper zu den Kontaktstellen transportiert wird. Da sich aus dem Begriff „viscous flow“ bzw. viskoses Fließen auch auf die Beteiligung einer flüssigen Phase schließen lässt, gibt Siegell auch dazu eine Erklärung. Bei Oberflächen mit sehr kleiner Krümmung und hoher Oberflächenspannung des Materials können die Kräfte, die das viskose Fließen hervorrufen, das Äquivalent von sehr hohen Drücken erreichen. Materialien, die unter hohen Scherspannungen zum Kriechen

neigen, weisen bei entsprechender Beanspruchung auch eine signifikante Verformung durch viskoses Fließen auf.

Mikroskopisch betrachtet resultiert das viskose Fließen nach Siegel (1984) aus der Bewegung von Gitterebenen im Gegensatz zur reinen Atombewegung bei Mechanismen die auf Diffusion beruhen. Diese Bewegung ganzer Ebenen bringt auch ein schnelleres Wachstum der Verbindungsstellen zwischen Partikeln. Es kann auch angenommen werden, dass die Partikelverbindungen, die durch viskoses Fließen entstehen, stabiler sind, als solche, die durch Diffusion entstehen. Dieser Mechanismus tritt bei den meisten polymerischen, amorphen und nichtmetallischen Verbindungen auf.

Auch Seville et al. (2000) beschreiben in ihrer Publikation das Versintern durch viskoses Fließen. In ihrer Betrachtung stellen sie die Materiebewegung durch die Neigung die Oberflächenenergie zu vermindern, der Viskosität des Materials gegenüber. Die Minimierung der Oberflächenenergie ist relativ temperaturunabhängig. Die dynamische Viskosität η folgt jedoch einer Arrhenius-Funktion der Temperatur (Gl. 3-3).

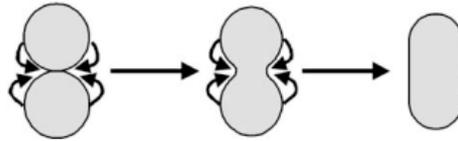
$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Gl. 3-3}$$

Aus Gl. 3-3 ist ersichtlich, dass die Viskosität mit steigender Temperatur sinkt und der Versinterungsprozess schneller fortschreitet.

Skrifvars et al. (1998) unterscheiden im Zusammenhang mit dem Versintern durch „viscous-flow“ niedrigviskose und hochviskose Schmelzen. Niedrigviskose Schmelzen können bei Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalisalzen auftreten. In diesem Fall hängt die Neigung zum Versintern vom Schmelzenanteil und damit von der Zusammensetzung und der Temperatur ab. Bei Anwesenheit von Silizium in der Asche können hochviskose Schmelzen auftreten. Diese Silikatschmelze kann eine glasartige Phase bilden, die beim Durchwandern des Schmelzbereichs zu niedrigeren Temperaturen nicht kristallisiert.

3.3.3 Versintern durch Verdampfung und Kondensation

Nach Frederick et al. (2004) beruht dieser Mechanismus des Versinterns auf der Verdampfung und Kondensation von flüchtigen Komponenten im Partikel. Diese Bestandteile verdampfen von Flächen mit geringer Krümmung und kondensieren im Bereich der engen Krümmungen der Verbindungen zwischen den Partikeln. In der ersten Phase des Versinterns entsteht so ein Partikel, das der Länge der beiden Einzelpartikel entspricht. In dieser Phase bewegen sich die Mittelpunkte der beiden Partikel nicht aufeinander zu. Dieser Mechanismus resultiert nach Frederick et al. in einer geringeren Schrumpfung der Partikel. In der folgenden *Abbildung 3.7* ist dieser Schritt dieses Versinterungs-Mechanismus dargestellt.



**Abbildung 3.7: Versintern durch Verdampfung und Kondensation
aus Frederick et al. (2004)**

Siegell (1984) beschreibt den Materialtransport durch Verdampfen und Kondensieren bzw. dessen Geschwindigkeit als eine Funktion der Differenz der Gleichgewichtspartialdrücke über den verschiedenen Flächen. Grundlage dieser Betrachtung ist der niedrigere Dampfdruck über einer konkaven Fläche im Vergleich zum Dampfdruck über einer ebenen Fläche. Dies kann so visualisiert werden, dass ein Atom in einer gekrümmten Oberfläche weniger Nachbaratome hat und dadurch leichter aus dem Verband ausbrechen kann. Dieser Zusammenhang wird durch die Kelvin-Gleichung (Gl. 3-4) aus Menzel (1960) beschrieben. Darin steht p_0 für den Dampfdruck über einer ebenen Fläche, p für den Dampfdruck über der gekrümmten Fläche, σ für die Oberflächenspannung und r für den Radius der Oberfläche. Weiters sind noch die allgemeine Gaskonstante R , die Temperatur T und das molale Volumen V enthalten.

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot \frac{V}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Auch Berbner und Löffler (1994) weisen auf einen Materietransport zwischen nahen konkaven und konvexen Bereichen von Partikeln auf Grund der unterschiedlichen vorherrschenden Gleichgewichtsdampfdrücke hin. Allerdings fügen sie auch hinzu, dass eine genaue Beschreibung der physikalischen Vorgänge, die dem Materietransport zugrunde liegen, sehr schwierig ist. In der Regel sind die Partikel nicht ideal kugelförmig und außerdem bedecken möglicherweise auch Adsorbat- oder Oxidschichten die Partikel, die zu veränderten Verhältnissen auf der Oberfläche führen.

Die hier vorgestellten Mechanismen beschreiben das Grundprinzip des Versinterns. Sie beruhen auf der Diffusion, der Bewegung von ganzen Gitterebenen oder dem Verdampfen und wieder Kondensieren von Materie an den engen Verbindungsbrücken von Partikeln. Im Folgenden wird näher auf die Agglomeratbildung in Wirbelschichtfeuerungen eingegangen.

3.4 Agglomeratbildung

Nachdem in *Kapitel 3.3* die verschiedenen Mechanismen des Massentransports zwischen Partikeln betrachtet wurden, wird in diesem Kapitel die Bildung von Agglomeraten in Wirbelschichtfeuerungen behandelt.

Visser (2004) führte Untersuchungen von Agglomeraten aus Wirbelschichtreaktoren aller Größen, vom Labormaßstab bis zu kommerziellen Anlagen, durch. Bei den Proben ließen sich zwei extreme Formen der Agglomeration unterscheiden. Die erste extreme Form der Agglomerate beruht auf der „schmelzinduzierten“ Agglomeration. Eine Schmelze-Phase mit einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung wie die Asche klebt Bettmaterial- oder Aschepartikel zusammen. Die zweite Form der gefundenen Agglomerate resultierte aus einem gleichmäßigen mehrschichtigen Coating, das auf den Oberflächen der Partikel des Wirbelbettes gebildet wurde. Unter bestimmten kritischen Bedingungen, z.B. dem Erreichen einer kritischen Stärke des Coatings (1 bis 1,5µm), einer kritischen Temperatur oder dem Zusammenspiel dieser beiden Faktoren, können sich Verbindungen zwischen den Coating-Schichten der einzelnen Partikel bilden. Diese ersten Agglomerate im Wirbelbett können zu einer partiellen Defluidisierung im Wirbelbett führen. Dadurch können wiederum lokale Hotspots entstehen, in welchen ausreichend hohe Temperaturen zum Anschmelzen oder Klebrigwerden der Coating-Schichten herrschen. In *Abbildung 3.8* sind die um ein Bettpartikel angelagerten Schichten gut zu erkennen.

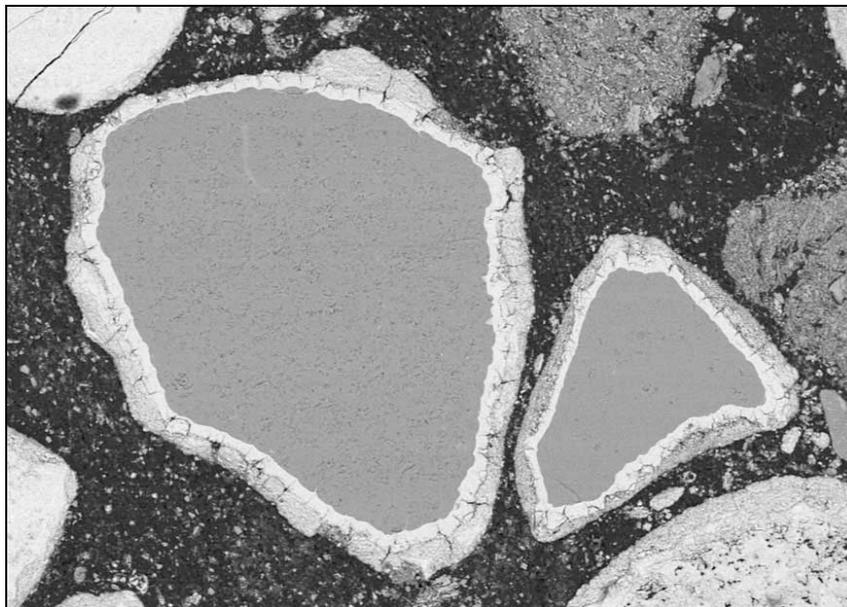
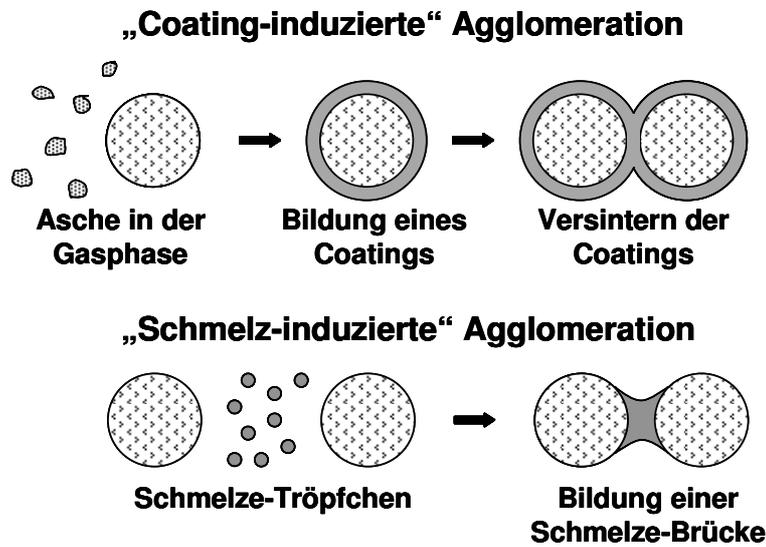


Abbildung 3.8: Coating-Schichten an Bettpartikeln

In der nachfolgenden *Abbildung 3.9* sind die schmelz-induzierte und die coating-induzierte Agglomeration schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.9: schmelz-induzierte/coating-induzierte Agglomeration
nach Visser (2004)**

Nach Tranvik (2007) ist die coating-induzierte Agglomeration die Hauptursache für Agglomerationsvorgänge bei der Wirbelschichtverbrennung von Biomassebrennstoffen.

„Coating-induzierte“ Agglomeration

Diese Art der Agglomeration beruht auf der Bildung von klebrigen Coatings auf der Oberfläche der Wirbelbettpartikel. Öhman et al. (2000) unterscheiden bei diesem Vorgang mehrere chemische Teilprozesse.

Zu Beginn der Coating-Bildung lagert sich Asche an das Bettmaterial an. Diesen Schritt beschreiben Öhman et al. (2000) als eine Kombination aus

- der Anlagerung von kleinen Partikeln an die Oberfläche des Bettmaterials
- der Kondensation von gasförmigen Alkaliverbindungen auf den Bettmaterialpartikeln
- der Reaktion der gasförmigen Alkaliverbindungen, wie KCl, KOH, K_2SO_4 und Kalium, an der Bettmaterialoberfläche

Im Folgenden lagert sich mehr und mehr Materie an den Bettpartikeln an und die innere Schicht erfährt eine Homogenisierung und Härtung durch Versintern. In ihrer Studie stellten Öhman et al. (2000) auch fest, dass bei den untersuchten Proben keine Alkalisulfate und Chloride in der homogenen inneren Schicht vorhanden waren. Daraus schlossen sie, dass diese Spezies auch nicht am Agglomerationsprozess teilnehmen. Die Schritte der Coating-Bildung, wie Öhman et al. sie beschreiben, sind in *Abbildung 3.10* dargestellt.

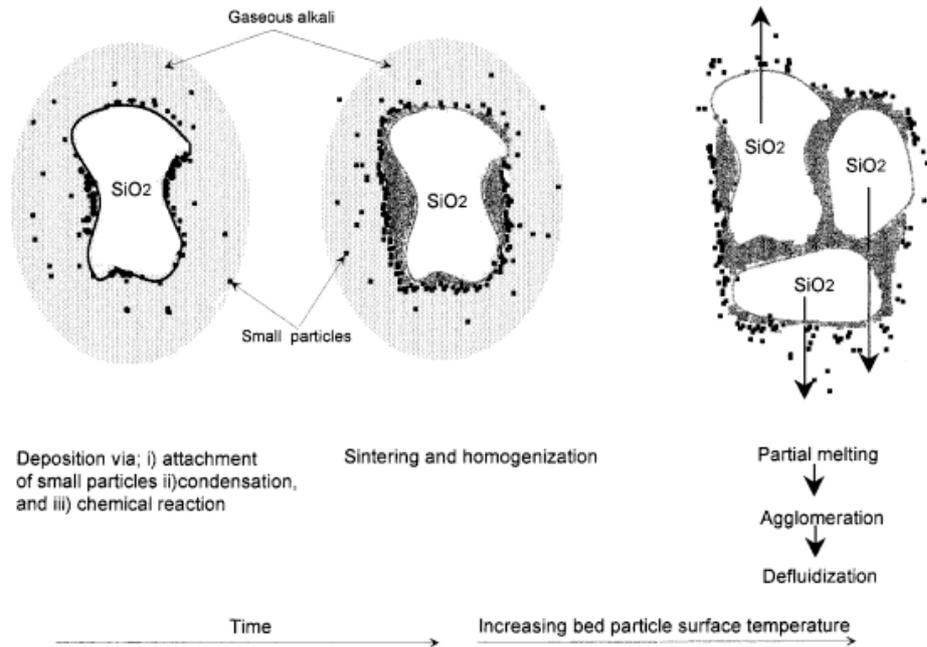


Abbildung 3.10: wichtige chemische Teilprozesse bei der Bettagglomeration aus Öhman et al. (2000)

Zuerst entstehen Ascheablagerungen auf den Bettmaterialpartikeln. Dies kann nach Öhman et al. (2000) durch das Anhaften von kleinen Partikeln auf der Bettmaterialoberfläche, durch Kondensation von Alkali-Spezies (KCl, KOH, K₂SO₄, Kalium) auf den Bettpartikeln oder durch chemische Reaktion gasförmiger Alkali-Spezies auf der Partikeloberfläche erfolgen. Während der weiteren Anlagerung von Materie auf der Partikeloberfläche wird die innere Schicht homogenisiert und durch Sintern verstärkt.

Aus diesen Beobachtungen schlossen Öhman et al. (2000), dass die Adhäsionskräfte, die zur temperaturkontrollierten Agglomeration führen, vom Schmelzverhalten der homogenen Silikatschicht kontrolliert werden. Somit sind auch Silikatschmelzen die Ursache für die Agglomeration. In ihren Untersuchungen konnten sie feststellen, dass Coatings mit einem hohen Kalium-Gehalt und einem geringeren Kalzium-Gehalt bereits bei Temperaturen unter 900 °C einen beträchtlichen Teil Schmelze enthielten. Coatings mit einem geringen Kalium-Gehalt und hohem Kalzium-Gehalt zeigten hingegen erst bei Temperaturen deutlich über 900 °C einen Schmelzenanteil.

Visser (2004) unterscheidet in seiner Studie zwei Formen der Coating-Bildung auf den Bettmaterialpartikeln, nämlich die Ausbildung von zwei- oder dreischichtigen Coatings. Das in der Biomasse reichlich vorkommende Kalzium reagiert bevorzugt zu beständigen Kalziumsilikaten. Die Ausbildung einer dritten Schicht ist von der Anwesenheit von Kalium bzw. Kaliumsilikaten abhängig. Ein großer Teil des mit dem Brennstoff eingebrachten Kaliums verlässt durch die relative hohe Flüchtigkeit von Kaliumchloriden und Kaliumsulfaten die Anlage und nimmt nur in begrenztem Maße an der Coating-Bildung teil. In diesem Fall bildet sich ein

zweischichtiges Coating mit einer refraktären bzw. sehr beständigen, äußeren Schicht aus. Im anderen Fall, der Bildung eines dreischichtigen Coatings, beschreibt Visser die Bildung einer zusätzlichen, kaliumreichen Reaktionsschicht zwischen der inneren Schicht und dem SiO_2 -Bettpartikel durch die Anlagerung von Kaliumsilikaten, die mit dem Brennstoff ins System eingebracht wurden. Gerade diese Reaktion der Kaliumsilikate mit dem Bettmaterial, sofern es sich dabei um SiO_2 handelt, wie in Vissers Versuchen, läuft sehr schnell ab, schneller als der auf Diffusion beruhende Transport von Kalium zur Reaktions-Schicht. Dadurch bilden sich dickere Reaktions- und Kaliumsilikat-Zonen aus, jedoch nur dünne refraktäre äußere Schichten. Bei Anwesenheit größerer Mengen an Kaliumsilikaten schreitet diese Schichtenbildung sehr schnell voran. Als Folge ist eine ausreichende Reduktion des Kaliums in der äußeren Schicht nicht möglich und es bildet sich eine Hülle mit einem niedrigeren Schmelzpunkt. Die Entwicklung eines dreischichtigen Coatings ist in *Abbildung 3.11* schematisch dargestellt. Bild a zeigt ein SiO_2 -Bettpartikel mit ersten Anlagerungen von Kaliumsilikaten, Bild b zeigt die kaliumsilikatreiche Reaktionsschicht direkt am Bettpartikel und die äußere Schicht des Coatings und Bild c die fortschreitende Differenzierung der äußeren Schicht.

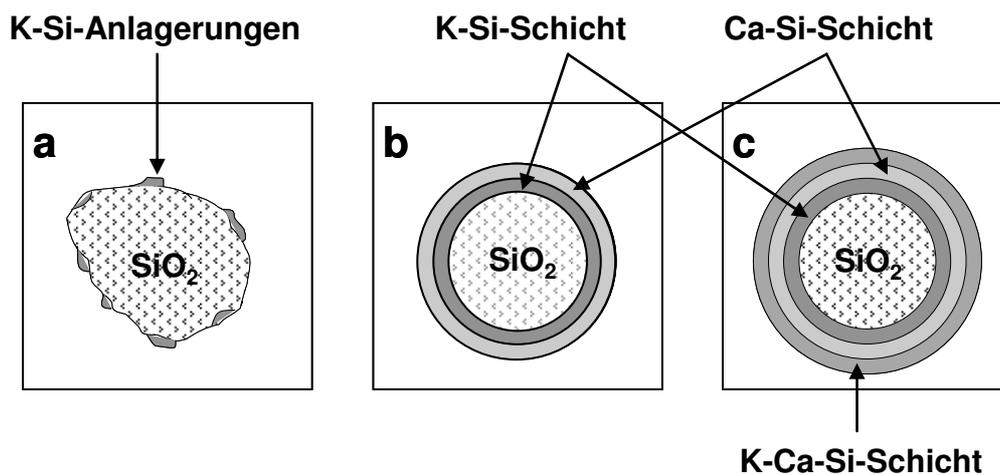


Abbildung 3.11: schematische Darstellung der Bildung eines dreischichtigen Coatings nach Visser (2004)

Diese beiden Modelle beschreiben grundsätzlich die Bildung von Schichten auf Bettpartikeln. Ist die Anzahl der ersten Kaliumsilikat-Flecken hinreichend klein, diffundiert das Kalium zu den Reaktionszonen und hinterlässt eine refraktäre äußere Schicht. Ist die Anzahl dieser Flecken hingegen ausreichend groß erfolgt der Kaliumtransport zu den Reaktionszonen am SiO_2 -Partikel zu langsam und die refraktäre äußere Schicht kann sich nur langsam bilden. An der Oberfläche entstehen klebrige Stellen und mehrere Partikel können aneinanderhaften.

Zevenhoven-Onderwater et al. (2006) führten Verbrennungsversuche mit holzartigen Biomassebrennstoffen durch. Dabei fanden sie zwei verschiedene Arten der Coating-Bildung vor. Im Falle von nach außen wachsenden Schichten agierte das Bettmaterial als inerter Träger

und die Elemente im Coating haben ihren Ursprung im eingebrachten Brennstoff. Bei einem in die Bettpartikel hineinwachsenden Coating interagieren reaktive Elemente aus dem Brennstoff mit dem Bettpartikel. Durch eine Elementaranalyse fanden sie heraus, dass bis zu 50% des eingebrachten Kaliums im Coating eingebunden wurden, beim Kalzium waren es 8 bis 32% und beim Silizium 30 bis 65%. Daraus schlossen Zevenhoven-Onderwater et al., dass die Schichten-Bildung durch Reaktionen zwischen Kalium, Kalzium und Silizium stattfindet. Dazu beschrieben sie zwei Möglichkeiten. 1) Silizium reagiert mit Kalium zu Kaliumsilikaten mit einem Schmelzpunkt bei ungefähr 750°C, die eine erste Schicht am Bettpartikel bilden und andere kleine Partikel einfangen. Durch Interaktion mit diesen Partikeln entsteht eine klebrige Schicht, der Zevenhoven-Onderwater et al. einen Schmelzpunkt unter 800°C und damit eine erhebliche Neigung zur Agglomeration konstatieren. 2) Im Fall der Reaktion von Silizium mit Kalzium bilden sich Kalziumsilikate mit einem Schmelzpunkt über 1000°C. In diesem Fall sei die Bildung von Agglomeraten bei den Betriebstemperaturen in Wirbelschichtfeuerungen unwahrscheinlich.

In der Studie von Tranvik et al. (2007) wurden Bettmaterialpartikel auf Alkali-Schichten untersucht. Sie fanden zwei verschiedene Schichten: eine innere Kalzium-Kalium-Silikat-reiche Schicht und eine äußere partikelreiche Schicht. Diese zweite Schicht bildet sich durch das Anhaften von normalen Bettpartikeln auf der klebrigen Schicht aus Silikaten.

Die Agglomeration in Wirbelschichtfeuerungen beruht auf der Bildung von klebrigen Coatings auf den Bettmaterialpartikeln. Alkali- und Erdalkalimetalle bilden mit dem Silizium aus dem Bettmaterial niedrigschmelzende Silikate, welche sich in Schichten um die Bettmaterialpartikel legen. Beim Kontakt haften Partikel aneinander und Materie wird zur Verbindungsstelle transportiert. Auf diese Weise bilden sich Agglomerate, welche im Weiteren den Betrieb des Wirbelbettes stören können.

Agglomerations-Indikatoren

Visser stellt in seinem Bericht (2004) auch Agglomerations-Indikatoren vor. Anhand der vorherrschenden Konzentrationen bestimmter Elemente kann mit ihrer Hilfe die Neigung zur alkali-induzierten Agglomeratbildung quantifiziert werden. Hier soll jedoch nicht direkt auf die Indikatoren als Mittel zur Vorhersage der Agglomerationsneigung eingegangen werden. Vielmehr soll das Zusammenspiel der einzelnen Elemente hinsichtlich ihrer Neigung zur Bildung von Agglomeraten aufgezeigt werden.

Der erste von Visser (2004) vorgestellte Indikator (*Gl. 3-5*) setzt die Brennstoffgehalte von Natrium, Kalium, Schwefel, und Chlor ins Verhältnis und muss bei einem hohen Agglomerationspotenzial bei einer Temperatur von über 800°C einen Wert größer 1 haben.

Dabei wird von Konzentrationen der Komponenten in der Gasphase ausgegangen, die der jeweiligen Konzentration im Brennstoff zurechenbar ist.

$$\frac{Na + K}{2S + Cl} < 1 \quad \text{Gl. 3-5}$$

Die Elemente Schwefel und Chlor begünstigen den Übergang der Alkalien in die Gasphase. Jedoch wird für diesen Indikator angenommen, dass der gesamte Schwefel und das gesamte Chlor mit der kompletten Menge an Brennstoffalkalien reagieren. Zur Vereinfachung wurde zudem außer Acht gelassen, dass ein signifikanter Teil des Schwefels und des Chlors als HCl und SO₂ in die Gasphase übergehen. Außerdem wird vorausgesetzt, dass keine anderen Anionen als die anwesenden Alkali-Anionen mit dem Schwefel und dem Chlor eine Verbindung eingehen.

Der zweite von Visser (2004) vorgestellte Indikator (Gl. 3-6) basiert auf der in Kapitel 3.3.2 erwähnten mehrschichtigen Coating-Bildung um Quarzsandpartikel und beinhaltet die Elemente Kalzium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Natrium und Silizium. Wie auch der erste Indikator basiert dieser auf einer Systemtemperatur größer 800 °C und SiO₂ als Bettmaterial.

$$\frac{K + Na + Si}{Ca + P + Mg} > 1 \quad \text{Gl. 3-6}$$

Der Zähler repräsentiert die innere Reaktionsschicht aus Alkali-Silikaten, der Nenner die äußere Schicht mit einer höheren Schmelztemperatur und folglich einer geringeren Neigung zur Agglomeration. Bei einem Wert <1 überwiegt der Anteil (Ca + P + Mg), der auf die Bildung einer hinreichend dicken äußeren Schicht schließen lässt, deren Tendenz zur Agglomeration eher gering ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der erste Indikator die Wahrscheinlichkeit beschreibt, mit der Alkali-Komponenten im Bett verbleiben. Der zweite Indikator setzt die schmelzpunkterniedrigenden Elemente Kalium, Natrium und Silizium mit den schmelzpunkterhöhenden Elementen Kalzium, Phosphor, und Magnesium ins Verhältnis und gibt so Auskunft über die Neigung zur Bildung einer klebrigen äußeren Schicht.

Die Bildung von Agglomeraten hängt von den Alkali- und Erdalkalimetallgehalten des Brennstoffes ab. Nach dem Aneinanderhaften von Partikeln wird durch unterschiedliche Mechanismen Materie zu den Verbindungsstellen transportiert und diese werden gestärkt. Das Ascheschmelzverhalten und damit die Neigung zur Bildung von Agglomeraten kann mit unterschiedlichen Methoden untersucht werden. Im folgenden Kapitel werden einige davon vorgestellt.

Kapitel 4 - Methoden zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens

Die normgerechte Ermittlung der Erweichungstemperatur von Aschen erfolgt nach DIN 51730. Dieser Methode liegt das Prinzip der visuellen Beobachtung eines Prüflings in einem Erhitzungsmikroskop während der Erwärmung zugrunde. Das Ergebnis dieser Prüfmethode hängt jedoch stark vom Beobachter ab, der die in der Norm beschriebenen markanten Probeformen vom Erweichen bis zum Schmelzen deuten muss. Außerdem erschweren außergewöhnliche, nicht qualifizierbare Phänomene, wie Aufblähen oder Ausgasen die Bestimmung dieser Formen. Raask (1985) führt außerdem auch an, dass die zur Bewertung der Agglomerationsneigung von Aschen herangezogene Temperatur des ersten Versinterns unterhalb der Erweichungstemperatur, der ersten charakteristischen Temperatur, nach DIN 51730, liegt. Derivate dieser Methode beziehen sich z.B. auf die Änderung der Höhe einer Probe während der Erwärmung und nutzen eine Bildverarbeitungssoftware.

Eine weitere, häufig angewandte Methode, beruht auf Messung der „Compression Strength“, also der Festigkeit, von Ascheprüflingen, die bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt werden. Presslinge aus der zu untersuchenden Asche werden bei Temperaturen in bestimmten Intervallen in einem Ofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in einer Apparatur die Festigkeit der Probe ermittelt. Beim Einsetzen von Versintern erhöht sich die Festigkeit des Presslings und die zur Zerstörung notwendige Kraft steigt signifikant an. Die gesuchte Temperatur des ersten Versinterns kann so jedoch nur eingegrenzt werden. Sie liegt zwischen einer Temperatur, bei der noch keine signifikant höhere Kraft zur Zerstörung aufgewendet werden muss, und einer höheren Temperatur, bei der bereits eine Verfestigung eingesetzt hat. Die aufwendige Versuchsdurchführung (mehrere Stunden Haltezeit und Abkühlen auf Raumtemperatur für jeden Temperaturpunkt) führen zu Temperaturintervallen von Größen, welche nur eine Abschätzung der Bereiche des ersten Versinterns zulassen. Barnhart und Williams (1956) beschreiben eine Apparatur, die die Messung der Festigkeit von Presslingen im Hochtemperaturbereich ermöglicht. Jedoch ist die Konstruktion einer solchen Apparatur sehr aufwendig und sie ermöglicht auch nur die Vermessung von Proben in Temperaturintervallen.

Eine Methode, die die Ungenauigkeit durch die visuelle Beobachtung vermeidet, ist die „Pressure-Drop“ Methode. Sie ermöglicht außerdem eine kontinuierliche Untersuchung der Probe während der Erwärmung. Diese Methode basiert auf der Änderung des Strömungswiderstandes einer gepressten Aschenprobe in einem Rohr während der Erwärmung. Durch Versintern verändern sich das Gefüge des Presslings und der Widerstand, der der Fluidströmung entgegenwirkt. Es bilden sich Kanäle in der Probe aus und die äußere Form verändert sich. Dies führt zu einem Differenzdruckabfall über der Probe, der das Einsetzen von Versintern kennzeichnet.

Im folgenden *Kapitel 4.1* werden unterschiedliche Methoden zur Ermittlung des Ascheschmelzverhaltens bzw. der ersten Sintertemperatur und der Auswahlprozess für eine für den vorliegenden Anwendungsfall optimale Methode skizziert.

4.1 Methodenauswahl

In diesem Kapitel wird der Entscheidungsprozess für eine Methode zur Untersuchung des Schmelzverhaltens von Biomasseaschen, im Speziellen der ersten Versinterungstemperatur, beschrieben. Dazu wurden im Zuge einer Literaturrecherche mehrere experimentelle Methoden auf ihre Eignung, die Anforderungen bei der Versuchsdurchführung und vor allem die Reproduzierbarkeit untersucht. Diese Methoden beruhen z.B. auf der mechanischen Festigkeit („Compression Strength“ Methode), der Längenmessung mittels Dilatometer (TMA), der thermischen (TCA) und elektrischen Leitfähigkeit, der Porosität einer gepressten Probe („Pressure-Drop“ Methode) sowie der visuellen Beobachtung einer Probe während der Erwärmung (Standardmethode).

Neben diesen werden in der Literatur auch noch andere Methoden beschrieben, welche hier nur kurz angeführt aber nicht weiter betrachtet werden. Fernández Llorente und Caruso Garcíá (2005) beschreiben z.B. einen Versuch bei dem Ascheproben gleicher Masse bei verschiedenen Temperaturen behandelt und danach die Veränderungen in den einzelnen Proben durch manuelle Desintegration ermittelt wurden. Diesen subjektiven Eindrücken wurden die Grade sehr leicht, leicht, schwer und sehr schwer zugeordnet. Tonmukayakul und Nguyen (2002) entwickelten ein Hochtemperaturrheometer zur Untersuchung der Viskosität von Kohlenaschen, um damit Erkenntnisse über deren Einfluss auf das Agglomerationsverhalten zu erlangen.

4.1.1 Mechanische Festigkeit - „Compression Strength“

Ein Prüfverfahren, das auf der mechanischen Festigkeit von gepressten Kohlenaschepellets beruht wurde von Barnhart und Williams (1956) beschrieben. In der Literatur wird er allgemein als „Sintering Test“ bezeichnet.

Für ihre Versuche sammelten Barnhart und Williams (1956) Flugasche, um sie auf ihre Neigung zur Bildung von Ablagerungen zu untersuchen. Zur Vorbereitung behandelten sie die Proben bei 900°F (ca. 482°C) bis zur Massenkonstanz, um Wasser und Carbonate auszutreiben. Anschließend wurde die Asche mit einem 100-mesh Sieb gesiebt und der Rückstand zerkleinert. Nach dem Durchmischen der Probe wurden mittels einer Handpresse bei ca. 150psi (entspricht ca. 1MPa) Pellets mit einer Höhe von ca. 19mm gepresst. Zur Ermittlung der mechanischen Festigkeit wurden für jeden Messpunkt sechs Pellets in einem Muffelofen 15 Stunden bei konstanter Temperatur behandelt. Um interne Spannungen zu vermeiden wurden die Probepellets noch zweieinhalb Stunden zum Abkühlen im Ofen belassen. Mit einem

Standard-Kraftmessgerät wurde die zur Zerstörung der Proben notwendige Kraft ermittelt. Aus den jeweils sechs bei einer Temperatur behandelten Presslingen wurde der Mittelwert gebildet. Um den Verlauf der mechanischen Festigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zu verfolgen, müssen bei dieser Methode mehrere Messpunkte in bestimmten Intervallen festgelegt werden. Je kleiner dabei die Temperaturintervalle sind, desto genauer kann die Temperatur des ersten Versinterns eingegrenzt werden. Jedoch müssen dazu auch mehr Probepellets hergestellt und vorbehandelt werden. Daraus und unter Miteinbeziehung der langen Herstellzeit für die Presslinge ist auch ersichtlich, dass diese Methode sehr zeitaufwendig ist. Außerdem wird der Bruchtest in dieser Konfiguration nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur durchgeführt. Um etwaige Einflüsse des Abkühlprozesses auf die Festigkeit zu erkennen untersuchten Barnhart und Williams in weiteren Versuchen Proben ohne sie vorher abkühlen zu lassen. Dazu wurde ein Apparat konstruiert, der aus einer Kammer zur Wärmebehandlung und einer Kammer zur Zerstörung der Probe bestand. In beiden Kammern herrschten dieselben Temperaturverhältnisse. Bei diesen Versuchen konnte beobachtet werden, dass sich die meisten Proben ähnlich verhielten, wie bei den Versuchen bei Raumtemperatur. Manche Proben zerbrachen bei den hohen Temperaturen jedoch nicht spröde, sondern sich verformten plastisch. Diese ermittelten Festigkeiten bei verschiedenen Temperaturen unterschieden sich zwar, jedoch war die Abweichung geringer, als bei verschiedenen Aschen. Daraus schlossen Barnhart und Williams, dass die bei Raumtemperatur gefundenen Zusammenhänge auch auf höhere Temperaturen übertragbar sind.

Skrifvars et al. (1998) führten ebenfalls Untersuchungen von Biomasseaschen mit der „Compression Strength“ Methode durch. Für ihre Versuche wurden jeweils vier Presslinge für vier Stunden in einem Ofen wärmebehandelt. Trotz dieser, im Vergleich mit den Versuchen von Barnhart und Williams (1956), kurzen Zeit der Wärmebehandlung ist auch diese Methode noch sehr aufwendig.

Die Genauigkeit dieser Methode ist von der Größe der Temperaturintervalle abhängig. Jedoch erhöht sich mit der Verkleinerung der Intervalle der Zeitaufwand, was eine relativ genaue und gleichzeitig schnelle Bestimmung der ersten Sintertemperatur nicht zulässt.

4.1.2 TMA - Thermomechanische Analyse

Die Thermomechanische Analyse beruht auf der Dilatometrie. Die Probe wird in einen Tiegel gefüllt und mit einer Scheibe mit einem geringfügig kleineren Durchmesser als der Tiegel abgedeckt. Die so vorbereitete Probe wird in einer beheizten Kammer positioniert und mit einem Kolben belastet. Während der Erwärmung wird die Höhe der Asche im Tiegel bzw. die Lage des Kolbens stetig in Abhängigkeit von der Temperatur von einem Messwertaufnehmer an eine Datenerfassung übertragen und aufgezeichnet. Die folgende *Abbildung 4.1* zeigt schematisch die Anordnung von Tiegel und Kolben in einer beheizten Kammer, wie sie in

Versuchen von He (1999) zur Anwendung kam und den prinzipiellen Verlauf der Messwerte eines Versuchslaufs.

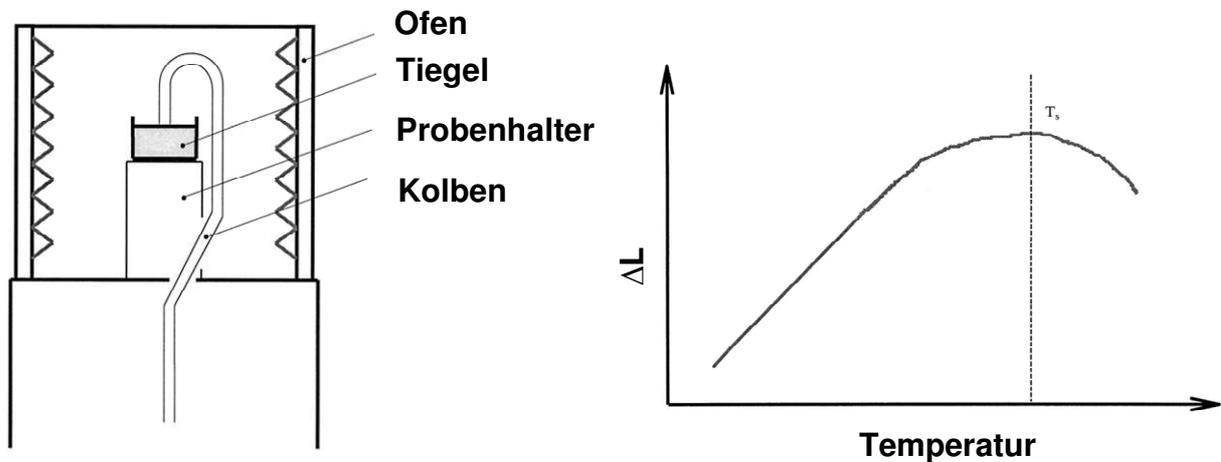


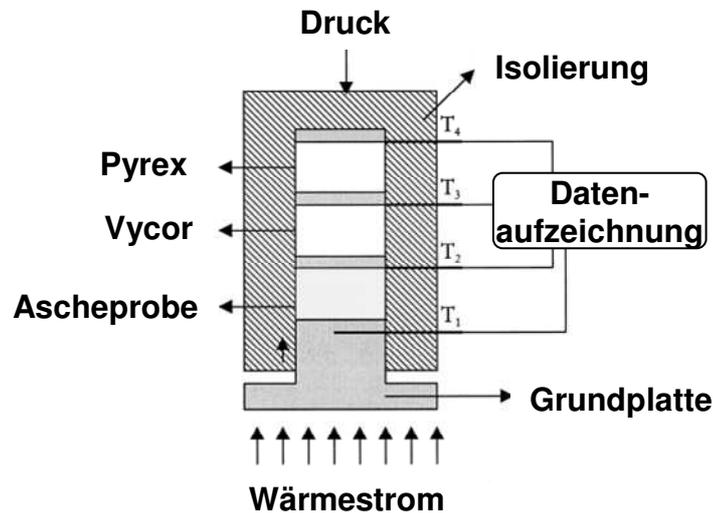
Abbildung 4.1: Schema einer TMA-Apparatur mit Messwertkurve nach He (1999)

Während der Erwärmung dehnt sich die Probe linear aus. Bei einer bestimmten Temperatur setzt ein der Ausdehnung entgegenwirkender Prozess ein. Dadurch wird die Steigung der Geraden abgeschwächt bis ΔL bei der Temperatur T_s einen Maximalwert erreicht und anschließend wieder abnimmt. Diesen Gegenprozess führt He (1999) auf eine Verdichtung in der Probe durch Versintern zurück. Als erste Sintertemperatur T_s definiert He die Temperatur bei der maximalen Ausdehnung (ΔL_{\max}). Jedoch bleibt bei dieser Definition von T_s der Bereich zwischen der ersten Änderung von $d(\Delta L)/dT$ und T_s außer Acht, in dem schon eine Veränderung der Probe stattfindet.

Bei diesen Versuchen können zwei Parameter variiert werden: die Aufheizrate und das auf die Probe wirkende Gewicht. Beruhend auf den Ergebnissen mehrerer Versuchsläufe schlägt He (1999) eine Aufheizrate von maximal 5K/min vor. Die Kraft, die durch den Kolben und das auf ihm lastende Gewicht auf die Probe aufgebracht wird, soll die zufällige oszillierende Bewegung durch Expansion und Kontraktion des Probenpulvers minimieren. Jedoch verschiebt eine höhere Kompression durch das aufgebrachte Gewicht die Temperatur, bei der erstes Versintern einsetzt, nach unten. So schlägt He eine maximale Gewichtskraft von 0,5N vor, die auf die Probe wirken soll. Die Ermittlung der ersten Sintertemperatur erwies sich nach He auf Grund des Rauschens, hervorgerufen durch die stetige Ausdehnung und Kontraktion des Probenmaterials, als schwierig.

4.1.3 TCA - Thermal Conductivity Analysis

Die TCA beruht auf der Änderung der Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK] einer gepressten Probe während der Erwärmung. Rezaei et al. (2000) untersuchten im Zuge ihrer Studien mehrere Kohlenaschen auf die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Dazu verwendeten sie einen Versuchsaufbau, wie er schematisch in *Abbildung 4.2* dargestellt ist.



**Abbildung 4.2: Schema einer TCA-Apparatur
nach Rezaei H.R. et al. (2000)**

Dieser Aufbau besteht aus zwei Zylindern (Pyrex, Vycor) mit bekannten bzw. nach einer Standardmethode ermittelten Wärmeleitungskoeffizienten, einem gepressten Aschepellet und einer Bodenplatte über die Wärme zugeführt wird. Zwischen den einzelnen Zylindern befinden sich Nickelplatten mit Thermoelementen (T_1 bis T_4). Um den radialen Wärmeverlust so gering wie möglich zu halten, sind die Zylinder in eine Isolierung gepackt. Durch ein geringes Verhältnis von Höhe zu Durchmesser der Zylinder wird der radiale Verlustwärmestrom im Vergleich zum axialen Wärmestrom sehr gering gehalten und damit vernachlässigbar klein. Zusätzlich ist die gesamte Versuchsanordnung mit einer Isolierung umhüllt. Damit ist der zugeführte Wärmestrom annähernd gleich dem axialen Wärmestrom. Während der Versuchsdurchführung wird Druck auf die Zylinder ausgeübt, um einen bestmöglichen Kontakt zwischen Bodenplatte und Aschezylinder zu erreichen.

Mit den gemessenen Temperaturen, den Abmessungen der Zylinder, den bekannten Wärmeleitfähigkeiten der Referenzmaterialien und einem bei stationärer Wärmeleitung linear angenommenen Temperaturgradienten in den Zylindern kann die Wärmeleitfähigkeit der Asche nach *Gl. 4-2* berechnet werden, die aus dem Fourier'schen Gesetz (*Gl. 4-1*) abgeleitet werden kann.

$$q = k \cdot S \cdot \frac{\Delta T}{x}$$

Gl. 4-1

$$k_{Asche} = k_{Ref} \cdot \frac{S_{Ref}}{S_{Asche}} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{x}\right)_{Ref}}{\left(\frac{\Delta T}{x}\right)_{Asche}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Hierbei steht q [W] für den Wärmestrom, k [W/mK] für die Wärmeleitfähigkeiten, S [m²] für die Querschnittsfläche, x [m] für die Höhe der Zylinder und ΔT [K] für die Temperaturdifferenzen an den Enden des Aschezylinders bzw. der Referenzzylinder.

In der nachfolgenden *Abbildung 4.3* sind zwei errechnete Verläufe der Wärmeleitfähigkeit aus den Versuchen von Rezaei et al. (2000) abgebildet. Die Versuche wurden mit derselben Asche, jedoch mit unterschiedlicher Porosität durchgeführt. An den Pfeilen ist dabei jeweils die Erwärmungs- bzw. Abkühlphase zu erkennen.

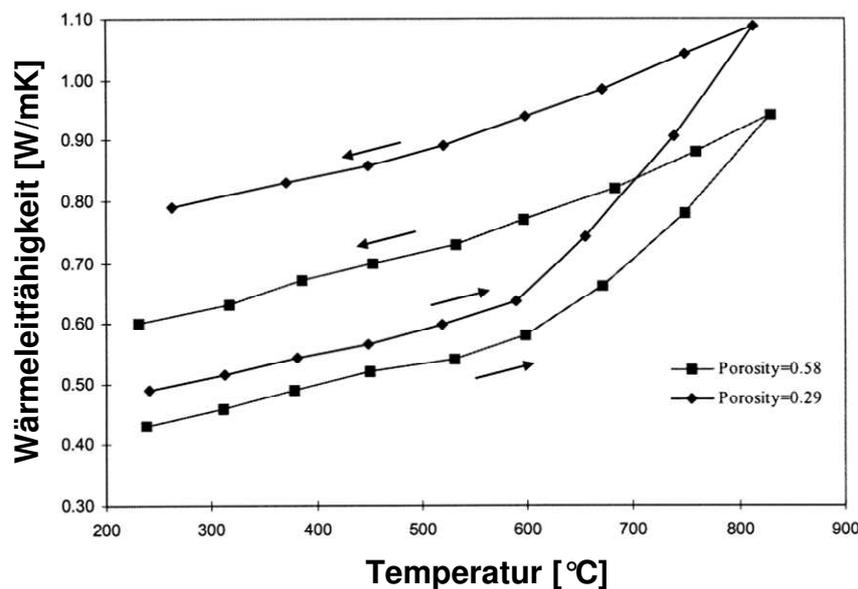


Abbildung 4.3: Verläufe der Aufheiz- und Abkühlkurven der TCA aus Rezaei et al. (2000)

Ab dem Messwert bei ca. 600°C ist bei der Erwärmung in beiden Wärmeleitfähigkeitskurven ein Knick zu erkennen. Rezaei et al. (2000) führten diesen markanten Anstieg auf eine verbesserte Wärmeleitung durch Vergrößerung der interpartikulären Verbindungsstellen im Aschepellet zurück. Ein weiteres Indiz für eine veränderte physische Struktur ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit beim Abkühlen. In diesem Ast der Kurve ist kein markanter Knick erkennbar, d.h. die Veränderungen in der Struktur und damit die vergrößerten Verbindungsstellen bleiben auch beim Abkühlen erhalten. Aus diesen beiden Umständen konnten Rezaei et al. auf ein erstes Versintern im Aschepellet schließen.

Die Auswertung der Wärmeleitfähigkeit der Ascheprobe erfolgt in bestimmten Temperaturintervallen. Bei einer Wahl von 50K-Intervallen überschätzt man das Einsetzen von Versintern so um bis zu 50K.

4.1.4 Kombination von Dilatometrie und Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Raask (1985) beschreibt in seinem Buch einen Versuch zur Bestimmung des Versinterungsverhaltens von Kohlenaschen, der auf der simultanen Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Schrumpfung einer gepressten Aschenprobe beruht. Die leicht komprimierte Probe wird zwischen zwei Platinscheiben in einem Ofen platziert. Über die Platinscheiben kann die Leitfähigkeit der Probe und über ein Thermoelement dessen Temperatur gemessen werden. Über einen Messwertumformer kann die Auslenkung eines Aluminiumoxidstabes, der auf der oberen Platinscheibe ruht, aufgezeichnet werden.

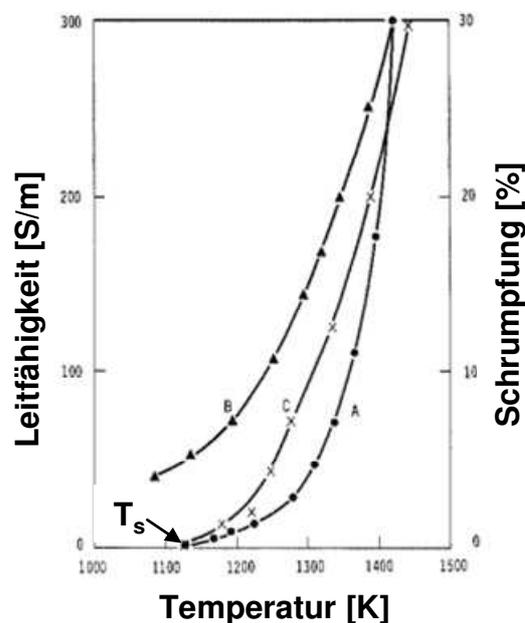


Abbildung 4.4: Leitfähigkeit und Schrumpfung einer Ascheprobe beim Erwärmen und Abkühlen
A) Leitfähigkeit beim Erwärmen (●), B) Leitfähigkeit beim Abkühlen (▲), C) Schrumpfung der Probe (x), aus Raask (1985)

Abbildung 4.4 zeigt Kurven einer simultanen Messung der Schrumpfung und der elektrischen Leitfähigkeit einer Kohlenasche aus einem Versuch von Raask (1985). Die Linie A beschreibt die Leitfähigkeit der Probe während der Erwärmung, die Linie B während der Abkühlung. Die Linie C stellt die Schrumpfung der Probe dar. Die Temperaturrate betrug beim Erwärmen und Abkühlen jeweils 5K/min. Die Temperatur, bei der die Kurve C den Wert $y=0\%$ aufweist, definiert Raask (1985) als die Sintertemperatur. Die Abkühlkurve zeigt eine Hysterese, wie sie auch bei den Versuchen zur Messung der thermischen Leitfähigkeit beim Überschreiten der ersten Sintertemperatur auftritt. Auch hier beruht diese Erscheinung auf einer Vergrößerung der interpartikulären Bindungen und damit einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit der

versinterten Probe. Bartels et al. (2008) beschreiben diese Änderung der elektrischen Leitfähigkeit als Folge der in der flüssigen Phase enthaltenen Ionen. Diese beiden Effekte wirken wahrscheinlich parallel und beeinflussen simultan die Leitfähigkeit des Probenkörpers.

Wall et al. (1998) führten zur Evaluierung eines Tests, der auf der simultanen Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Schrumpfung einer Ascheprobe beruht, Versuche mit TMA-Tests durch. Sie kamen zum Ergebnis, dass diese Methode keine wirklichen „Breakpoints“ zur Bestimmung der ersten Sintertemperatur liefert. In die Kurven der Probenschrumpfung lassen sich lediglich charakteristische Temperaturen der Ascheerweichung hineininterpretieren.

Auch Bartels et al. (2008) beschreiben Probleme bei der Bestimmung der charakteristischen Temperaturen zur Beurteilung des Versinterungsverhaltens. So werden die Ergebnisse ihrer Versuche von der Korngrößenverteilung, der Dichte des Probekörpers und des aufgetragenen Drucks bei der Probenpressung beeinflusst.

4.1.5 Visuelle Beobachtung - Standardmethode nach DIN 51730

Stand der Technik ist die Untersuchung des Schmelzverhaltens von Aschen mit Hilfe von visuellen Verfahren. Ein Beispiel ist die in DIN 51730 festgelegte Bestimmung des Schmelzverhaltens von Aschen fester Brennstoffe. Es sei hier vermerkt, dass die Prüfverfahren ursprünglich zur Untersuchung von Kohlenaschen entwickelt und für die Anwendung auf Biomasseaschen übernommen wurden. Die Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens erfolgt durch Beobachtung einer Probe in einem Erhitzungsmikroskop. Diese Standardprüfverfahren sind in verschiedenen nationalen Standards geregelt. Die Betriebsparameter und Probenkörper unterscheiden sich dabei, die Prüfmethode ist jedoch bei allen die Beobachtung der Probenform während der Erwärmung (Raask, 1985).

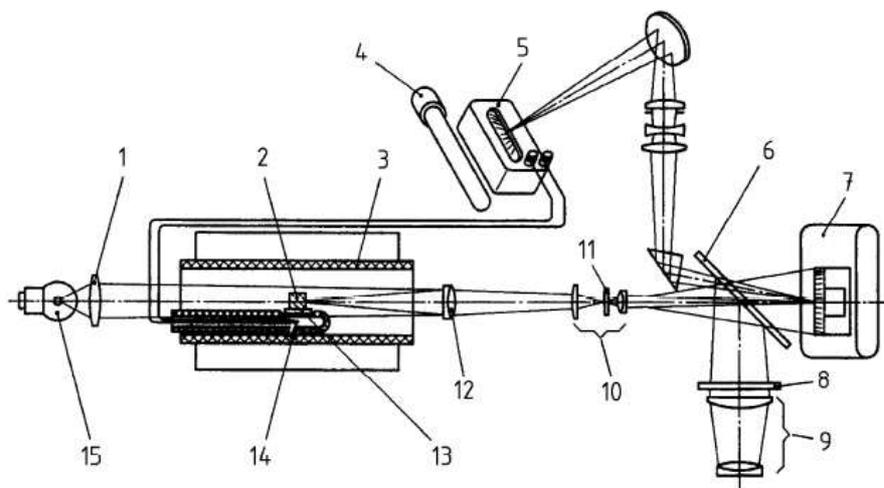


Abbildung 4.5: Skizze eines Erhitzungsmikroskops

(1) Kondensorlinse, (2) Probe, (3) Rohrfen, (4) Leuchtstofflampe, (5) Galvanometer, (6) Umlenkspiegel, (7) Bildschirm, (8) Mattscheibe, (9) Lupe, (10) Okular, (11) Strichplatte, (12) Objektiv, (13) Objektträger, (14) Thermopaar, (15) Lichtquelle, aus DIN 51730 (1998)

In *Abbildung 4.5* ist die Versuchsanordnung zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens nach DIN 51730 (1998) dargestellt. Die Probe wird auf einem Objektträger in einem Rohrofen platziert. Der Ofenraum ist beidseitig abgeschlossen und mit Rohren zur Gaszu- und -ableitung versehen. Die Erwärmung des Ofens erfolgt mit einer Rate von 10K/min. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Thermopaars im Bereich der Probe. Zum unkomplizierten Ablesen der Temperatur während der Versuchsdurchführung wird sie über optische Einbauten in das Mikroskopbild eingespiegelt. Um das Auftreten von Veränderungen der Probenform zu erleichtern, ist im Okular eine Strichplatte eingebaut. Der Probekörper muss vor Beginn der Messung genau auf dieses Gitternetz ausgerichtet werden. Das Mikroskop erzeugt ein Schattenbild der Probe in etwa 5-facher Vergrößerung. Die Beobachtung kann direkt durch den Prüfer, mittels fotografischer oder Video-Aufnahmen oder mittels einer Bilderkennungssoftware erfolgen.

In der Norm DIN 51730 (1998) sind charakteristische Formen des Probekörpers definiert, die jeweils einem der, in *Abbildung 4.6* dargestellten, Zustände entsprechen.

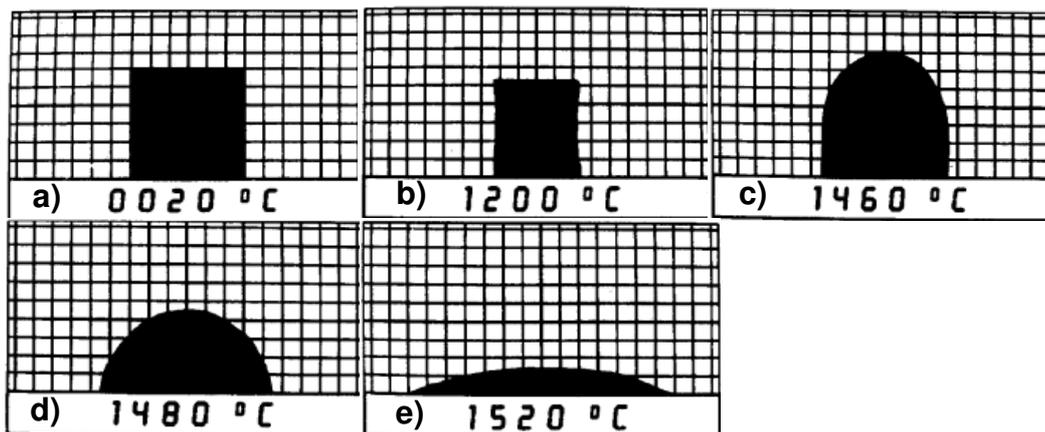


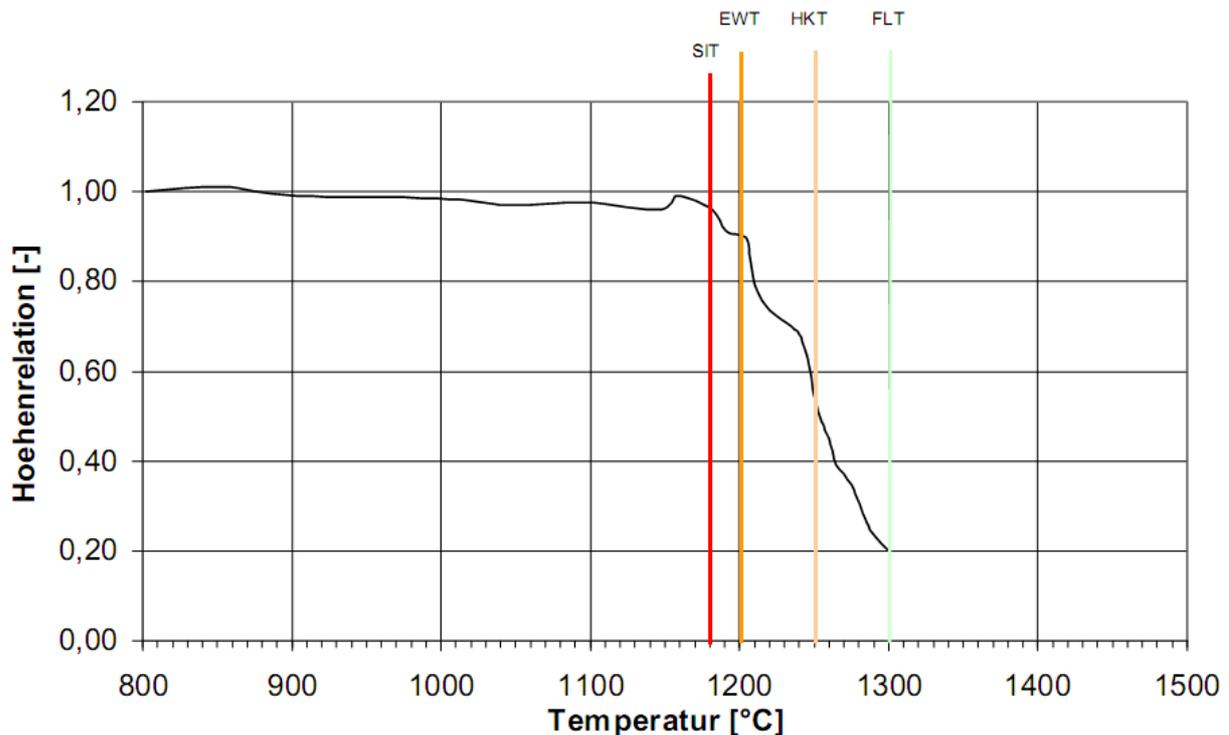
Abbildung 4.6: Charakteristische Formen der Proben nach DIN 51730

- a) Einsatztemperatur (20°C)**
- b) Erweichungstemperatur (1200°C) - Rundwerden der Kanten, Blähen**
- c) Sphärischtemperatur (1460°C) - kugelähnliche Form, Probekörper ist so hoch wie seine Grundlinie**
- d) Halbkugeltemperatur (1480°C) - Probekörper ist halb so hoch wie seine Grundkante**
- e) Fließtemperatur (1520°C) - Probekörper ist auf ein Drittel der Höhe der Halbkugeltemperatur auseinandergeflossen**

Raask (1985) wirft die Frage auf, ob die Temperaturbehandlung der Proben in einer oxidierenden oder reduzierenden Atmosphäre erfolgen soll. In seinen Untersuchungen ergaben sich unter reduzierenden Bedingungen um bis zu 200K niedrigere Temperaturen, bei denen erste Verformungen beobachtet werden konnten, als unter oxidierenden Bedingungen. Bei Betrachtung der gesamten Feuerungsanlage erfolgt die Verbrennung bei einem Luftüberschuss von 3 bis 5% und sollte beim Eintritt in die Wärmetauscherzone beendet sein.

Dementsprechend sollte eine oxidierende Atmosphäre vorliegen. Aus der Praxis ist aber bekannt, dass zwischenzeitlich reduzierende Gasströme diese Zone erreichen. Daraus würde sich eigentlich die Betrachtung bei reduzierender Atmosphäre empfehlen. In der Praxis werden beide Fälle untersucht und die niedrigere Temperatur als erste Sintertemperatur herangezogen.

Nach Raask (1985) birgt diese Messmethode erhebliche Mängel in der Genauigkeit der Ergebnisse. Diese Tests basieren auf einer subjektiven Beobachtung der Probe, wodurch die Fehlergrenze der Reproduzierbarkeit in der DIN 51730 auf bis zu 50K festgelegt ist. Außerdem führt Raask auch an, dass sich bereits vor einer visuell beobachtbaren, äußeren Veränderung der Probe im Inneren eine beträchtliche Anzahl von Partikel-Partikel-Bindungen bildet. Vor allem Quarz trägt zur Beibehaltung der äußeren Form bei. Im Gegensatz dazu sind niedrigschmelzende Natrium- und Kalziumsilikate, Sulfate oder Sulfide für die Partikel-Partikel-Bindungen verantwortlich. Nach Skrifvars et al. (1999) ist die mit dieser Methode erhaltene Verformungstemperatur als zu hoch anzusehen.



**Abbildung 4.7: Schmelzverlauf eines Probekörpers mit Software ermittelt
aus Karl et al. (2003)**

Karl et al. (2003) schlagen zwei Verfahren zur Auswertung der Untersuchung im Erhitzungsmikroskop vor. Einerseits die Auswertung nach DIN 51730, die jedoch die Sintertemperatur nicht berücksichtigt, andererseits die Auswertung nach der Höhe der Probe. Bei dieser Methode wird die Höhe während der Erwärmung bezogen auf die Ausgangsgröße über der Temperatur aufgetragen. Da es beim Versintern oft zu erheblichen Volumsverringern kommt, lässt sich dadurch der Sinterpunkt sehr gut ermitteln. Der

Sinterpunkt ist jedoch nicht mit dem Sinterbeginn zu verwechseln. Er stellt vielmehr den Bereich der höchsten Verdichtung, also das Ende des Sintervorganges, dar. Moderne Geräte zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens nach Normen können mehrere Proben gleichzeitig analysieren. Die Beobachtung erfolgt über eine hochauflösende Kamera und die Auswertung erfolgt am PC. Eine Messwertkurve aus einem solchen Versuch ist in *Abbildung 4.7* dargestellt. Mit diesen Geräten ist ein vollautomatisierter Analysenablauf möglich (Carbolite, 2004).

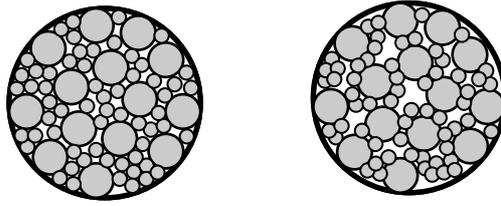
Tabelle 4.1: Charakteristische Temperaturen des Ascheschmelzverhaltens aus Karl et al. (2003)

Bezeichnung	nach DIN	engl. Bezeichnung
SIT: Sinterbeginn	kein Kennbuchstabe	SIT: sintering temperature
EWT: Erweichungstemperatur	Kennbuchstabe A	SOT: softening temperature
SPT: Sphärischtemperatur	Kennbuchstabe B	SPT: spherical temperature
HKT: Halbkugeltemperatur	Kennbuchstabe C	HT: hemispheric temperature
FLT: Fließtemperatur	Kennbuchstabe D	FT: flowing temperature

4.1.6 Änderung der Porosität bei Erwärmung - „Pressure-Drop“ Methode

Al-Otoom (2000) untersuchte mit der „Pressure-Drop“ Methode im Rahmen seiner Dissertation das Verhalten von Kohlenaschen bei Erwärmung. Diese Methode beruht auf der Durchströmbarkeit einer gepressten Ascheprobe und einer temperaturabhängigen Veränderung der Struktur. Oberhalb einer bestimmten Temperatur verändert sich die Porosität der Ascheprobe durch das Einsetzen von Versintern. In seinen Versuchen beobachtete Al-Otoom den Verlauf des Differenzdrucks über einer in einem Rohr positionierten Ascheprobe in Abhängigkeit von der Erwärmung. Der Messwertverlauf besteht aus einem linear ansteigenden Teil, der in eine Krümmung übergeht und nach dem Erreichen eines maximalen Differenzdrucks abfällt. Die Temperatur beim maximalen Differenzdruck definierte Al-Otoom als erste Sintertemperatur T_s .

Grundlage der „Pressure-Drop“ Methode ist der Strömungswiderstand eines Probenpresslings in einem Rohr. Zur Bestimmung der Versinterungstemperatur wird der Differenzdruck, der aus der Sperrwirkung der Probe im Rohr resultiert, während der Erwärmung beobachtet. Das einsetzende Versintern, wie schematisch in *Abbildung 4.8* dargestellt, verändert den Widerstand, der dem Gasstrom entgegen wirkt. Dadurch sinkt die Druckdifferenz, die sich durch die Sperrwirkung des Probenpresslings aufgebaut hat.



**Abbildung 4.8: schematische Darstellung des Versinterns im Probenrohr
nach Al-Otoom (2000)**

Al-Otoom (2000) führt diese Verringerung des Strömungswiderstandes darauf zurück, dass sich einerseits die äußeren Abmessungen verringern und sich ein Spalt zwischen dem Rohr und dem Probenpressling ausbildet, und sich andererseits Zwischenräume und Kanäle im Probenkörper ausbilden. Somit sind die Änderung der Gasdurchlässigkeit der Probe beim Erwärmen und folglich auch der Differenzdruck über der Probe ein Indikator für das Einsetzen von Versintern.

Die Druckmessung ist eine sehr genaue Messung und erfolgt kontinuierlich während der Erwärmung. Dabei interessiert nicht so sehr der absolute Wert des Differenzdruckes, als vielmehr die Temperatur, die beim Auftreten des maximalen Differenzdruckes vorherrscht bzw. allgemein die Änderung des Differenzdruckes mit der Temperatur. Hierin besteht im Vergleich zur Standardmethode nach DIN 51730 auch der Vorteil, dass mit der „Pressure-Drop“ Methode eine physikalische Größe gemessen wird, anstatt der rein visuellen Beobachtung einer Probe. Dadurch kann direkt die Veränderung dieser Größe mit steigender Temperatur beobachtet werden. Der Vorteil gegenüber der „Compression Strength“ Methode liegt darin, dass die Messungen einerseits während der zum aktuellen Zeitpunkt vorherrschenden Temperatur erfolgen und andererseits die Versuchsdauer auf Grund der kontinuierlichen Messung während einer einmaligen Erwärmung kurz gehalten werden kann. Außerdem besteht auch noch die Möglichkeit, die Probe nach dem Entfernen aus dem Probenrohr weiter zu untersuchen, da sie im Regelfall nicht zerstört wird.

Wie schon zuvor erwähnt beruht die Entstehung der Druckdifferenz über der Probe auf der Sperrwirkung der gepressten Probe. Diese ist im Grunde genommen von der offenen Porosität des Probenkörpers abhängig. Auf die Höhe des Differenzdruckes wirken sich zusätzlich auch die Länge der Probe, die Gasgeschwindigkeit und die Viskosität des Gases aus. Einen Zusammenhang dieser Größen stellt nach Perry (1999) das Gesetz von Darcy dar (Gl. 4-3).

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{u \cdot \eta}{B_0} \quad \text{Gl. 4-3}$$

In dieser Gleichung ist Δp der Differenzdruck, L die Länge der Probe, u die Geschwindigkeit des Gases, η die dynamische Viskosität des Gases und B_0 die offene Porosität des Probenkörpers.

Bei niedrigen Reynolds-Zahlen Re (Gl. 4-4) dominieren die Zähigkeitskräfte und der Differenzdruck hängt von der Viskosität des Fluids ab. Bei der Annahme einer laminaren Rohrströmung ($Re < 2300$) ist es möglich, den Zusammenhang von Differenzdruck und Gasgeschwindigkeit mit dem Gesetz von Darcy (Gl. 4-3) darzustellen.

$$Re = \frac{d_i \cdot u}{\nu} = \frac{d_i \cdot u \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Für die in den Versuchen verwendete Apparatur mit einem Rohrrinnendurchmesser $d_i = 10\text{mm}$ und einer kinematischen Viskosität der Luft $\eta_{\text{Luft}} = 1617,8 \cdot 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ (bei 1bar, 900°C, aus VDI (2006)) ergibt sich bei der Annahme von $Re_{\text{krit}} = 2300$ durch Umformen von Gl. 4-4 eine maximale Fluidgeschwindigkeit u_{max} von

$$u_{\text{max}} = \frac{Re_{\text{krit}} \cdot \nu}{d_i} = \frac{2300 \cdot 1617,8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}}{10 \cdot 10^{-3} \text{m}} = 37,21 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Die Umgebungsbedingungen von 1bar und 900°C sind eine Näherung und dienen nur zur Abschätzung der Größenordnung von u_{max} , um die Gültigkeit des Gesetzes von Darcy in der Versuchsapparatur zu verifizieren. Die Fluidgeschwindigkeiten in den Versuchen lagen bei maximal 0,27cm/s bei einem Durchfluss von 12,5ml/min (siehe dazu auch Kapitel 5.1.2 Variation des Durchflusses).

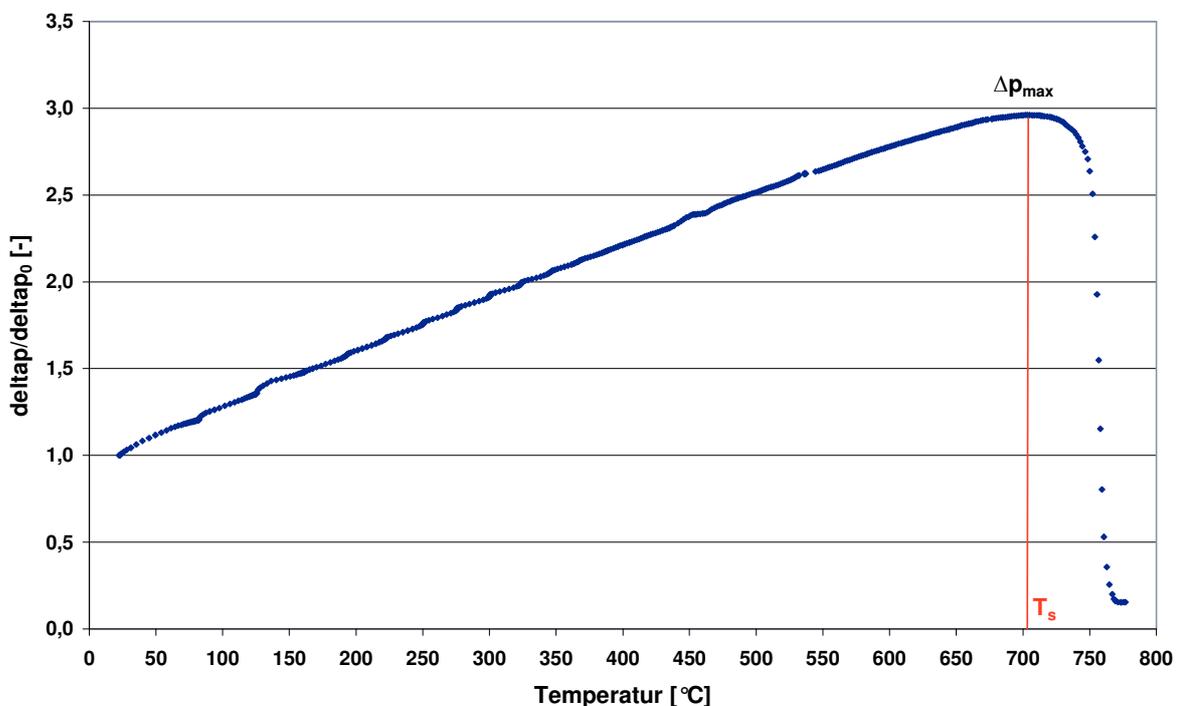


Abbildung 4.9: Verlauf des dimensionslosen Differenzdrucks einer Messung

Das Einsetzen von Versintern führt also zu einer Vergrößerung der offenen Porosität und damit zur Herabsetzung des Strömungswiderstandes. Daraus resultiert eine Verringerung des Differenzdruckes über der Probe. Der Punkt des Einsetzens von Versintern wird von Al-Otoom (2000) bei der Temperatur des maximalen Differenzdruckes definiert. *Abbildung 4.9* zeigt den Verlauf des dimensionslosen Differenzdrucks einer Messung.

Eine Feststellung von bereits eingesetztem Versintern bzw. der Vergrößerung der offenen Porosität kann auch über die Beobachtung des Differenzdrucks beim Abkühlen erfolgen. Wenn noch kein Versintern eingesetzt hat, ist der Verlauf der Differenzdruckmesswerte beim Abkühlen identisch mit den Werten bei der Erwärmung. Hat jedoch schon Versintern eingesetzt, haben die Messwerte beim Abkühlen geringere Werte, als die beim Erwärmen. Um einen Vergleich zwischen Punkten unterschiedlicher Versinterung zu erhalten, kann eine Probe auf Temperaturen vor einer Änderung des Differenzdruckverlaufs und nach einer Veränderung erwärmt werden. Auf Grund dieser Hysterese des Messwertverlaufs kann auf einen mehr oder minder starken Grad der Versinterung geschlossen werden. Die Messwerte einer solchen Versuchsreihe sind in *Abbildung 4.10* dargestellt.

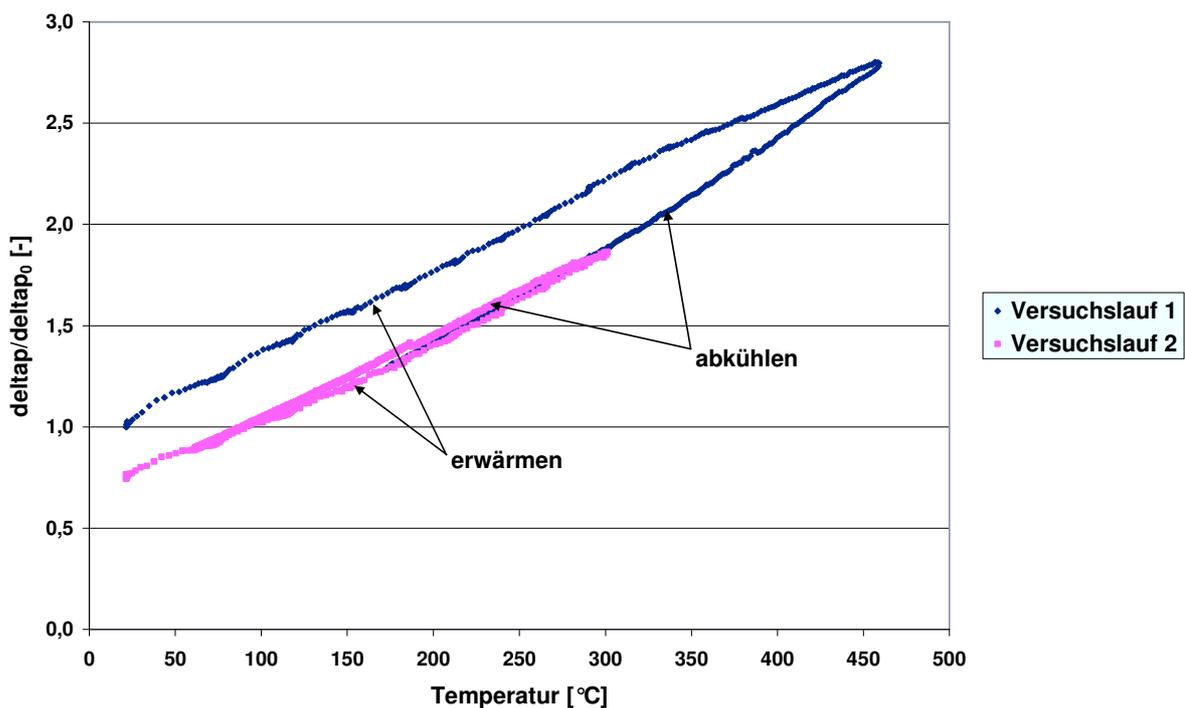


Abbildung 4.10: Hysterese im dimensionslosen Differenzdruckverlauf beim Erwärmen und Abkühlen

Der blaue Ast zeigt die Messwerte der ersten Erwärmung bis zu einer Temperatur bei der Versintern bereits eingesetzt hat. Die zweite Messung, aus der die Messwerte des violetten Astes stammen, wurde mit derselben Probe nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, bis zu einer Temperatur unter der ersten Sintertemperatur durchgeführt. In diesem Diagramm ist

anhand der Hysterese im ersten Fall eine Herabsetzung des Strömungswiderstandes zu erkennen. Im zweiten Fall folgt der Verlauf des dimensionslosen Differenzdrucks beim Abkühlen annähernd dem beim Erwärmen. Daraus ist erkennbar, dass sich das Gefüge und damit der Strömungswiderstand bei der hier erreichten Temperatur nicht verändert haben. Im Abkühl-Ast des zweiten Versuchslaufs sind zwei Sprünge im Differenzdruckverlauf vorhanden (bei ca. 280 °C und 190 °C). Diese stammen vom Nachregeln des Durchflusses und führten zu einer Erhöhung des Differenzdrucks.

Die Vorteile dieser Methode sind die Visualisierung der Veränderungen in der Probe kontinuierlich während der Erwärmung, die Anwendung in verschiedenen Atmosphären und die relativ schnelle Durchführbarkeit. Nachteile sind eine begrenzte Gasgeschwindigkeit und das Schrumpfen der Probe durch Versintern, wodurch keine Untersuchung des gesamten Schmelzverhaltens der Probe bis zur Fließtemperatur möglich ist.

4.1.7 Entscheidung für eine Methode

Wie schon weiter oben erwähnt lässt die Kenntnis über die Erweichungstemperatur nach DIN 51730 nur unzureichende Aussagen über die Neigung zum Versintern einer Asche zu. Darum soll die alternative Methode schon das Einsetzen von Versintern durch die Bildung von interpartikulären Bindungen erfassen, eine schnelle Versuchsdurchführung ermöglichen und die Veränderungen in der Probe kontinuierlich darstellen.

Die „Compression Strength“ Methode ermöglicht eine genaue Feststellung der mechanischen Festigkeit der Probe. Allerdings erfordert eine Eingrenzung der ersten Versinterungstemperatur auf einen engen Temperaturbereich eine zeitaufwendige Versuchsdurchführung. Eine Untersuchung von Proben unter Bedingungen, wie sie in einer Wirbelschichtanlage vorherrschen, erfordert eine aufwendige Versuchsanlage. Außerdem berichten Barnhart und Williams (1956) von Proben, die bei der Zerstörung bei erhöhten Temperaturen keinen spröden Bruch aufwiesen, sondern sich plastisch verformten. Bartels et al. (2008) weisen weiters auf Versuche hin, bei welchen auf Grund von Deformationen der Probepellets durch die Wärmebehandlung keine zufriedenstellende Bestimmung der Festigkeit möglich war.

Die TMA lässt sich nach Compo et al. (1987) sehr gut bei glasartigen und nicht-ionischen Materialien anwenden. Das Einsetzen von Versintern ist durch eine starke Kontraktion zu erkennen. Bei ionischen Salzen mit kristalliner Struktur konnten jedoch zwei unterschiedliche Verhaltensweisen beobachtet werden. Eine Gruppe von Salzen zeigte eine verstärkte Ausdehnung nach Erreichen der Sintertemperatur, die andere Gruppe eine Kontraktion. Dies macht eine Interpretation der Kurven aus TMA-Versuchen sehr schwierig. Nach He (1999) ist auch eine klare Kennzeichnung der ersten Sintertemperatur auf Grund des Rauschens sehr schwierig.

Bei der TCA wird auf Grund der Auswertung der Wärmeleitfähigkeit in Temperaturintervallen die erste Sintertemperatur überschätzt. Außerdem nennt Al-Otoom (2000) auch noch einen Temperaturgradienten in den Zylindern als Fehlerquelle. So kann die mit der TCA ermittelte erste Sintertemperatur als zu hoch angenommen werden.

Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Ascheproben während der Erwärmung ist das Definieren einer ersten Sintertemperatur auf Grund des Fehlens von signifikanten „Breakpoints“ nach Wall et al. (1998) teilweise schwierig. Außerdem beschreiben Bartels et al. (2008) Abhängigkeiten der ersten Sintertemperatur von der Korngrößenverteilung, der Dichte des Probenkörpers und des Pressdrucks bei der Probenherstellung.

Bei der Standardmethode nach DIN 51730 erfolgt die Bestimmung der charakteristischen Temperaturen subjektiv durch einen Beobachter und nicht durch Messung einer physikalischen Größe. Außerdem finden schon vor einer von außen erkennbaren Verformung der Probe Verfestigungsvorgänge im Inneren der Probe statt. Bartels et al. (2008) beschreiben Abweichungen der Erweichungstemperatur von 200 bis 400 °C von der ersten Sintertemperatur.

Die „Pressure-Drop“ Methode beruht auf der kontinuierlichen Messung des Differenzdrucks, der direkt mit der Porosität der Probe zusammenhängt. Darin liegt auch der Vorteil dieser Methode, es entfallen die subjektive Komponente eines Beobachters und die Notwendigkeit mehrere Proben bei verschiedenen Temperaturen vorzubereiten. Die Untersuchung der Probe lässt sich jedoch nur so weit fortführen, bis sie schrumpft und der Differenzdruck dadurch abfällt. Dadurch ist es nicht möglich das gesamte Schmelzverhalten zu beobachten, wie z.B. beim Verfahren nach DIN 51730.

Auf Grund der Vorteile der kontinuierlichen Messung des Differenzdrucks und der relativ unkomplizierten Versuchsdurchführung wurde die „Pressure-Drop“ Methode ausgewählt, um auf diesem Konzept beruhend eine Versuchsapparatur zur Untersuchung von Biomasseaschen aufzubauen und diese auf ihre Tauglichkeit hinsichtlich der Bestimmung der Versinterungsverhaltens zu untersuchen.

4.2 „Pressure-Drop“ Methode

4.2.1 Anforderungen an die Versuchsapparatur

Wie schon weiter oben festgestellt, ist einer der Vorteile der „Pressure-Drop“ Methode der, dass die Vermessung der Probe kontinuierlich während der Erwärmung erfolgt. Der Differenzdruck als zu messende Größe hängt von der Durchflussmenge des Gases ab. Aus diesem Grund ist die Gewährleistung einer konstanten Gasdurchflussmenge für eine erfolgreiche Messung erforderlich. Dies wird durch die Verwendung eines Massedurchflussreglers realisiert.

Außer der konstanten Gasversorgung ist auch eine konstante Aufheizrate der Probe im Ofen gefordert. Die Regelung sollte eine Erwärmung mit möglichst geringer Einschwingphase gewährleisten. Ein Schwanken der Aufheizrate bis in den Bereich von einsetzendem Versintern lässt keine genaue Aussage für den Beginn von Versintern zu.

Das Einsetzen von Versintern wird über den Verlauf des Differenzdrucks ermittelt. Prinzipiell würde eine Messung des Drucks vor der Probe im Rohr genügen, wenn das Gas beim Verlassen des Probenrohres direkt in die Umgebung strömt. Dadurch wird die Differenz zwischen dem Druck im Rohr vor der Probe und dem Umgebungsdruck ermittelt. Im Falle von Luft als oxidierende Atmosphäre ist diese Variante auch legitim. Theoretisch herrscht auch in Wirbelschichtfeuerungen im gesamten Feuerungsraum auf Grund der guten Durchmischung eine oxidierende Atmosphäre. Jedoch wird in der Literatur, z.B. in Raask (1985) auch darauf hingewiesen, dass gerade auf der Oberfläche der Brennstoffpartikel ein Mangel an Sauerstoff und daher eine reduzierende Atmosphäre vorherrscht. Dieser Umstand wird auch im Standardverfahren für Ascheschmelzversuche (DIN 51730) berücksichtigt. Sie beinhaltet dazu Vorgaben zur Simulation einer reduzierenden Atmosphäre. In der Norm wird die reduzierende Atmosphäre durch ein Gasgemisch mit Anteilen von Kohlendioxid (CO₂, 35 bis 45Vol%) und Kohlenmonoxid (CO, 55 bis 65Vol%) hergestellt. CO ist ein hochgiftiges, geruchloses Gas und das Entweichen in die Umgebung ist gerade im Labor zwingend zu vermeiden. Im Hinblick auf die Gasführung im Versuchsaufbau für die „Pressure-Drop“ Methode bedeutet dies, dass das Gas beim Verlassen der Versuchsanlage in ein Abluftsystem einzuleiten ist. Daher kann der Differenzdruck auch nicht gegen den Umgebungsdruck gebildet werden. Die Druckdifferenz ist hier also durch eine Druckmessung vor und nach der Probe im Rohr zu ermitteln. Außerdem muss auch die Dichtheit der gesamten gasführenden Anlagenteile gewährleistet sein. Dies wird durch Klemmringverschraubungen realisiert, die durchwegs in Bereichen mit Umgebungstemperatur liegen, da ihre Dichtheit in Bereichen hoher Temperaturen, wie sie im Ofen vorherrschen, nicht gewährleistet werden kann.

Die Vermessung der Proben soll einfach und schnell durchführbar sein. Aus diesem Grund soll auf einen rechnergestützten Anlagenbetrieb verzichtet werden. Die Ansteuerung des Durchflussmessers erfolgt mit einem analogen Signal aus einem Signalgeber und auch die Messsignale werden analog übertragen. Die Ausgabe der Signale soll zur kontinuierlichen Überwachung auf einem Anzeigemonitor erfolgen. Zusätzlich ermöglicht dieser die Speicherung der Daten zur weiteren Auswertung am Rechner.

4.2.2 Versuchsausrüstung

Der Versuchsaufbau kann in drei Gruppen gegliedert werden, die Gasversorgung und Gasführung, den Ofen mit dem Temperaturregler und die Steuer-/Mess- und Stromversorgungsgruppe. Eine Tabelle mit den wichtigsten Elementen ist am Ende dieses

Kapitels angeführt. In der folgenden *Abbildung 4.11* ist die Versuchsanlage schematisch dargestellt.

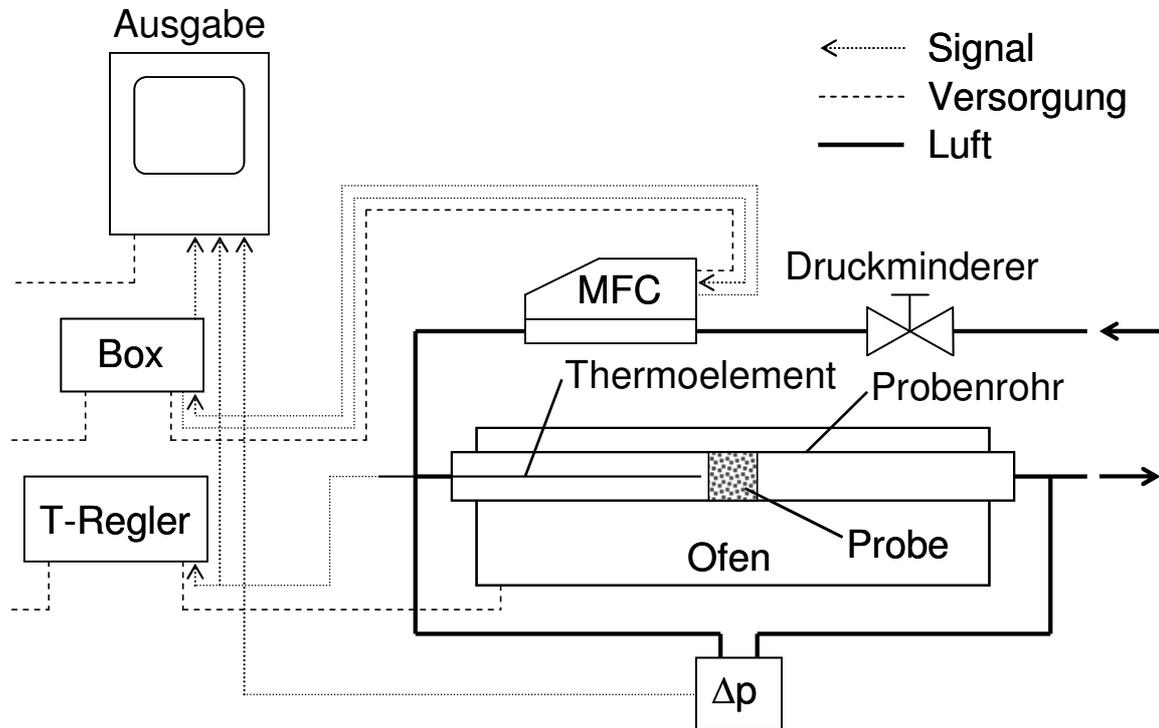


Abbildung 4.11: Schema der Versuchsanlage

4.2.2.1 Gasversorgung und Gasleitung

Die Gruppe für die Gasversorgung und Gasleitung besteht aus einem Druckminderer, einem Massedurchflussregler, dem Probenrohr und dem Differenzdruckmessumformer.

Der Druckminderer reduziert die Druckluft aus der Leitung (ca. 6bar) auf einen Druck von ca. 1,5bar. Der Massedurchflussregler kann den Gasstrom im Bereich von 0 bis 100ml/min regeln. Er funktioniert nach dem thermischen Prinzip, das bedeutet, mittels einer definierten Energiemenge wird das Gas erwärmt und die Temperaturerhöhung gemessen. Daraus wird der aktuelle Durchfluss errechnet, mit dem Sollwert verglichen und gegebenenfalls korrigiert. Aus diesem Grund ist der Massedurchflussregler auch nur für die Verwendung mit Luft geeignet. Um auch Versuche mit einem anderen Gas, zum Beispiel zur Simulation einer reduzierenden Atmosphäre, durchführen zu können, kann der Sollwert mittels eines Korrekturfaktors auf das neue Gas umgerechnet werden. So eine Korrektur des Sollwertes ist zulässig, da in erster Linie der Gasdurchfluss konstant bleiben muss, die absolute Menge jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der Gasdurchfluss ist nur zur Aufrechterhaltung des Differenzdruckes notwendig. Er darf jedoch nicht zu hoch gewählt werden, um die Probe nicht durch eine zu hohe Gasgeschwindigkeit zu zerstören. Die Ansteuerung des Massedurchflussreglers und die

Messsignalübertragung erfolgt analog (4 bis 20mA) über ein serielles Kabel. Die Spannungsversorgung erfolgt durch ein 24Vdc Schaltnetzteil.

Bei den ersten Versuchen wurde die Probe in einem zweigeteilten, mittels einer Klemmringverschraubung verbundenen, Edelstahlrohr im Ofen platziert. Vor den ersten Versuchen wurde angenommen, dass zur Positionierung der Probe, eine Sintermetallscheibe ins Rohr eingebaut werden sollte. Nach Versuchen mit und ohne Stützscheibe stellte sich aber heraus, dass die Probe alleine auf Grund der Pressung ihre Position im Rohr beibehält. Die folgende *Abbildung 4.12* zeigt die Position der Probe im Rohr ohne und mit Sintermetallscheibe.

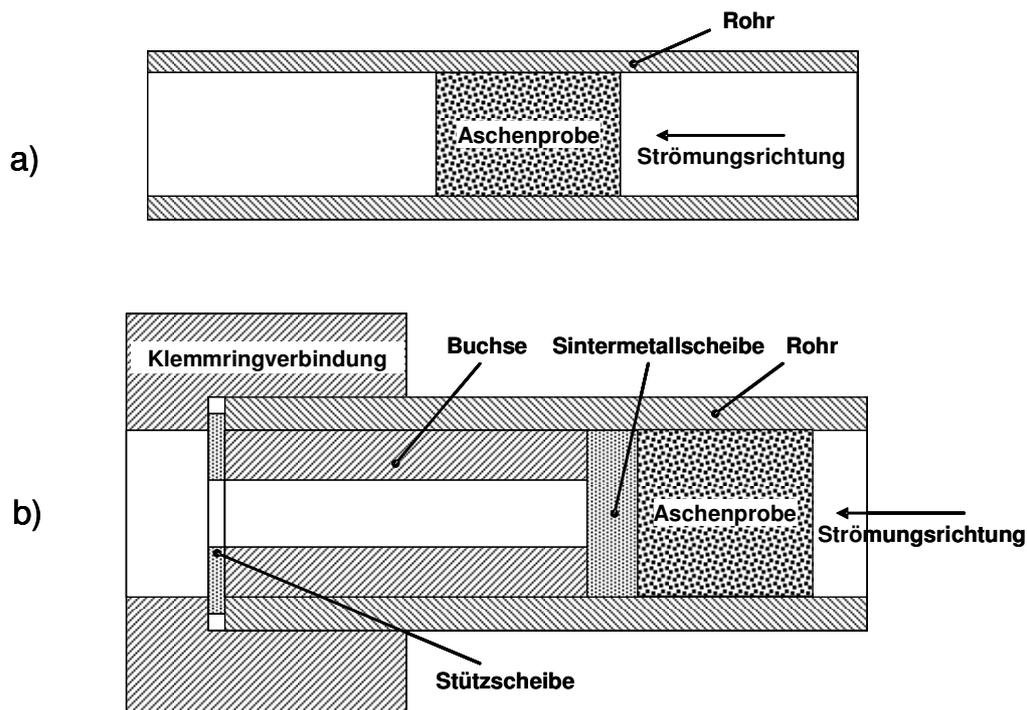


Abbildung 4.12: Probenpressling im Rohr ohne (a) und mit Sintermetallscheibe (b)

Von jeweils einer T-Verbindung vor und nach der Probe führt eine Schlauchverbindung zum Differenzdruckmessumformer. Er ist für einen Druckbereich von 0 bis 1bar kalibriert. Die Spannungsversorgung erfolgt wiederum über ein 24Vdc Schaltnetzteil.

Die einzelnen Rohre und Schläuche sind mit Klemmringverschraubungen aus Edelstahl verbunden. Laut Hersteller liegt die maximale Einsatztemperatur bei 415°C. Vor allem bei der Verschraubung zur Verbindung der zwei Teile des Probenrohres wird diese Temperatur weit überschritten. Eine Undichtheit dieser hat jedoch keinen nennenswerten Einfluss auf den Messerfolg der Anlage. Der Druck nach der Probe, der zur Ermittlung des Differenzdruckes benötigt wird, entsprach bei den ersten Versuchen dem Umgebungsdruck, da die Abluft in die Umgebung gleitet wurde. Die Zweiteilung des Rohres hatte nur den Zweck, eine Abstützung der Sintermetallscheibe, wie in *Abbildung 4.12* dargestellt ist, zu ermöglichen. Da auch Messungen ohne Sintermetallscheibe erfolgreich waren, könnte ebenso ein einteiliges Probenrohr

eingesetzt werden. Dadurch wäre auch ein theoretisch gasdichtes Probenrohr realisierbar, da die Klemmringverschraubungen im Bereich der Umgebungstemperatur und damit unterhalb ihrer maximalen Einsatztemperatur positioniert wären.

4.2.2.2 Ofen und Temperaturregler

Die Beheizung des Probenrohres erfolgt in einem Röhrenofen mit 1,4kW Heizleistung und einer Betriebsspannung von 230Vac. Die Temperaturregelung übernimmt ein Mikroprozessor gesteuerter Kompaktregler. Er ermöglicht die Erwärmung des Ofens mit einer einstellbaren Aufheizrate. Die Reglerparameter wurden mit der Selbstoptimierungsfunktion des Reglers bestimmt und sind in *Tabelle 4.2* aufgelistet. Trotz der vom Regler selbst ermittelten Parameter war bei den Versuchen ein Einschwingen des Reglers auf die voreingestellte Aufheizrate zu beobachten. Dies ist auch sehr gut in *Abbildung 4.9* zu erkennen. Ein Einpendeln auf eine konstante Aufheizrate war im Bereich von 350 bis 400°C zu beobachten. Zur Temperaturmessung an der Probe ist im Rohr ein Thermoelement platziert. Die Positionierung ist in *Abbildung 4.11* zu erkennen. Zusätzlich ist noch zur Absicherung ein Thermoelement im Ofen verbaut, welches ebenfalls an den Temperaturregler angeschlossen wurde.

Tabelle 4.2: Reglerparameter, ermittelt durch Selbstoptimierung

Parameter	Wert	Beschreibung
1 p	1,8	Proportional-Anteil in %
1 d	18	Differential-Anteil in s
1 j	90	Integral-Anteil in s
1 c	6,0	Schaltzeit in s

Zu beachten ist, dass bei Verwendung eines neuen Probenrohres eine Selbstoptimierung des Reglers durchzuführen ist.

4.2.2.3 Steuerung, Messwertausgabe und Spannungsversorgung

Diese Gruppe besteht im Wesentlichen aus einem regelbaren Netzgerät zum Generieren des Setpoints für den Massedurchflussregler (Box in *Abbildung 4.11*), einem Ausgabemonitor für die Messwerte und der Spannungsversorgung.

Das Netzgerät zur Generierung des Setpoints ist in der Lage eine Ausgangsspannung von 1,2 bis 30Vdc zu erzeugen. Es besitzt ein Potentiometer zum Verändern der Ausgangsspannung, sowie ein weiteres, um die maximale Ausgangsspannung anzupassen. Da für die Versuche eher geringe Gasdurchflüsse benötigt werden, wurde die Ausgangsspannung auf ca. 4,5Vdc eingestellt. Auf Grund der unterschiedlichen Potenziale von Versorgungsspannung und Steuerspannung und des Umstands, dass über das Netzgerät die Spannung regelbar ist, der Setpoint am Massedurchflussregler jedoch mit einem Strom von

4 bis 20mA angesteuert werden muss, war es erforderlich einen Trennverstärker einzubauen. Durch die richtige Wahl der Anschlussbuchsen des Trennverstärkers war es möglich trotz der Minimal-Ausgangsspannung von 1,2Vdc einen Durchfluss von 0ml/min einzustellen. Die Spannungsversorgung für das Netzgerät erfolgt direkt über ein 230Vac-Netzteil und einen eingebauten Transformator, der die Netzspannung in 30Vac umwandelt.

Die Messwertausgabe von Temperatur, Differenzdruck und Durchfluss erfolgt über einen Monitor. Zusätzlich ermöglicht dieser eine Speicherung der Daten im Excel-Format auf einen USB-Speicher. Die Übermittlung des Signals der Temperaturmessung erfolgt direkt über eine Leitung vom Temperaturregler zum Ausgabemonitor. Zur Anzeige des Signals des Differenzdruckmessumformers ist ein Widerstand als Bürde zwischengeschaltet und zur Anzeige des Massedurchflusses ein Nebenschluss-Widerstand eingebaut. Diese sind erforderlich, da das Ausgabegerät an den Signaleingängen die Spannung misst, die Signale aber als Ströme zwischen 4 und 20mA übertragen werden. Die Konfigurationsparameter der Kanäle des Anzeigegeräts sind in *Tabelle 4.3* aufgelistet.

Tabelle 4.3: Konfiguration der Kanäle des Ausgabegeräts

Temperatur	Eingangsbereich	Thermoelement
	Bereich	0 bis 850 °C
Differenzdruck	Eingangsbereich	mV
	Bereich	400 bis 2000mV
	Skala	0 bis 1000mbar
Durchfluss	Eingangsbereich	mA
	Bereich	4 bis 20mA
	Skala	0 bis 100ml/min

Die Spannungsversorgung von Differenzdruckmessumformer und Massedurchflussregler erfolgt über ein Netzteil mit einer Ausgangsspannung von 24Vdc und einem Ausgangsstrom von maximal 5A. Das regelbare Netzgerät zur Ansteuerung des Massedurchflussreglers kann auf Grund des eingebauten Transformators direkt an 230Vac angeschlossen werden, so wie auch der Temperaturregler und über diesen der Röhrenofen. In der nachfolgenden *Tabelle 4.4* sind die Hauptkomponenten der Versuchsanlage aufgelistet und *Abbildung 4.13* zeigt eine Skizze der Versuchsanlage.

Tabelle 4.4: Hauptkomponenten der Versuchsanlage

Komponente	Bezeichnung	Eckdaten	Abmessungen [LxBxH]
Ofen	Loos PL3 1,4kW	<1800 °C	455x200x200
Temperaturregler	Drews Electronic 5300	-	320x360x175
Druckminderer	Norgren 11 400	0-2,5bar	-
Massedurchflussregler	Red-y smart GSC	0-100ml/min	200x25x70
Probenrohr	-	-	ca. 900x12x1
Druckmessumformer	DS2-420	0-1000mbar	58x64x34
Probenthermoelement	K-Typ	-	-
Ausgabemonitor	Eurotherm Chassel 6100	-	-
Trennverstärker	Adamczewsky	Eingang 0-10V Ausgang 4-20mA	-
Regelbares Netzgerät	Conrad Bausatz	Eingang 30Vac Ausgang 1,2-30Vdc	170x220x90
Gestell, fahrbar	Rexroth Alu-Profile	-	600x500x700

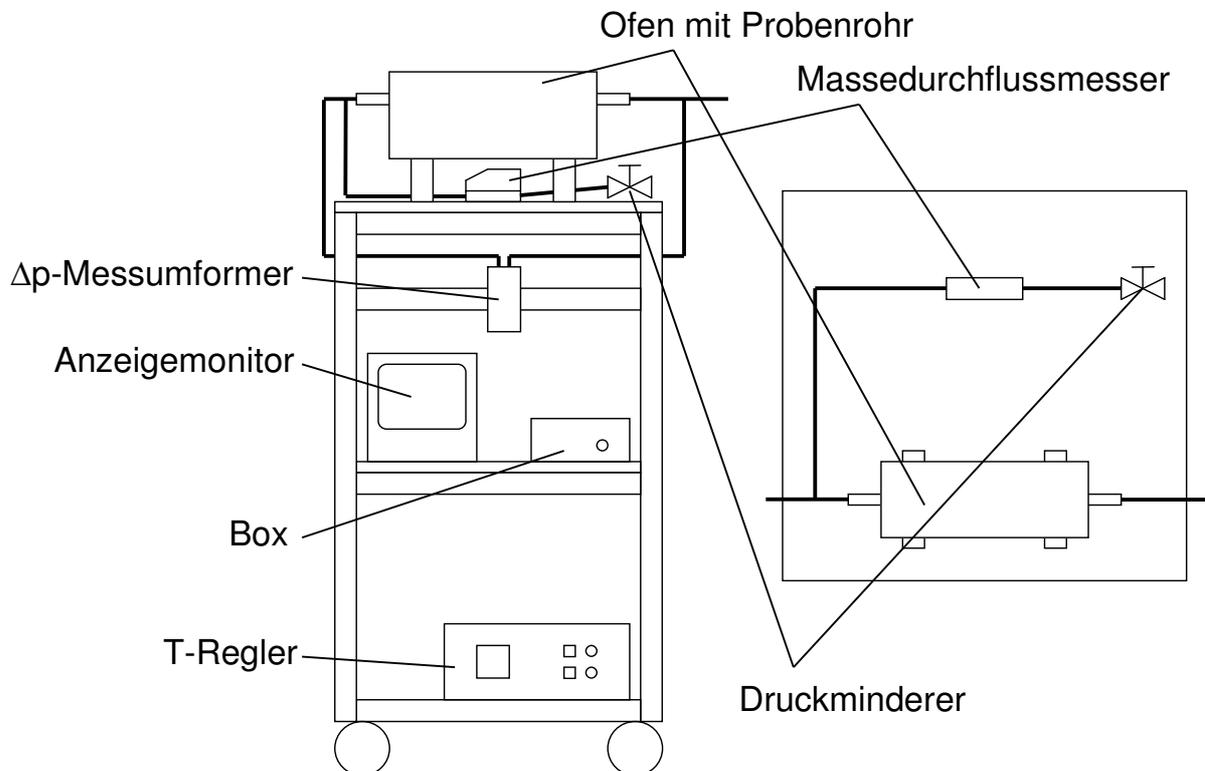


Abbildung 4.13: Skizze der Versuchsanlage mit Komponenten

4.2.3 Versuchsdurchführung

Probenahme

Wichtig für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung mit aussagekräftigem Ergebnis ist bereits eine sorgfältig durchgeführte Probenahme. Staudinger (2000) weist dazu auf die „Zwei goldenen Regeln der Probenahme“ hin.

- Proben sollten möglichst aus einem bewegten Schüttgut gezogen werden.
- Es ist besser Proben in Zeitintervallen aus dem Gesamtstrom zu ziehen als ständig einen Teilstrom abzuziehen.

Die gezogene Probe muss repräsentativ für die Grundgesamtheit sein, um eine treffsichere Aussage über die untersuchte Eigenschaft machen zu können. Im Falle der Untersuchung des Versinterungsverhaltens ist diese Eigenschaft die Zusammensetzung, da die Anteile an Alkali- und Erdalkalimetallen die Versinterungstemperatur beeinflussen.

Das Ziehen der Proben zur Analyse von Biomasseaschen erfolgt nach der, z.B. von Staudinger (2000) beschriebenen, Probenahme aus gelagertem Schüttgut. Dabei ist darauf zu achten von mehreren Stellen aus dem Haufwerk Proben zu ziehen. Diese Proben werden vereinigt, zerkleinert und bis zur Messprobe geteilt. Dadurch soll sichergestellt werden, dass die Messprobe in der Zusammensetzung der Grundgesamtheit möglichst ähnlich ist. In einer übertriebenen Betrachtung verhindert dieses Vorgehen, dass z.B. bei der Analyse von Hackgut nicht nur die Asche von Rindenstücken auf ihr Versinterungsverhalten untersucht wird. Bei der Untersuchung von Agglomeraten ist eine Zerkleinerung der gezogenen Proben auf eine Korngröße von ca. 1mm mit anschließender Teilung in Probengrößen von einigen Gramm vorgenommen worden.

Probenvorbereitung

Die Vorbereitung von Agglomeratproben aus Wirbelbetten besteht primär aus dem Zerkleinern auf eine maximale Korngröße von 63µm. Dieser Wert wurde aus der Literatur von Al-Otoom (2000) für diese Versuche übernommen. Nach dem Aufmahlen der Probe kann sofort die Probe hergestellt (siehe Präparieren des Probenpresslings) und in die Versuchsanlage eingebaut werden. Die hergestellten Proben wiesen eine zufriedenstellende Festigkeit auf ohne während der Versuchsdurchführung zu zerfallen. Eine zusätzliche Temperaturbehandlung von Agglomeratproben ist möglicherweise bei unerwarteten Differenzdruckänderungen auf Grund des Ausgasens von Bestandteilen, z.B. Carbonaten, erforderlich. Die folgende *Abbildung 4.14* zeigt die Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke einer unbehandelten Probe sowie nach der Vorbehandlung bei 430 °C und 580 °C.

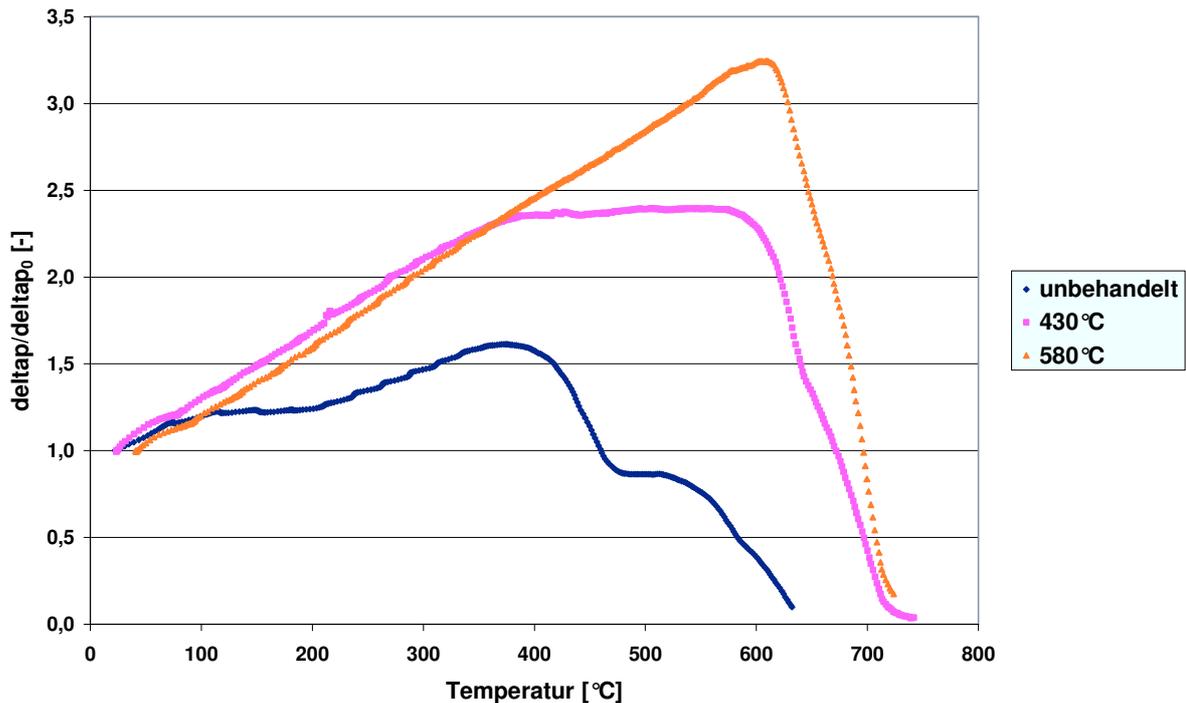


Abbildung 4.14: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke einer unbehandelten Probe sowie nach deren Vorbehandlung bei 430°C und 580°C

Gerade die Anwesenheit von Carbonaten erfordert auch bei der Herstellung von Brennstoffaschen im Labor die Einhaltung einer minimalen Veraschungstemperatur. Al-Otoom (2000) beschreibt z.B. ein Standardverfahren zur Herstellung von Kohlenaschen, das eine schrittweise Erhöhung der Temperatur auf maximal 815°C vorsieht. Die Veraschung von Biomassebrennstoffen bei so hohen Temperaturen ist nicht möglich, da diese Aschen schon bei geringeren Temperaturen zu versintern beginnen. Daher ist es erforderlich die Aschen bei einer Temperatur herzustellen, bei der die Carbonate ausgetrieben werden aber noch kein Versintern einsetzt. Karl et al. (2003) beschreiben dazu ein Veraschungsverfahren basierend auf der Norm CEN/TC 335 (Stand Oktober 2001):

- Trocknen des Gefäßes und der Probe bei 105°C
- Erwärmung der Proben innerhalb von 50 min auf 250°C und Halten für 60min
- Aufheizen auf 550±10°C und Halten für 120min
- weitere 30min halten bis zur Massenkonstanz (<0,2mg)

Präparieren des Probenpresslings

Das Pressen der Probe erfolgt direkt im Probenrohr. Beim Einbringen der Probe nach dem Pressen in einer externen Vorrichtung, würde keine formschlüssige Verbindung der Probe mit dem Rohr entstehen und es könnte sich keine Druckdifferenz über der Probe aufbauen. Das Pressen erfolgt lediglich mit einem Stahlstab der mit einem Gewicht belastet wird und einem Gegenstück, das das Herausrieseln der Probenasche aus dem Rohr verhindert. Zur

Beobachtung des Pressgewichtes steht das Rohr auf einer Waage. Das Pressen der Probe erfolgte zur Beurteilung des Einflusses des Pressdrucks mit definierten Gewichten. Eine genauere Erläuterung dazu erfolgt in *Kapitel 5.1 Versuche zur Bestimmung der Betriebsparameter*. Die Anordnung zum Herstellen der Probe ist in *Abbildung 4.15* dargestellt.

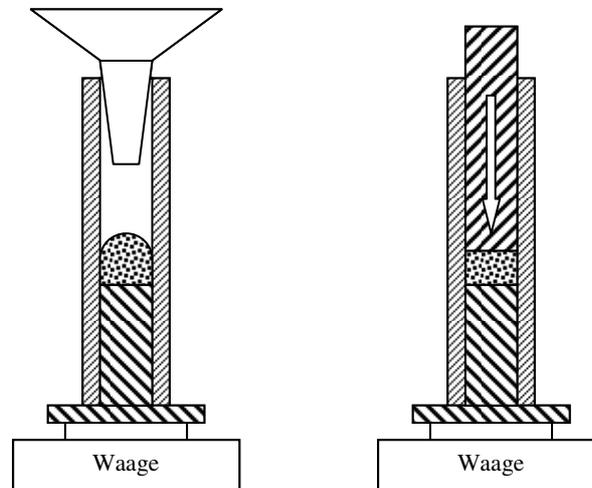


Abbildung 4.15: Pressen der Probe

Durchführen der Messung

Nach dem Einbauen des Probenrohres in den Ofen und Herstellen der Spannungsversorgung der elektrischen Komponenten, wird die Druckluftversorgung geöffnet und am Druckminderer ein Vordruck von 1,5bar, eingestellt. Die Messwerte Temperatur, Differenzdruck und Durchfluss können am Ausgabemonitor beobachtet werden. Der Durchfluss wird über das regelbare Netzgerät eingestellt. Ablesbar ist dabei nur der aktuelle Ist-Wert des Durchflusses am Monitor. Sobald der Differenzdruck Δp_0 einen konstanten Wert angenommen hat und am Temperaturregler die gewünschte Aufheizrate in 0,1K/min-Schritten eingestellt wurde, kann der Ofen über den Schalter am Temperaturregler aktiviert werden. Während der Erwärmung beginnt der Differenzdruck annähernd linear zu steigen. Bei einer bestimmten, für jede Asche unterschiedlichen Temperatur, ändert sich die Steigung bis Δp_{\max} erreicht wird. Daraufhin beginnt der Differenzdruck abzufallen bis er annähernd verschwindet. Zur weiteren Untersuchung der Probe sollte die Probe schnellst möglich aus dem Rohr entfernt werden. So bleibt das Gefüge im momentanen Zustand erhalten und eine weitere Veränderung durch die Restwärme des Rohres wird verhindert. Die Probe kann so noch visuell auf Veränderungen oder durch manuelle Zerstörung auf eine signifikante Verfestigung untersucht werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Betrachtung von Probenpellets unter dem REM zur Evaluierung der Evolution von interpartikulären Brücken mit steigender Temperatur.

Kapitel 5 - Versuchsauswertung

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Messreihen zur Beurteilung des Einflusses der Betriebsparameter behandelt. In mehreren Versuchsreihen wurde jeweils ein Betriebsparameter (Probenmenge, Durchfluss, Aufheizrate und Pressgewicht) variiert und der Einfluss auf den Differenzdruckverlauf beobachtet. Aus den Ergebnissen wurden die optimalen Parameter ermittelt und mit diesen Vergleichsmessungen zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der „Pressure-Drop“ Methode durchgeführt. Im zweiten Teil werden die Gefüge von Aschepellets hinsichtlich ihrer Veränderung während der Erwärmung untersucht. Dies soll Auskunft über den Zusammenhang des Differenzdruckverlaufs mit der Veränderung der Porosität der Proben und der Bildung von Schmelzebrücken liefern.

5.1 Versuche zur Bestimmung der Betriebsparameter

Die „Pressure-Drop“ Methode beruht auf der Änderung des Gefüges eines Probenkörpers in einem von Gas durchströmten Rohr durch die Erhöhung der Temperatur. Daraus folgt, dass bei der Versuchsdurchführung mehrere Betriebsparameter verändert werden können. Diese sind

- die Probemenge
- der Durchfluss
- die Aufheizrate
- das Pressgewicht bzw. der Pressdruck

In mehreren Versuchen wurde der Einfluss der Parameter auf das Sinterverhalten bzw. die Temperatur des ersten Versinterns durch Variation dieser Größen untersucht. Ziel war es optimale Werte oder Grenzwerte, welche nicht überschritten werden sollten, zu ermitteln. In den durchgeführten Messreihen wurde jeweils ein Parameter variiert und die anderen konstant gehalten.

Zur Auswertung der Messergebnisse wird der Differenzdruck der Temperatur gegenübergestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Messreihen ist der Differenzdruck auf Δp_0 , den Wert zu Beginn der Messung, normiert. Zur Visualisierung der Anstiegsrate bzw. Abfallsrate von Δp wird auch die erste Ableitung $d(\Delta p)/dT$ bzw. der Differenzenquotient $\Delta(\Delta p)/\Delta T$ gebildet. In diesen Diagrammen sind die durchschnittliche Temperatur bei Δp_{\max} (roter Pfeil) sowie die Standardabweichung markiert. Außerdem werden die Temperaturen beim maximalen, 99%igen, 97%igen und 95%igen Differenzdruck der Messungen einer Messreihe gegenübergestellt. Zusätzlich sind noch die Mittelwerte und Standardabweichungen der Temperaturen bei p_{\max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ in Tabellen angeführt. Die Diagramme der Verläufe der absoluten Differenzdrücke der Messungen sind im *Anhang A5 (Abbildung A5.1 bis A5.4)* enthalten.

Als Probe wurde eine Filterasche mit einer Erweichungstemperatur nach DIN 51730 von 560 °C gewählt. Die Hauptbestandteile dieser Asche sind in *Tabelle 5.1* aufgelistet.

Tabelle 5.1: Hauptbestandteile der Probenasche für die Vergleichsmessungen

Element	Wert [%]		Komponente	Wert [%]
Na	7,62	daraus errechnet	Na ₂ O	10,27
K	26,46	daraus errechnet	K ₂ O	31,87
Ca	4,69	daraus errechnet	CaO	6,57
Mg	1,74	daraus errechnet	MgO	2,88
Si	0,07	daraus errechnet	SiO ₂	0,38
PO ₄ ³⁻	6,75	daraus errechnet	P ₂ O ₅	5,05
SO ₄ ²⁻	49,60	daraus errechnet	SO ₃ ²⁻	41,34

Der hohe Gehalt an den Alkalimetallen Natrium und Kalium lässt auf einen niedrigen Ascheschmelzpunkt schließen, der auch schon vom Standardprüfverfahren nach DIN 51730 bestätigt wurde.

Die niedrige Erweichungstemperatur dieser Asche sollte für die Untersuchung keine weiteren Probleme mit sich bringen, da nicht die Höhe der erreichten Temperatur ausschlaggebend war, sondern vielmehr die Änderung des Probengefüges mit der Temperatur. Diese ist ausschlaggebend für den Widerstand, den die Probe dem Gasstrom entgegenbringt. Auf Grund der Homogenität der Probe sollten Unterschiede im Sinterverhalten in den verschiedenen Versuchen einzig ein Resultat der variierten Parameter sein.

Die Ausgangsparameter für die Variationsversuche waren jeweils

Probenmenge	0,60g
Durchfluss	5ml/min
Aufheizrate	10 °C/min
Pressgewicht	3kg

Das Gewicht zum Pressen der Proben wurde mit Hantelscheiben aufgebracht, um einen gleichbleibenden Pressdruck bei den Versuchen zu gewährleisten. Die Angaben des Pressgewichts geben den nominellen Wert der Scheiben wieder und resultieren nicht aus dem genauen Abwiegen. Für die Versuche war nicht die absolute Höhe des Gewichts wichtig, sondern ein reproduzierbarer Pressdruck.

Eine Verfestigung der Proben nach der Versuchsdurchführung konnte bei allen Messreihen durch manuelles Zerstören festgestellt werden. Da diese Testung subjektiv ist, ließ sich keine quantitative Aussage über die Änderung der Festigkeit treffen. Jedoch konnte ein Unterschied zu einer unbehandelten Probe klar festgestellt werden. Auch bei der visuellen Betrachtung der

Probenoberflächen konnten Unterschiede zwischen einer unbehandelten Probe und Proben mit eingesetztem Sinterungsprozess ausgemacht werden. Des Weiteren wiesen die behandelten Proben auch verminderte Durchmesser auf.

In *Abbildung 5.1* sind eine unversinterte Probe (links) und eine Probe bei der der Sinterprozess bereits eingesetzt hat (rechts) dargestellt. Bei beiden Proben beträgt die Masse 0,60g und das Pressgewicht 3kg. Die rechte Probe weist eine Verformung, sowie einen von der Pressung herrührenden Grat an der oberen Kante auf. Andere Proben zeigten diese Erscheinungen nicht. Sie ähnelten im Wesentlichen der unbehandelten Probe mit dem Unterschied einer glatt erscheinenden Oberfläche, sowie einem verringertem Durchmesser, wie er auch bei der rechten Probe zu erkennen ist.



Abbildung 5.1: unbehaltene Probe und Probe bei bereits eingesetztem Sinterprozess

5.1.1 Variation der Probemenge

Zur Ermittlung des Einflusses der Probenmenge wurden Messungen mit 0,40g, 0,60g, 0,80g, und 1,00g Probe durchgeführt. Ausschlaggebend ist, dass die Probe durch ihre Größe stabil genug ist dem Gasstrom zu widerstehen. Je größer die Probenmasse jedoch ist, desto träger folgt sie auch der Temperaturerhöhung. Ein grober Anhaltspunkt für die Presslinggröße ist ein Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis von ungefähr 1:1.

Die Anfangsdifferenzdrücke Δp_0 der einzelnen Messreihen betragen

0,40g	109mbar
0,60g	163mbar
0,80g	184mbar
1,00g	170mbar

Bis auf die 0,40g-Probe liegen die Δp_0 -Werte eng zusammen und lassen keinen Schluss auf einen Einfluss der Probenmenge auf Δp_0 zu.

Die *Abbildung 5.2* zeigt die dimensionslosen Differenzdruckverläufe der Versuche mit variiertem Probenmenge. Alle Kurven weisen den zu erwartenden, annähernd linearen Anstieg auf. Die

Messwertverläufe der 0,60g- (violett), 0,80g- (orange) und 1,00g-Probe (grün) haben ihren maximalen Differenzdruck bei nahezu identen Temperaturen. Einzig die 0,40g-Probe (blau) weist eine niedrigere Temperatur bei Δp_{\max} auf.

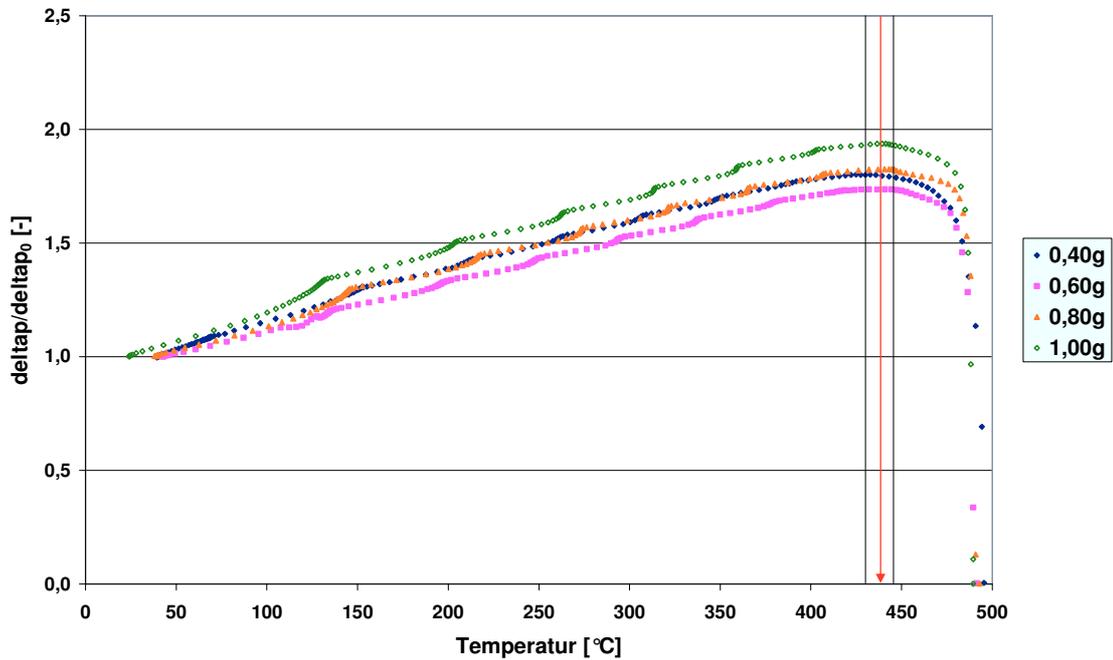


Abbildung 5.2: Verläufe der dimensionslosen Drücke bei variiertem Probenmenge

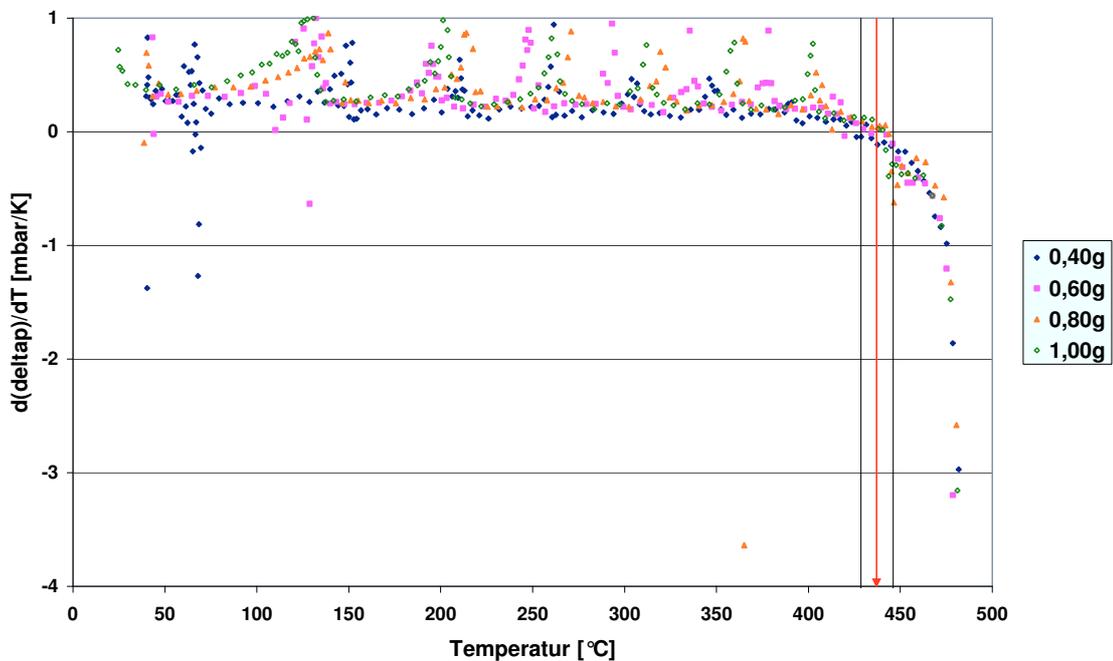


Abbildung 5.3: Verläufe von $d(\Delta p) / dT$ bei variiertem Probenmenge

Abbildung 5.3 beinhaltet die Verläufe der ersten Ableitung der Differenzdruckverläufe ($d(\Delta p) / dT$) mit der Temperatur. Aus diesen Verläufen ist der Anstieg bzw. der Abfall der Differenzdrücke

gut zu erkennen. Die Peaks bis zum Abfall der Messwerte bei ca. 400 °C sind das Resultat des Einschwingens des Temperaturreglers. Diese ungleichmäßigen Anstiegsraten des Differenzdrucks sind auch in der vorigen *Abbildung 5.2* als extrem nah aneinanderliegende Messwerte zu erkennen. Der Abfall der Differenzdrücke nach Erreichen von Δp_{\max} ist in den $d(\Delta p)/dT$ -Verläufen an negativen Werten zu erkennen. Bei ca. 450 °C streuen die Werte der einzelnen Versuchsreihen noch in Folge des Einschwingens des Temperaturreglers, fallen jedoch im Weiteren zu einem annähernd identen Verlauf zusammen.

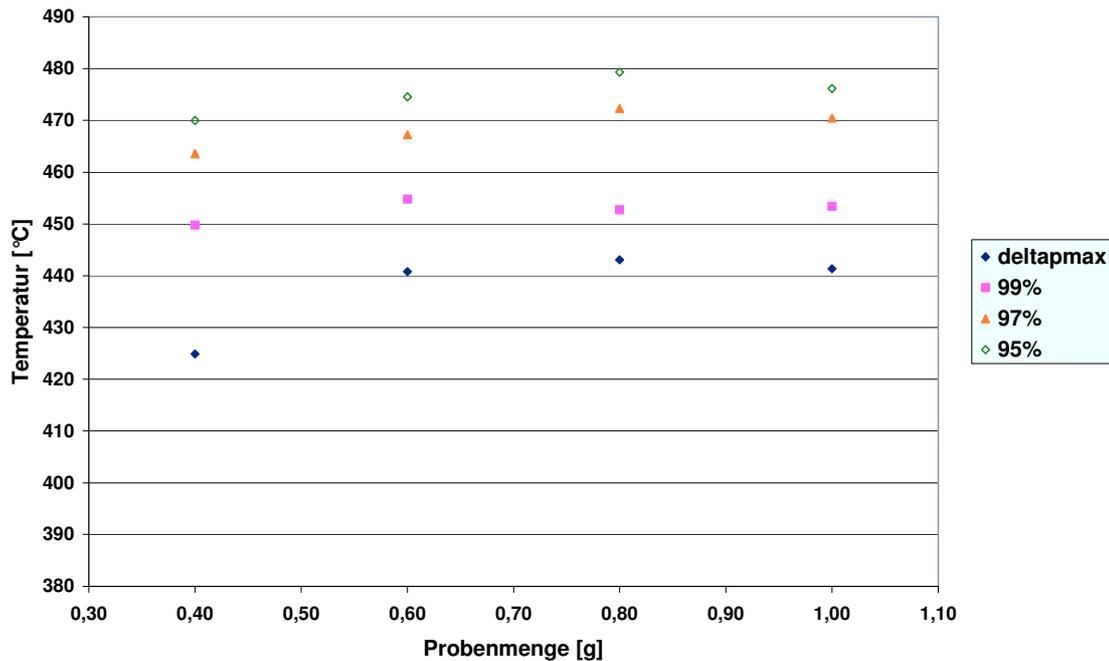


Abbildung 5.4: Temperaturen bei Δp_{\max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei variiertem Probenmenge

Abbildung 5.4 zeigt die Temperaturen bei Δp_{\max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$. Bis auf die Temperatur bei Δp_{\max} der 0,40g-Probe liegen die Werte in einem engen Temperaturbereich von weniger als 10 Kelvin. Daraus lässt sich auf keine signifikante Abhängigkeit von der Probenmenge im untersuchten Größenbereich zwischen 0,40g und 1,00g schließen.

Tabelle 5.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der charakteristischen Temperaturen bei variiertem Probenmenge

	Δp_{\max}	$\Delta p_{99\%}$	$\Delta p_{97\%}$	$\Delta p_{95\%}$
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
Mittelwert	437,5	452,7	468,4	475,0
Standardabweichung	8,5	2,1	3,8	3,9

5.1.2 Variation des Durchflusses

Zur Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Durchflussmengen wurden Messungen mit 5ml/min, 7,5ml/min, 10ml/min und 12,5ml/min durchgeführt. Die Gasdurchflussmenge dient nur zum Aufbau des Differenzdrucks über der Probe und sollte daher so gering wie möglich gewählt werden. Ein zu hoher Druck könnte die Probe aus dem Rohr blasen oder zerstören.

Die Durchflüsse entsprechen bei 20 °C Fluidgeschwindigkeiten von

5,0ml/min	→	0,11cm/s
7,5ml/min	→	0,16cm/s
10,0ml/min	→	0,21cm/s
12,5ml/min	→	0,27cm/s

Die Δp_0 -Werte der Versuchsreihen waren

5,0ml/min	140mbar
7,5ml/min	183mbar
10,0ml/min	250mbar
12,5ml/min	420mbar

Hier lässt sich eine klare Abhängigkeit von Δp_0 vom Durchfluss erkennen. Dies ist auch aus der *Gl. 5-1* aus VDI (2006) zur Berechnung des Druckverlustes in Rohren zu erkennen. Darin ist ζ der Widerstandsbeiwert, L die Rohrlänge, D_i der Rohrinne Durchmesser, ρ die mittlere Fluidichte und u_i die mittlere Geschwindigkeit längs der Strömungsrichtung. Die Fluidgeschwindigkeit ist direkt vom Durchfluss abhängig und daraus ist ersichtlich, dass mit steigender Fluidgeschwindigkeit bzw. steigendem Durchfluss auch der Differenzdruck steigt.

$$\Delta p = \zeta \cdot \frac{L}{D_i} \cdot \frac{\rho \cdot u_i^2}{2} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Die *Abbildung 5.5* beinhaltet die Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke der Versuchsreihen mit variiertem Durchfluss bezogen auf die Temperatur. In diesem Diagramm scheinen die maximalen Differenzdrücke bei nahezu derselben Temperatur zu liegen. Einzig die Rate mit der Δp nach Erreichen von Δp_{\max} abfällt, scheint mit dem Durchfluss zu steigen. Dies ist aber auch mit *Gl. 5-1* erklärbar, da ein höherer Druck auch eine höhere Fluidgeschwindigkeit bedeutet, welche auch zu einem schnelleren Druckabfall über der Probe führt. Für diese Annahme wird ein identes Verhalten von ζ mit der Temperatur bei den unterschiedlichen Versuchsreihen vorausgesetzt.

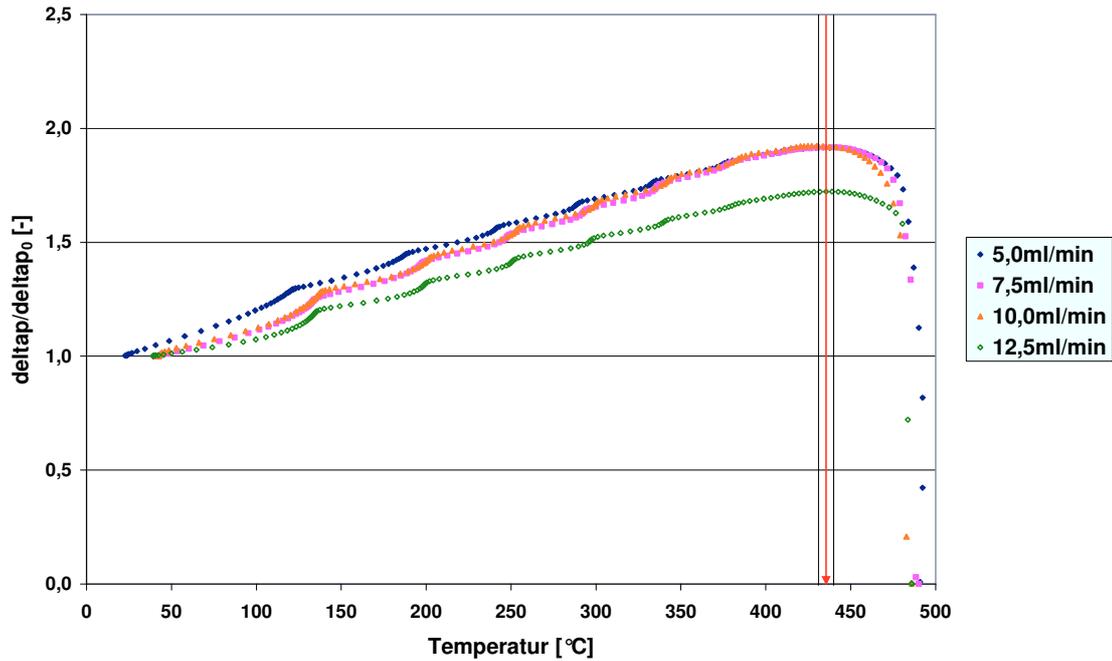


Abbildung 5.5: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke bei variiertem Durchfluss

Diese erhöhte Rate im Abfall von Δp ist besonders gut in *Abbildung 5.6* zu erkennen. Die Werte der einzelnen Versuchsreihen liegen in engen Bereichen und sind gut voneinander unterscheidbar. In diesem Diagramm sind auch die unterschiedlichen, mit dem Durchfluss zunehmenden, Anstiegsraten des Differenzdrucks sehr gut erkennbar.

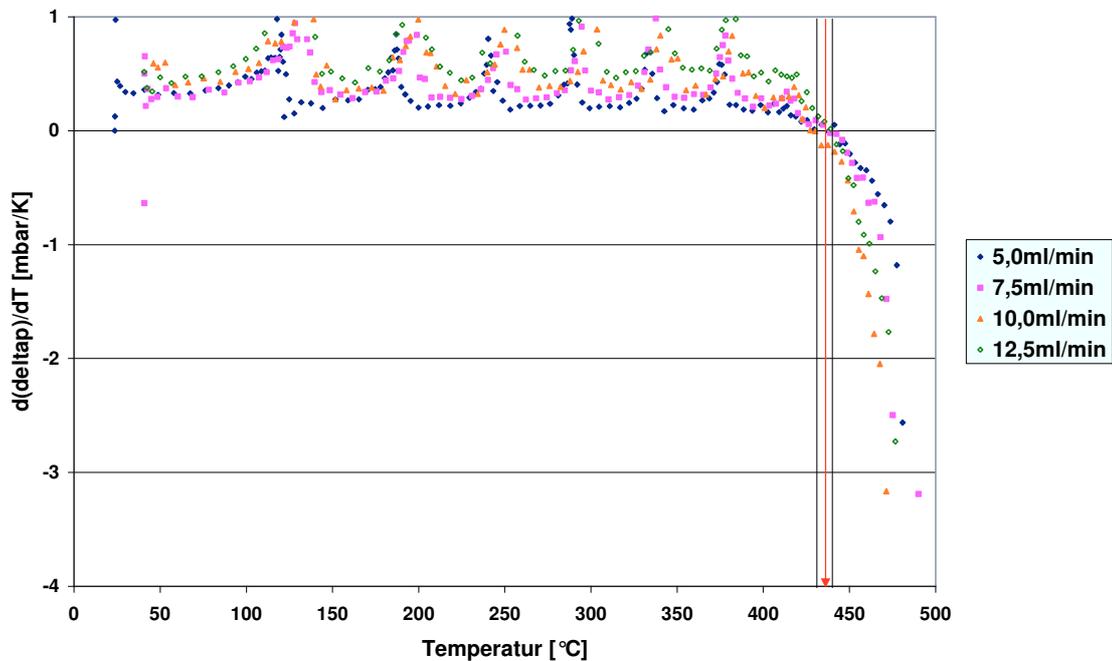


Abbildung 5.6: Verläufe von $d(\Delta p)/dT$ bei variiertem Durchfluss

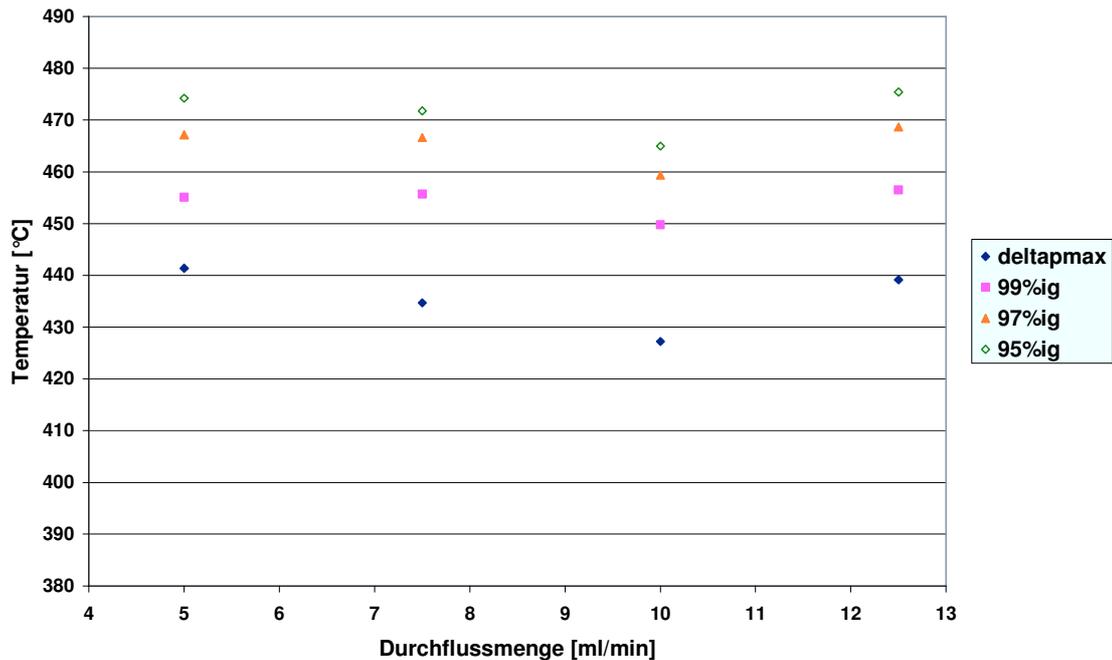


Abbildung 5.7: Temperaturen bei Δp_{\max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei variiertem Durchfluss

Die *Abbildung 5.7* der maximalen, 99%igen, 97%igen und 95%igen Differenzdrücke weist eine Abweichung der Messergebnisse des Versuchs mit einem Durchfluss von 10,0ml/min auf. Jedoch fällt diese Abweichung trotzdem noch weit geringer aus, als die Wiederholgrenze von DIN 51730 von 30K. Aus diesen Erkenntnissen kann davon ausgegangen werden, dass die Durchflussmenge keinen Einfluss auf die Versuchsdurchführung hat. Der Durchfluss bestimmt den Anfangsdifferenzdruck Δp_0 und damit auch Δp_{\max} . Somit wird der maximale Durchfluss durch die Beständigkeit der Probe gegenüber dem hohen Druck und durch den Messbereich des Differenzdruckmessumformers limitiert.

Tabelle 5.3: Mittelwerte und Standardabweichungen bei variiertem Durchfluss

	Δp_{\max} [°C]	$\Delta p_{99\%}$ [°C]	$\Delta p_{97\%}$ [°C]	$\Delta p_{95\%}$ [°C]
Mittelwert	435,6	454,3	465,4	471,6
Standardabweichung	5,4	2,6	3,6	4,0

5.1.3 Variation der Aufheizrate

Das Thermoelement zur Messung der Ist-Temperatur in der Probenkammer liegt knapp vor der Probe an der Rohrwand an und misst infolge dessen die Rohrwandtemperatur. Auf Grund des niedrigen Durchflusses wurde angenommen, dass der Gasstrom im Rohr bei der Position der Probe keinen radialen Temperaturgradienten mehr aufweist. In den Versuchen mit Aufheizraten von 2,5K/min, 5,0K/min, 7,5K/min, 10,0K/min und 12,5K/min wurde die Lage des maximalen

Differenzdrucks auf der Temperaturachse untersucht. Aus der theoretischen Überlegung wäre eine möglichst niedrige Aufheizrate optimal, jedoch ist diese auch sehr zeitaufwendig. In Hinblick auf eine möglichst geringe Abweichung von der Temperatur in der Probe, die auch für die Versinterung maßgeblich ist, sollte die Aufheizrate möglichst gering gewählt werden. Gleichzeitig sollte sie jedoch so groß sein, dass der zeitliche Aufwand zum Erreichen der gewünschten Genauigkeit der Messung noch vertretbar ist.

Die Differenzdrücke zur Zeit $t=0$ waren

2,5K/min	141mbar
5,0K/min	173mbar
7,5K/min	181mbar
10,0K/min	125mbar
12,5K/min	165mbar

Da bei dieser Versuchsreihe die Aufheizrate der variierte Parameter ist, unterliegt die Abweichung der Anfangsdifferenzdrücke nur dem Einfluss des Pressvorgangs. Diese Einflüsse sind möglicherweise ein nicht senkrecht auf die Probe wirkender Pressstab oder eine unterschiedliche Belastungsdauer durch das Pressgewicht. Dadurch werden die Probenkörper ungleichmäßig komprimiert und bewirken unterschiedliche Widerstände in der Gasströmung. In nachfolgenden Versuchen mit konstant gehaltenen Parametern streuen die Anfangsdifferenzdrücke in einem ähnlichen Bereich. Die Reproduzierbarkeit der Sintertemperatur liegt in der Größe von ca. $\pm 1,5\text{K}$. Daraus lässt sich auf eine minimale bis gar keine Abhängigkeit vom Anfangsdifferenzdruck schließen.

Die *Abbildung 5.8* zeigt die Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke. Aus den Messwertverläufen ist deutlich ersichtlich, dass die Temperatur des maximalen Differenzdrucks mit der Aufheizrate steigt. Damit ist auch ein Einfluss der Aufheizrate auf die Pressure-Drop Methode erkennbar.

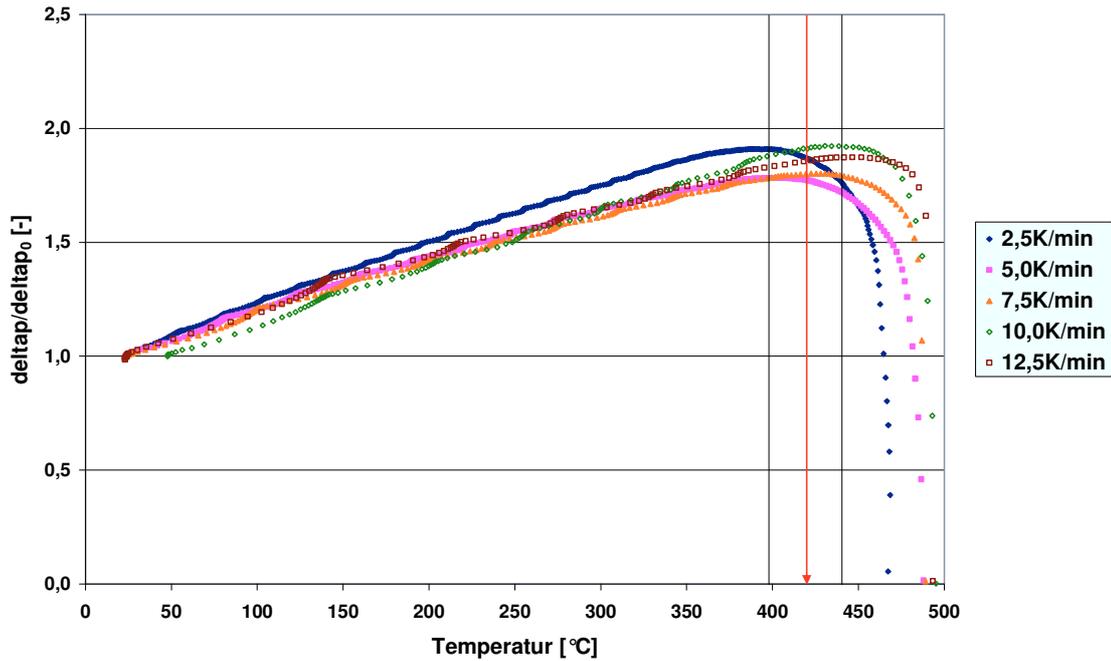


Abbildung 5.8: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke bei variierter Aufheizrate

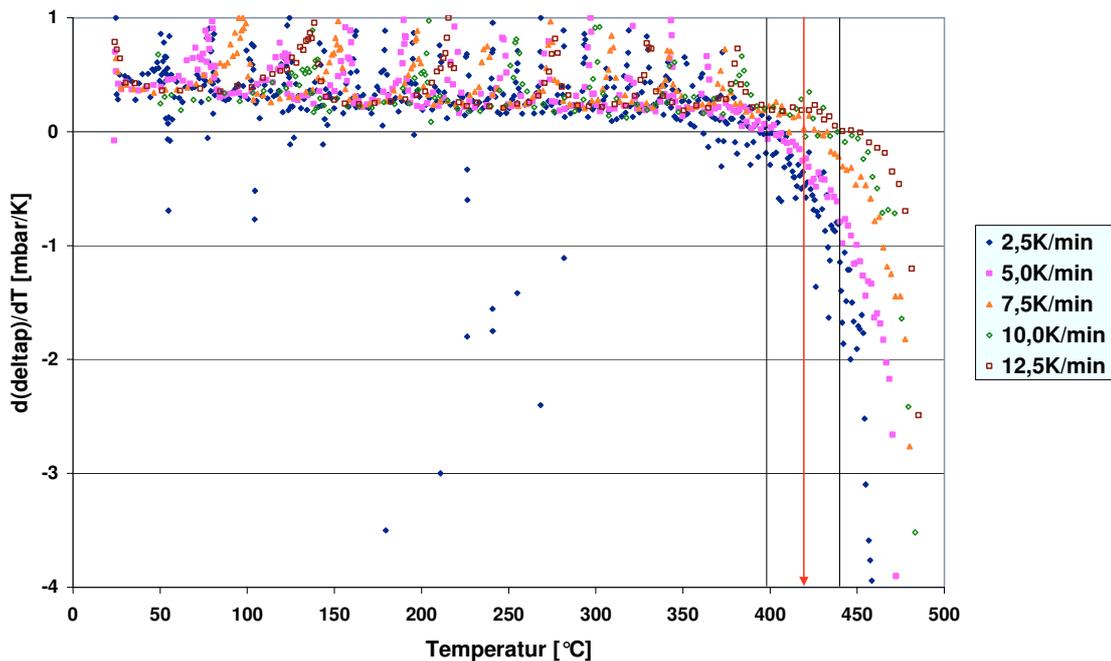


Abbildung 5.9: Verläufe von $d(\Delta p) / dT$ bei variierter Aufheizrate

In den $d(\Delta p) / dT$ -Verläufen in *Abbildung 5.9* liegen die Werte der Versuche mit Aufheizraten von 7,5K/min, 10,0K/min und 12,5K/min in einem engen Bereich. Jedoch ist auch ersichtlich, dass sie im Vergleich zu den Verläufen der Versuche mit 2,5K/min und 5,0K/min zu weit rechts, also bei zu hohen Temperaturen, liegen. Die Bereiche dieser beiden Versuche überschneiden sich. Der Bereich des 5,0K/min-Versuchs ist sehr eng im Vergleich zu dem Bereich des 2,5K/min

Versuchs. Durch die große Streuung der Messwerte bei einer Aufheizrate von 2,5K/min und einem sehr engen Verlauf bei 5K/min kann die maximale Aufheizrate mit 5K/min festgelegt werden.

Bei Betrachtung von *Abbildung 5.10* ist der lineare Anstieg der Temperaturen bei den maximalen, 99%igen, 97%igen und 95%igen Differenzdrücken deutlich zu erkennen. Lediglich die Temperaturen beim Versuch mit einer Aufheizrate von 7,5K/min weichen geringfügig ab. Auf Grund der hohen Linearität der anderen vier Messwerte, kann diese Abweichung des 7,5K/min-Versuchs als nicht von der Aufheizrate abhängig angesehen werden.

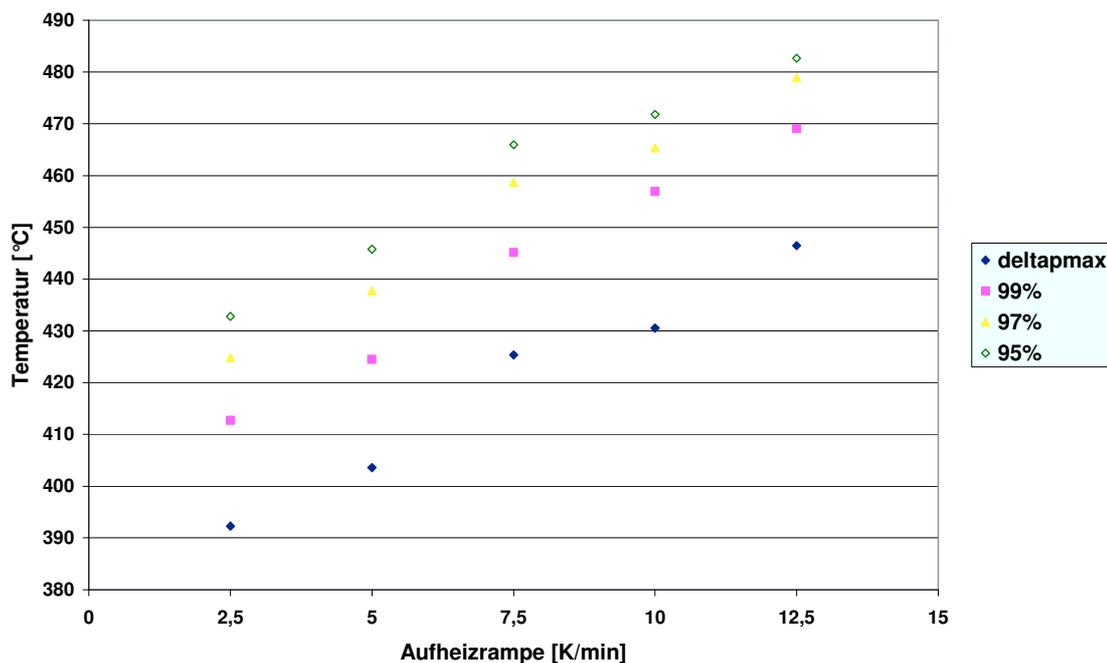


Abbildung 5.10: Temperaturen bei Δp_{max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei variierter Aufheizrate

Diese Messreihe zeigt einen ganz klaren Einfluss der Aufheizrate auf das Einsetzen von Versintern. Der Zeitaufwand bei sehr geringen Aufheizraten steht der Tendenz zu überhöhten Versinterungstemperaturen gegenüber. Bei Betrachtung des $d(\Delta p)/dT$ -Temperatur-Diagramms scheint das Festlegen der maximalen Aufheizrate auf 5K/min ein guter Kompromiss zwischen Genauigkeit der ermittelten Versinterungstemperatur und einer annehmbaren Versuchsdauer zu sein. An den großen Standardabweichungen in *Tabelle 5.4* und den Verläufen der Messwerte in *Abbildung 5.10* ist eine klare Tendenz zu höheren Versinterungstemperaturen bei steigender Aufheizrate zu erkennen.

Tabelle 5.4: Mittelwerte und Standardabweichungen bei variierter Aufheizrate

	Δp_{\max}	$\Delta p_{99\%}$	$\Delta p_{97\%}$	$\Delta p_{95\%}$
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
Mittelwert	419,6	441,7	453,1	459,8
Standardabweichung	21,7	23,1	21,7	20,2

5.1.4 Variation des Pressgewichtes

Der Druck zum Pressen der Proben im Rohr wurde mit definierten Gewichten aufgebracht. Darum wird hier im Weiteren auch die Bezeichnung Pressgewicht verwendet. Die Wahl von 2kg, 3kg und 4kg schweren Hantelscheiben für die Versuche erfolgte rein willkürlich, um einen etwaigen Einfluss des Pressgewichtes auf den Verlauf des Differenzdrucks mit der Temperatur aufzuzeigen. Wichtig war dabei nicht das genaue Gewicht sondern vielmehr die Konstanz des Pressgewichtes bei den Messungen. Die Drücke zur Probenerstellung sind im Folgenden dargestellt und wurden nach Gl. 5-2 mit $d=9\text{mm}$ und $m=\text{Pressgewicht}$ berechnet.

$$p = \frac{4 \cdot m \cdot g}{D^2 \cdot \pi} \quad \text{Gl. 5-2}$$

Daraus ergibt sich für

$$\begin{aligned} 2\text{kg} &\rightarrow 2,50 \cdot 10^5 \text{Pa} \\ 3\text{kg} &\rightarrow 3,75 \cdot 10^5 \text{Pa} \\ 4\text{kg} &\rightarrow 5,00 \cdot 10^5 \text{Pa} \end{aligned}$$

Die Anfangsdifferenzdrücke Δp_0 der Versuchsreihen waren

$$\begin{aligned} 2\text{kg} & 111\text{mbar} \\ 3\text{kg} & 119\text{mbar} \\ 4\text{kg} & 178\text{mbar} \end{aligned}$$

Die Werte von Δp_0 lassen auf eine Tendenz zu einem Anstieg mit höherem Pressgewicht schließen. Jedoch weisen unterschiedliche Messreihen mit einem Pressgewicht von 3kg und einer Probenmenge von 0,60g eine ähnliche Streuung der Anfangsdifferenzdrücke auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die Porosität und damit der Anfangsdifferenzdruck Δp_0 zumindest in diesem Größenbereich nicht signifikant vom Pressgewicht beeinflusst wird.

Abbildung 5.11 zeigt den Verlauf der dimensionslosen Differenzdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur. Ihre Maxima liegen im selben Temperaturbereich. Wie auch bei den vorigen Messreihen ist das Einschwingen des Temperaturreglers an den ungleichmäßigen Intervallen zwischen den einzelnen Messwerten und dem wellenförmigen Anstieg zu erkennen.

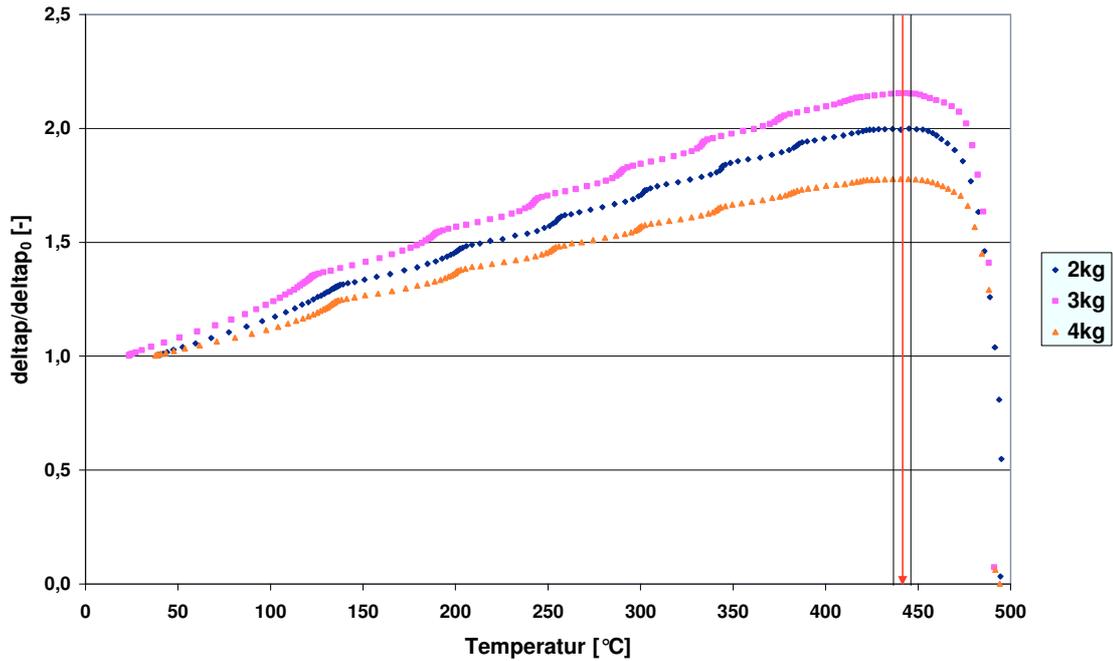


Abbildung 5.11: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke bei variiertem Pressgewicht

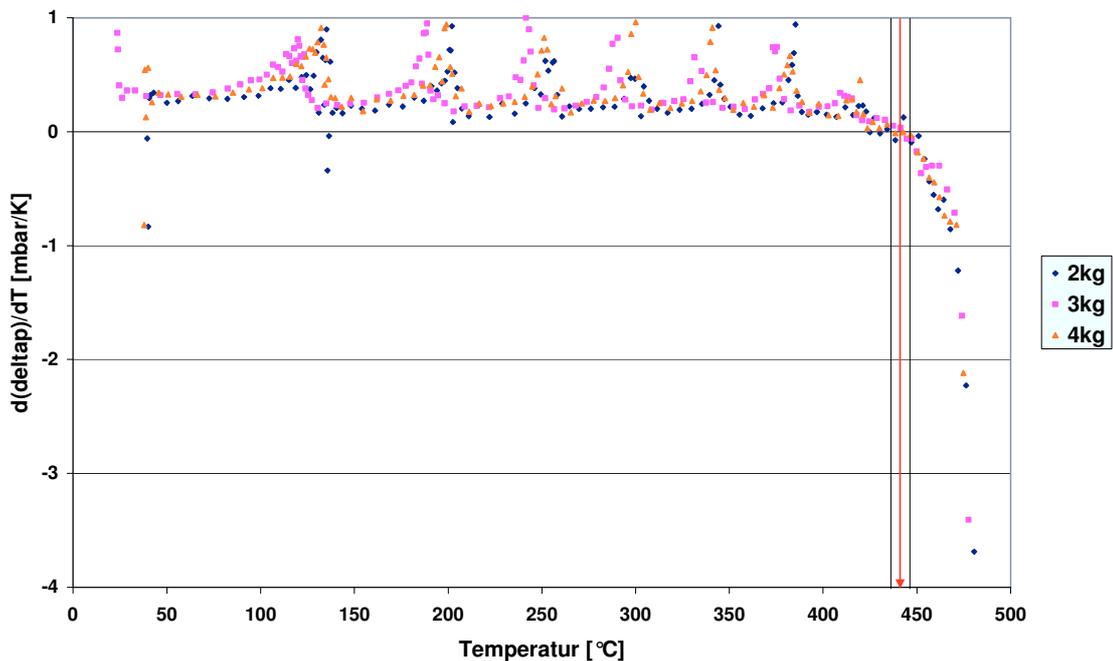


Abbildung 5.12: Verläufe von $d(\Delta p) / dT$ bei variiertem Pressgewicht

Abbildung 5.12 stellt den Verlauf von $d(\Delta p) / dT$ mit der Temperatur der Versuchsreihen mit variiertem Pressgewicht dar. Die Werte der Versuche verlaufen durchwegs in einem schmalen Bereich. Einzig die Peaks als Resultat des Einschwingens des Temperaturreglers erscheinen bei unterschiedlichen Temperaturen. Im für die Auswertung des Sinterbeginns interessanten Bereich negativer $d(\Delta p) / dT$ -Werte verlaufen die Werte der einzelnen Versuche durchwegs in

einem sich überlagernden, schmalen Band. Daraus kann geschlossen werden, dass die Gefügeänderung in den Proben durch Versintern bei den drei Versuchen in einem ähnlichen Temperaturbereich stattfindet. Das Pressgewicht weist auch bei Betrachtung der $d(\Delta p)/dT$ -Verläufe keinen signifikanten Einfluss auf die Temperatur des Einsetzens von Versintern auf.

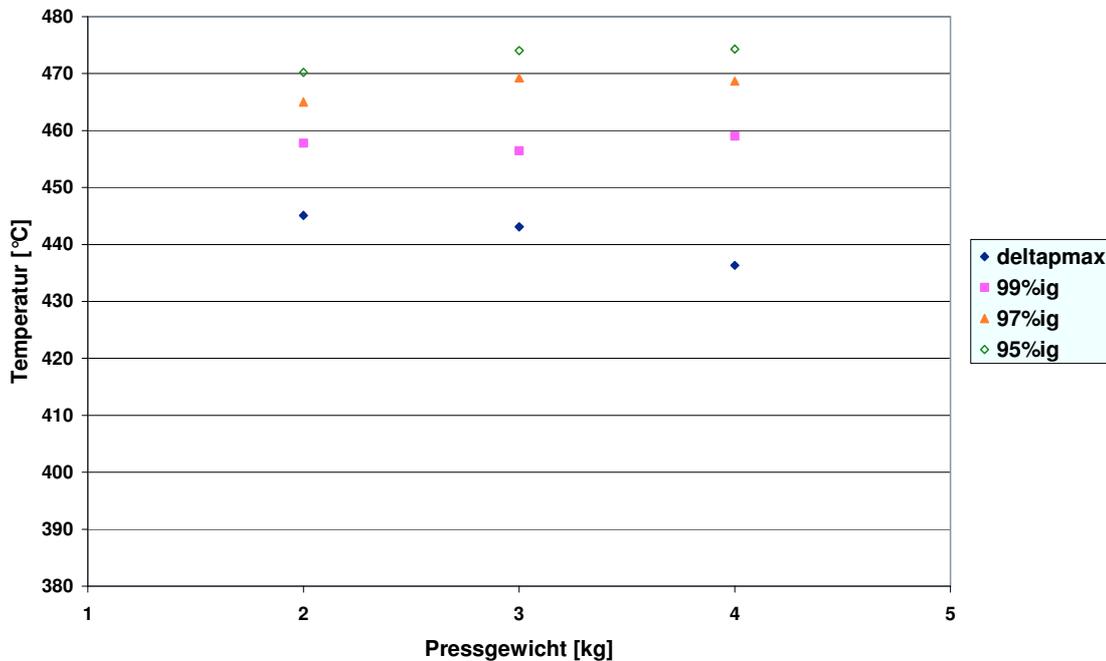


Abbildung 5.13: Temperaturen bei Δp_{max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei variiertem Pressgewicht

In *Abbildung 5.13* sind die Temperaturen der maximalen, 99%igen, 97%igen und 95%igen Differenzdrücke der Versuchsreihen dargestellt. Die Temperaturbereiche scheinen sich mit zunehmendem Pressgewicht aufzuweiten. Bei genauer Betrachtung ist jedoch zu erkennen, dass die Temperaturen lediglich in einem Bereich von ca. 5K streuen, die Temperaturen der maximalen Differenzdrücke in einem Bereich von 10K. Verglichen mit der Wiederholgrenze nach DIN 51730 von 30K und aus dem Umstand, dass sich aus den Werten keine Tendenz herauslesen lässt, kann ein Einfluss des Pressgewichts auf die Sintertemperatur im untersuchten Größenbereich nicht verifiziert werden. Aus diesem Grund könnte die Pressung der Probe auch durch Aufbringen eines nicht definierten Gewichts zumindest im Bereich bis 4kg erfolgen.

Tabelle 5.5: Mittelwerte und Standardabweichungen bei variiertem Pressgewicht

	Δp_{max} [°C]	$\Delta p_{99\%}$ [°C]	$\Delta p_{97\%}$ [°C]	$\Delta p_{95\%}$ [°C]
Mittelwert	441,5	457,7	467,3	472,9
Standardabweichung	4,6	1,3	2,3	2,3

5.1.5 Auswahl der Betriebsparameter

Die folgende *Abbildung 5.14* zeigt die Änderung der Sintertemperatur in den Variationsversuchen in Abhängigkeit von der Parametervariation der Vergleichsmessungen. Als Bezug wurden die Messungen mit den gewählten Ausgangsparametern herangezogen. Das bedeutet, die Messreihe mit variiertem Probenmenge wurde auf die Messung mit 0,60g bezogen, bei variiertem Durchfluss auf 5ml/min etc. Die Abszisse beschreibt also die Abweichung des jeweiligen Parameters von der Referenz in Prozent und die Ordinate die Abweichung der Sintertemperatur der Messung in Prozent. Zusätzlich ist die Standardabweichung jeder Messreihe in Prozent der durchschnittlichen Sintertemperatur im Diagramm abgebildet. Die Messreihe Aufheizrate lässt als einzige eine Abhängigkeit vom variierten Parameter erkennen. Einzelne Messwerte der übrigen Messreihen weisen auch teilweise größere Abweichungen auf. Jedoch lässt die Betrachtung der kompletten Messreihe in diesen Fällen keinen Schluss auf eine signifikante Abhängigkeit von der Parametervariation zu.

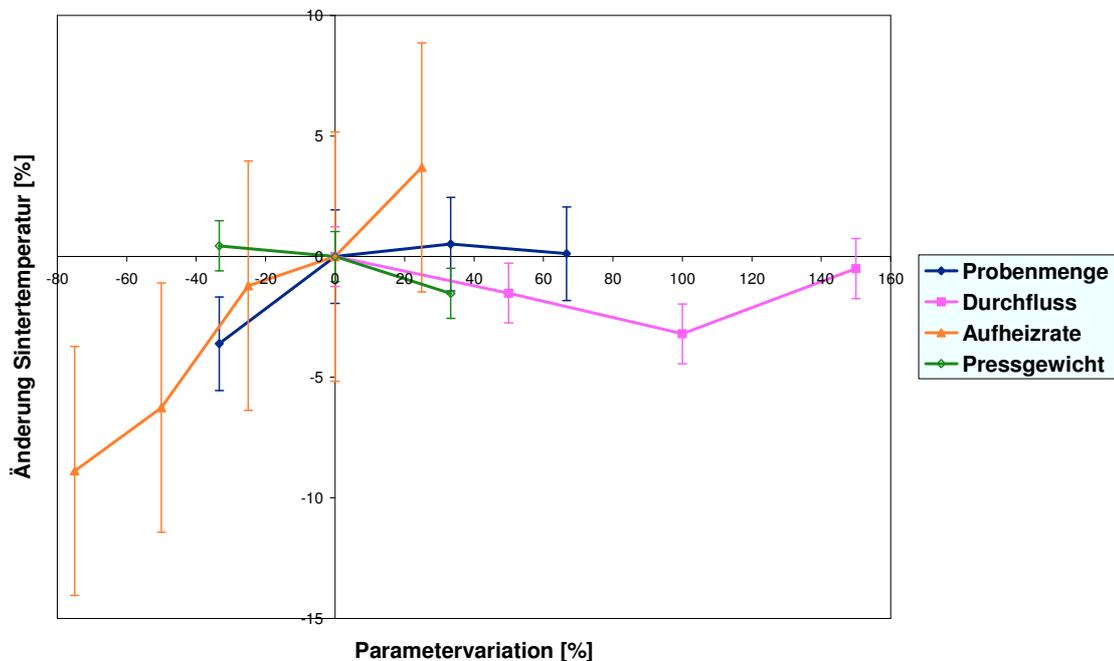


Abbildung 5.14: Änderung der Sintertemperatur in Abhängigkeit von der Parametervariation

Auf Grund der Variations-Messreihen wurden folgende Betriebsparameter für weitere Versuche festgelegt:

Probenmenge	0,60g
Durchfluss	10,0ml/min
Aufheizrate	5,0K/min
Pressgewicht	2kg

Im Weiteren wurden noch Vergleichsmessungen mit den ermittelten Parametern durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der „Pressure-Drop“ Methode zu untersuchen.

5.1.6 Vergleichsmessungen

Mit den ermittelten optimalen bzw. maximalen Betriebsparametern wurden vier Vergleichsmessungen durchgeführt, um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Pressure-Drop Methode treffen zu können. Zusätzlich werden noch die Messungen mit gleichen Parametern aus den Variationsversuchen hinsichtlich der Korrelation der ermittelten Sintertemperaturen miteinander verglichen.

Die Anfangsdifferenzdrücke Δp_0 waren

Versuch 1	241mbar
Versuch 2	276mbar
Versuch 3	261mbar
Versuch 4	212mbar

Da bei diesen Versuchen ein identisches Pressgewicht zum Pressen der Proben aufgebracht und der gleiche Durchfluss eingestellt wurde, beruht die Diskrepanz der Drücke Δp_0 auf dem Pressvorgang. Sie liegt ebenfalls im Bereich der Abweichungen bei den Presslingen aus den früheren Versuchen, die unter identen Bedingungen hergestellt wurden.

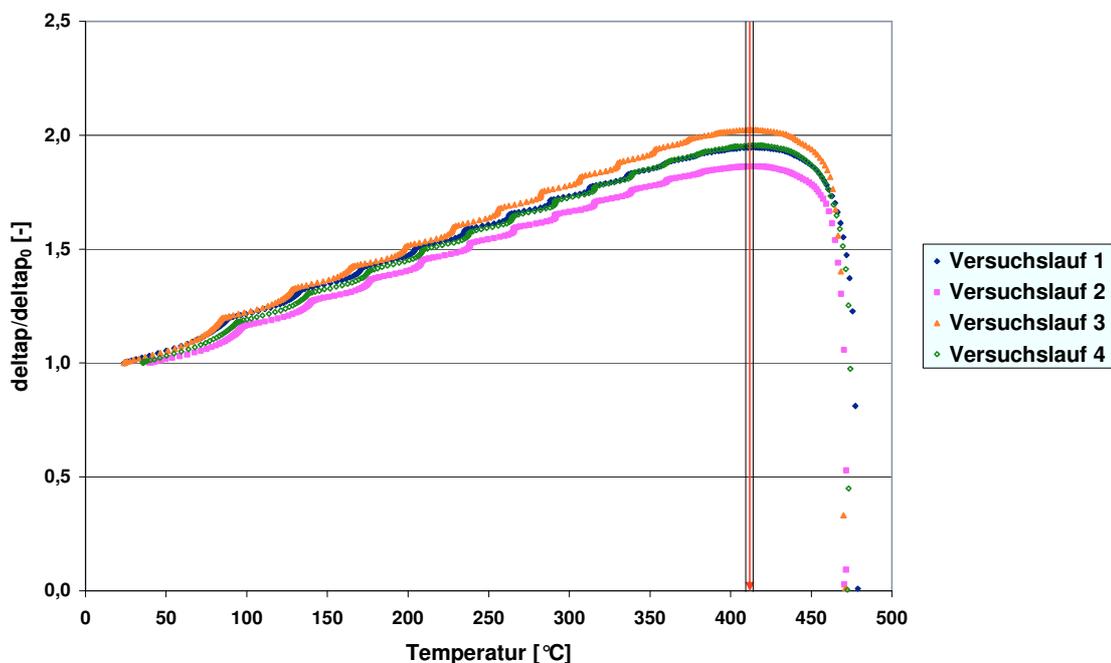


Abbildung 5.15: Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke der Vergleichsmessungen

In *Abbildung 5.15* sind die dimensionslosen Differenzdrücke der Vergleichsmessungen dargestellt. Die Messwerte haben sehr ähnliche Verläufe und erreichen bei identen Temperaturen ihren Maximalwert.

Auch in den $d(\Delta p)/dT$ -Verläufen mit der Temperatur in *Abbildung 5.16* lassen sich keine Abweichungen der vier Vergleichsmessungen voneinander erkennen. Einzig die Lage der Peaks auf der Temperatur-Achse ist bei den Versuchsläufen unterschiedlich. Der Abfall der Messwerte nach Erreichen von Δp_{\max} erfolgt bei allen vier Versuchsreihen in einem engen Bereich mit geringer Streuung. Daraus lässt sich ein sehr ähnliches Verhalten der Proben erkennen.

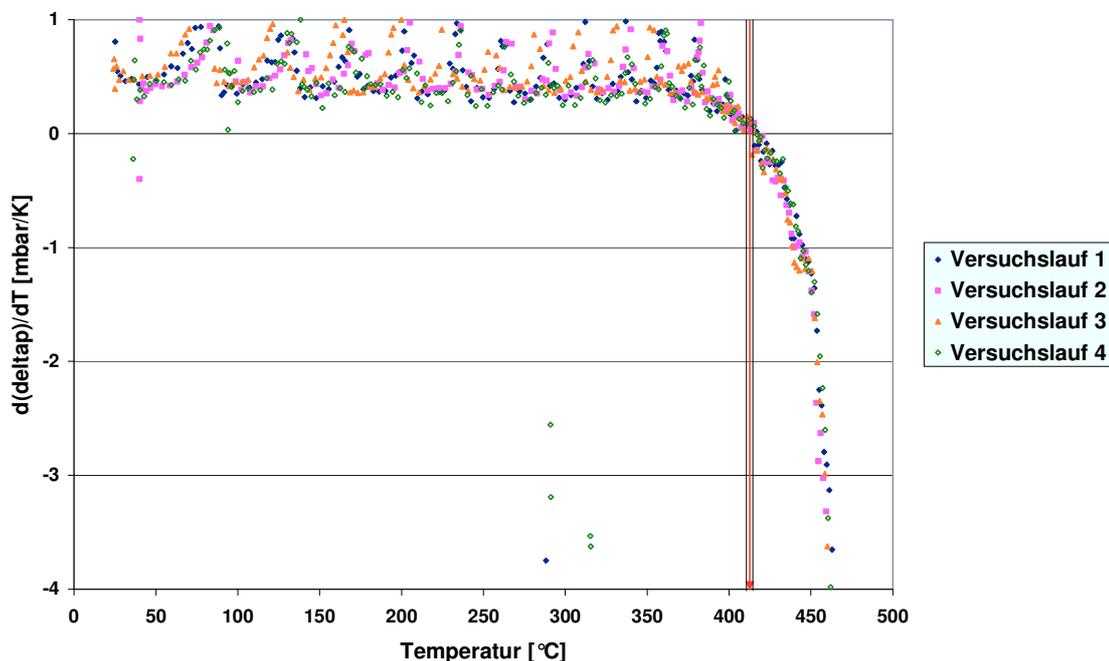


Abbildung 5.16: Verläufe von $d(\Delta p)/dT$ bei den Vergleichsmessungen

Beim Vergleich der Temperaturen der maximalen, 99%igen, 97%igen und 95%igen Differenzdrücke der Vergleichsmessungen in *Abbildung 5.17* bestätigt sich die gute Reproduzierbarkeit bei einer Versuchsführung mit gleichen Parametern. Die Temperaturen liegen durchwegs in einem Bereich von ca. $\pm 1,5\text{K}$. Daraus kann geschlossen werden, dass auch die Messungen bei den Versuchsreihen mit variierten Parametern eine ähnliche Genauigkeit aufweisen. Die folgende *Tabelle 5.6* enthält die Mittelwerte und Standardabweichungen der Temperaturen bei Δp_{\max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ der Vergleichsmessungen.

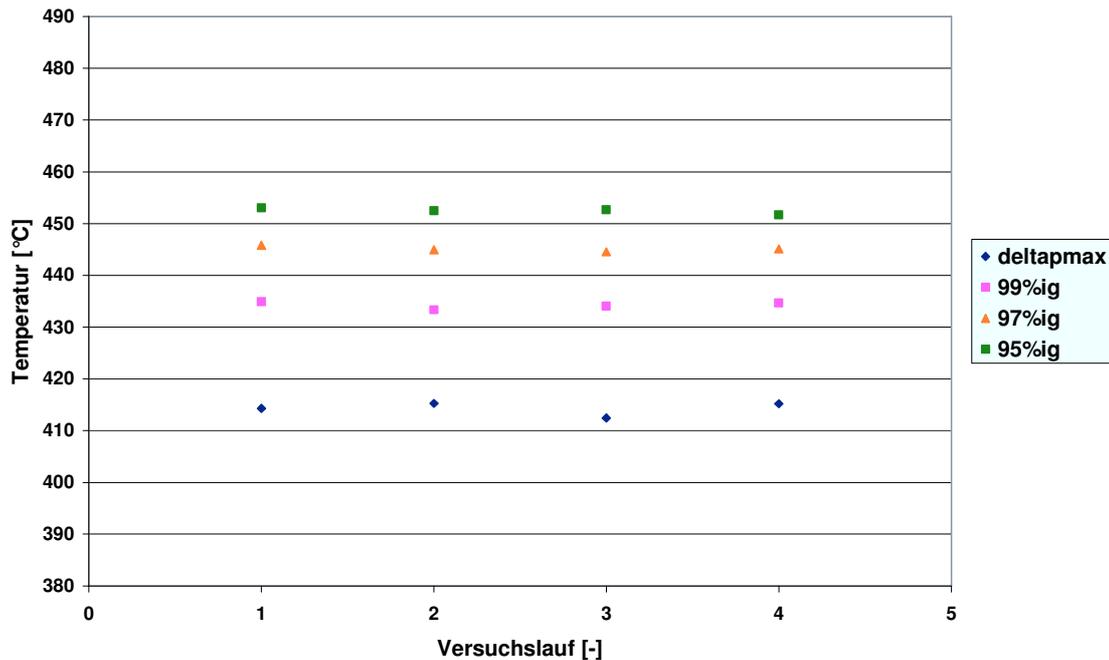


Abbildung 5.17: Temperaturen bei Δp_{\max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei Vergleichsmessungen

Tabelle 5.6: Mittelwerte und Standardabweichungen bei den Vergleichsmessungen

	Δp_{\max} [°C]	$\Delta p_{99\%}$ [°C]	$\Delta p_{97\%}$ [°C]	$\Delta p_{95\%}$ [°C]
Mittelwert	414,3	434,2	445,1	452,5
Standardabweichung	1,1	0,6	0,5	0,5

Weiters wurden auch noch die Messungen mit den Ausgangsparametern aus den Variationsversuchen (Probenmenge 0,60g, Durchfluss 5,0ml/min, Aufheizrate 10,0K/min, Pressgewicht 3kg) hinsichtlich der Streuung, der den maximalen, 99%igen, 97%igen und 95%igen Differenzdrücken zugehörigen Temperaturen verglichen. Dies soll lediglich die Übereinstimmung von Versuchen, die nicht in einer Versuchsreihe durchgeführt wurden, aufzeigen. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 5.18* dargestellt. Auf eine Darstellung der Verläufe der dimensionslosen Differenzdrücke mit der Temperatur, sowie von $d(\Delta p)/dT$ mit der Temperatur wird hier verzichtet. Diese Diagramme sind im *Anhang A5 (Abbildung A5.5 bis A5.8)* enthalten.

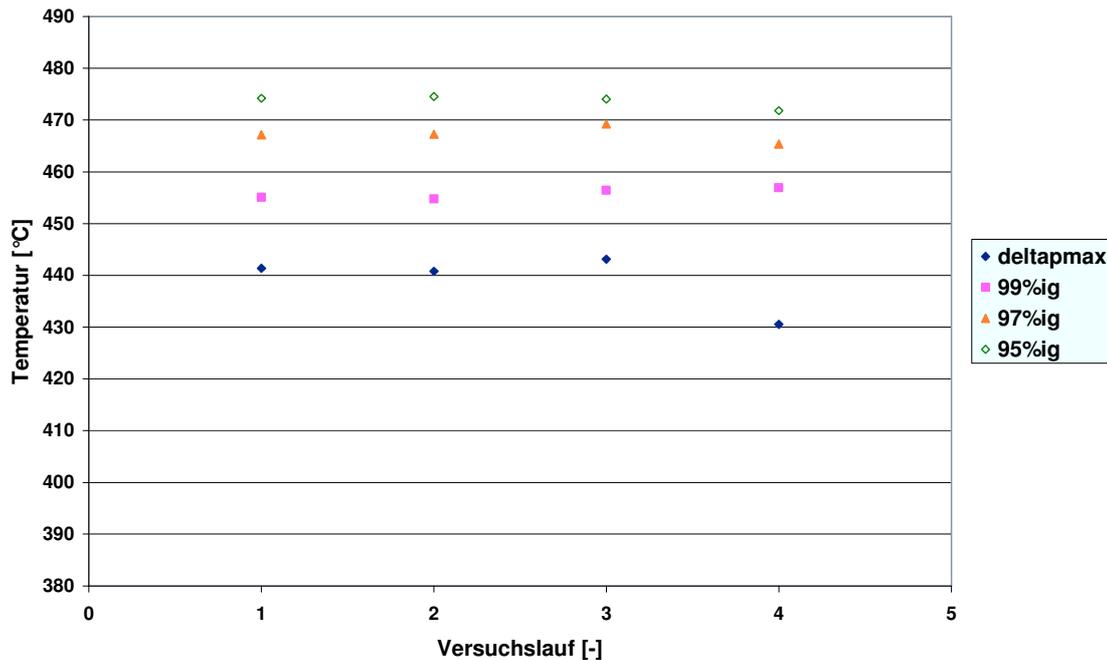


Abbildung 5.18: Temperaturen bei Δp_{\max} , $\Delta p_{99\%}$, $\Delta p_{97\%}$ und $\Delta p_{95\%}$ bei den Messungen mit den Ausgangsparametern

Tabelle 5.7: Mittelwerte und Standardabweichungen bei Messungen mit den Ausgangsparametern

	Δp_{\max} [°C]	$\Delta p_{99\%}$ [°C]	$\Delta p_{97\%}$ [°C]	$\Delta p_{95\%}$ [°C]
Mittelwert	439,0	455,8	467,2	473,7
Standardabweichung	4,9	0,9	1,4	1,1

Die folgende *Abbildung 5.19* zeigt die Durchschnittstemperaturen bei maximalem Differenzdruck der Messungen mit variierten Parametern und der Vergleichsversuche mit den Standardabweichungen. Beim Vergleich der Standardabweichungen ist zu erkennen, dass die Aufheizrate den größten Einfluss auf das Einsetzen von Versintern hat. Auch die durchschnittliche Sintertemperatur ist bei variiertem Aufheizrate am niedrigsten. Erwartungsgemäß haben die Vergleichsmessungen mit den ermittelten Betriebsparametern die geringste Durchschnittstemperatur und eine sehr geringe Standardabweichung (Vergleich 1). Die Standardabweichung der Vergleichsmessungen mit den Ausgangsparametern liegt im Bereich der Versuchsläufe mit variierten Parametern (Vergleich 2).

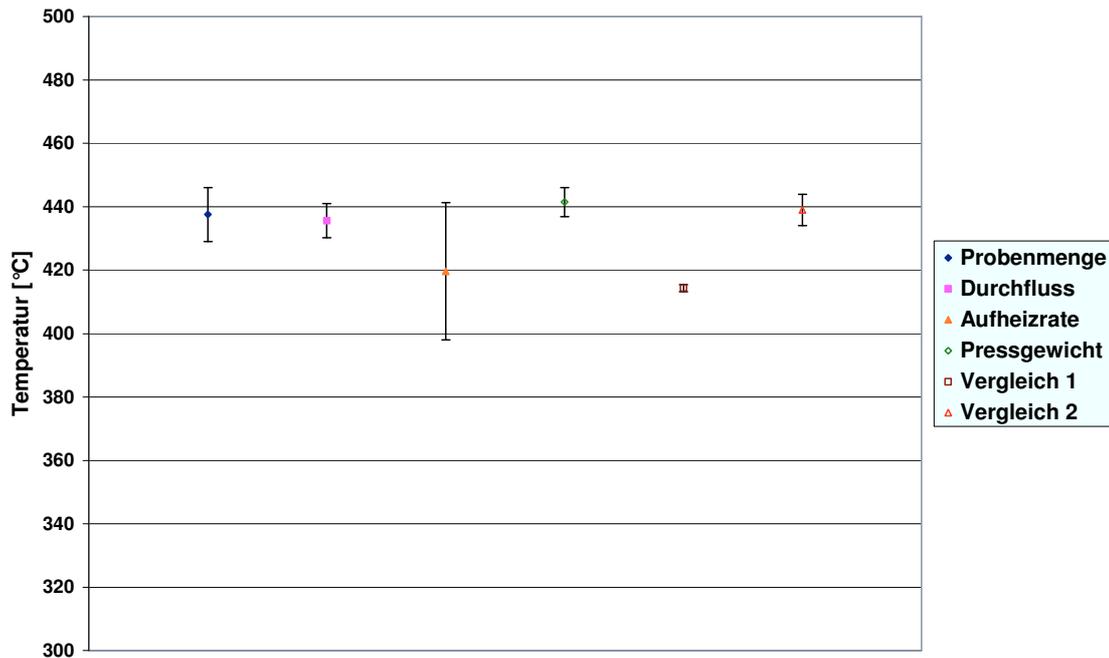


Abbildung 5.19: Durchschnittstemperaturen und Standardabweichungen der Versuche mit variierten Parametern und der Vergleichsmessungen

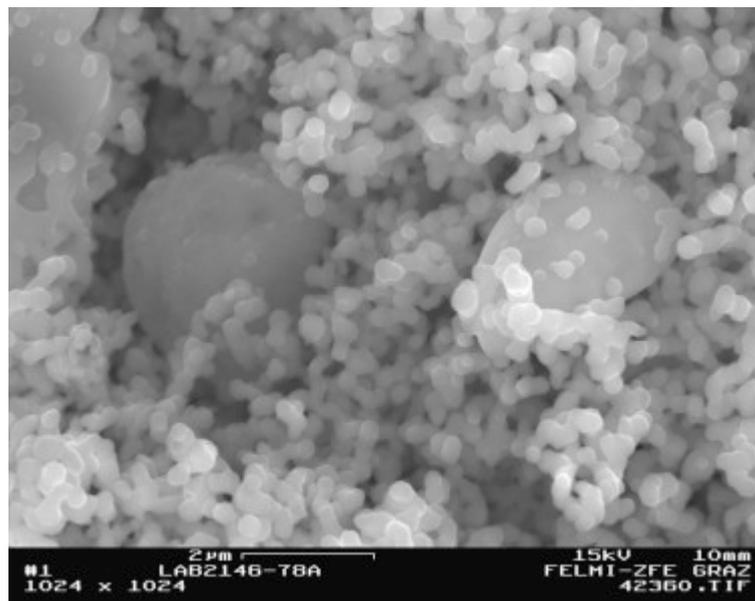


Abbildung 5.20: elektronenmikroskopische Aufnahme der Filterasche

Die ermittelte Temperatur für das erste Versintern für diese Asche ist sehr niedrig und würde für den Betrieb einer Wirbelschichtfeuerung eine starke Neigung zum Versintern bedeuten. Darum soll hier kurz auf die Entstehung dieser Asche eingegangen werden. Jiménez und Ballester (2005) untersuchten die Bildung von submikronen Partikeln bei der Biomasseverbrennung. Sie beschreiben einen Wettkampf von Schwefel und Chlor um sich mit dem flüchtigen Kalium im Rauchgas zu verbinden. Start dieses Prozesses ist die Bildung von

Kaliumsulfat-Keimen bei Abkühlung des Rauchgases auf Temperaturen unter ca. 800°C. KCl kondensiert erst bei niedrigeren Temperaturen. Ein Zeichen für eine Entstehung der Aschepartikel aus der Gasphase ist die gleichmäßige Korngröße der Aschepartikel. *Abbildung 5.20* zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der gepressten Filterasche, worauf die feinen Partikel gut zu erkennen sind. Die Elementaranalyse dieser Asche ergab einen hohen Anteil an Kalium (26,46%) und Sulfat-Ionen (49,60%) (vgl. *Tabelle 5.1*), woraus sich auf den von Jiménez und Ballester beschriebenen Prozess schließen lässt. Eine Aussage über den Anteil an Chlor in der Asche kann nicht getroffen werden, da die Analyse diesen nicht beinhaltet.

In mehreren Versuchen wurde der Einfluss der Betriebsparameter auf den Differenzdruckverlauf untersucht. Im Weiteren soll anhand einer Untersuchung des Gefüges der Zusammenhang zwischen Porenbildung bzw. Versintern der Probenkörper und dem Differenzdruckverlauf aufgezeigt werden.

5.2 Zusammenhang des Differenzdrucks mit Veränderungen im Gefüge der Ascheproben

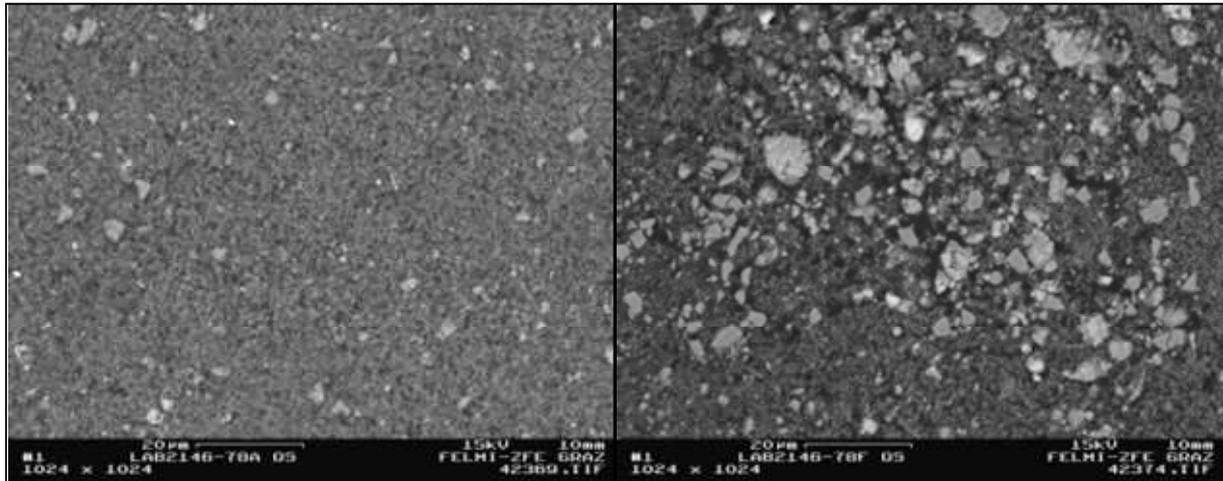
Bei der Untersuchung von Aschepresslingen hinsichtlich ihres Versinterungsverhaltens ergab die „Pressure-Drop“ Methode die erwarteten Differenzdruckverläufe. Die Messwerte stiegen bis zu einem Maximalwert an und fielen danach rasch ab, was auf einsetzendes Versintern hinweist. Davon zeugte auch eine erhöhte Festigkeit der Proben nach der Temperaturbehandlung. Zusätzlich sollten auch noch visuelle Untersuchungen des Gefüges durchgeführt werden, um die Entstehung von Schmelzebrücken zwischen einzelnen Körnern zu dokumentieren. Beruhend auf den Differenzdruckverläufen wurden einige Presslinge bis zu bestimmten Temperaturen behandelt und anschließend im Raster-Elektronenmikroskop (REM) untersucht. So sollte ein Zusammenhang zwischen dem Differenzdruckabfall und der Vergrößerung der Porosität dargelegt werden.

5.2.1 Gefügeuntersuchung einer unbehandelten und einer versinterten Probe

Für eine erste Betrachtung wurden zwei Presslinge untersucht. Eine Probe war unbehandelt, die Zweite war bereits versintert. Zeichen dafür waren eine erhöhte Festigkeit, sowie ein stark abgefallener Differenzdruck bei einem „Pressure-Drop“ Versuch. Die Probenpellets wurden aus der Filterasche angefertigt, welche auch für die Versuche in *Kapitel 5.1* verwendet wurde.

In den folgenden *Abbildungen 5.21* und *5.22* sind REM-Aufnahmen der Probenpellets dargestellt. Die linken Bilder zeigen jeweils die unbehandelten Proben, die rechten die versinterten. Bei der Entnahme aus der Versuchsanlage maß der Differenzdruck in etwa 18% des Ausgangsdifferenzdrucks. Die Proben wurden zur Vorbereitung in ein Trägerharz gegossen und die Oberfläche wurde geschliffen. Der Kontrast in den Bildern beruht auf der

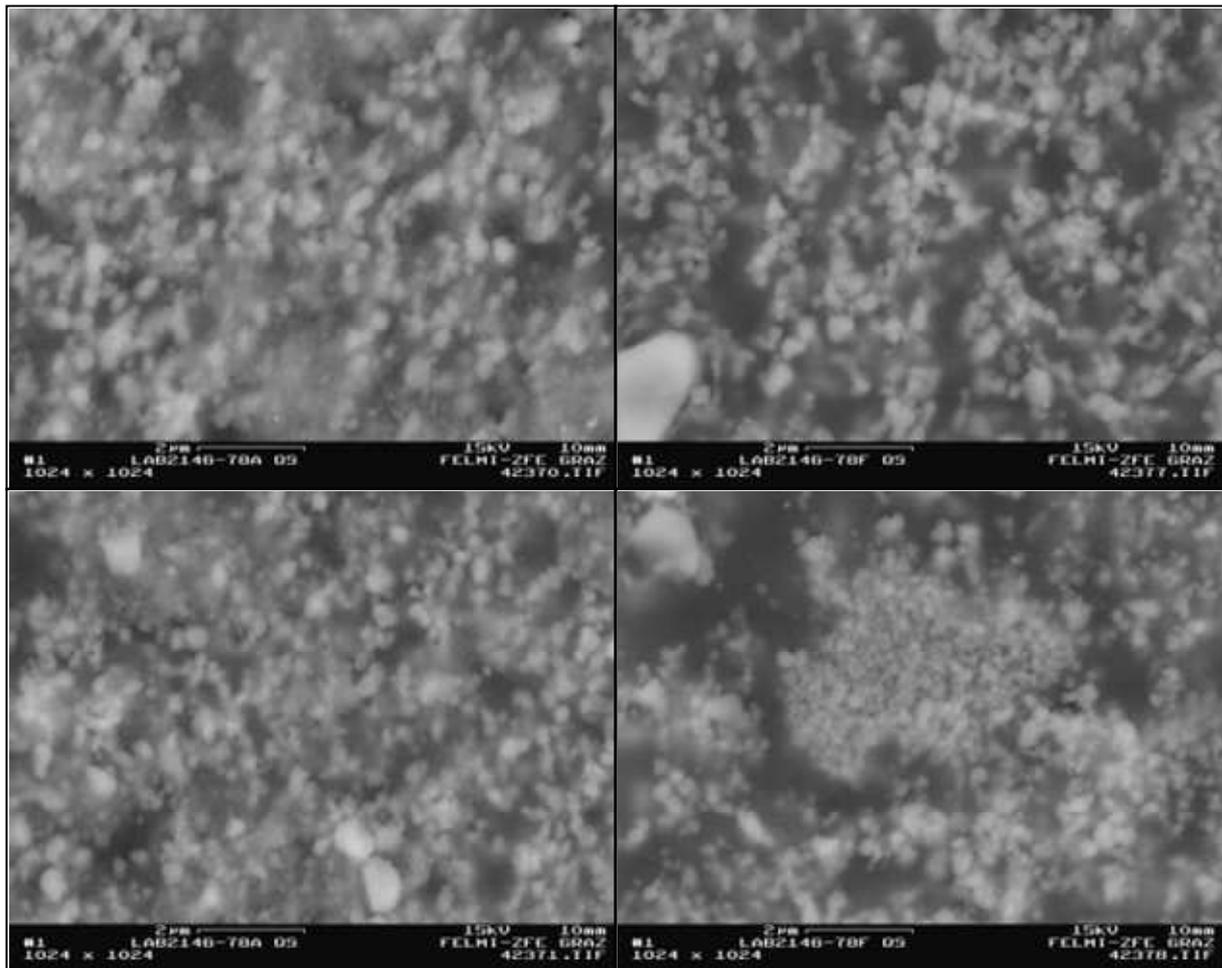
unterschiedlichen Zusammensetzung der Partikel im Gefüge und wird durch Detektieren der Rückstreuielektronen erzeugt. Die Bereiche des Trägermaterials bleiben dabei dunkel. Im Gegensatz dazu kann durch Detektieren der Sekundärelektronen die Topografie der Probe abgebildet werden. Auf diese Darstellung wird hier jedoch verzichtet, da anhand dieser Aufnahmen keine Aussage über die Entwicklung der Poren bzw. Schmelzebrücken zwischen den Partikeln getroffen werden kann.



**Abbildung 5.21: REM-Aufnahmen der Filterasche
(links unbehandelt, rechts versintert)**

Die Bilder in *Abbildung 5.21* zeigen Ausschnitte der geschliffenen Probenoberfläche. Auf der linken Aufnahme der unbehandelten Probe ist eine homogen verteilte Fläche aus großteils sehr feinen, submikronen Partikeln zu sehen. Größere Zwischenräume oder Kanäle sind nicht zu erkennen. Das rechte Bild der versinterten Probe weist grundsätzlich einen höheren Anteil an groben Partikeln auf. Bei der vorliegenden Vergrößerung scheint es sich dabei teilweise um agglomerierte Partikel zu handeln. Außerdem stechen in dieser Aufnahme auch Zwischenräume hervor, die die Form von Kanälen haben. Dies lässt auf eine größere Porosität des versinterten Probe schließen.

Eine bessere Beurteilung der Bildung von Kanälen in den Proben kann anhand der REM-Aufnahmen in *Abbildung 5.22* getroffen werden. In diesen Detailaufnahmen ist es auch möglich die Korngröße der Partikel abzuschätzen, wovon der Großteil im Bereich von ca. $0,2\mu\text{m}$ liegt. Auf den rechten Bildern der versinterten Probe sind auch sehr gut Kanäle und Poren zu erkennen. Zusätzlich befindet sich im Zentrum des rechten unteren Bildes ein Agglomerat, welches die Annahme bestärkt, dass die Festigkeit der Probe auf Grund von Versintern gestiegen ist.



**Abbildung 5.22: Ausschnitte aus den REM-Aufnahmen der Filterasche
(links unbehandelt, rechts versintert)**

Für eine genaue Untersuchung von neu gebildeten Schmelzebrücken sind diese Aufnahmen nicht geeignet. Die Korngröße dieser Probenasche ist zu klein, um ausreichend scharfe Bilder der einzelnen Partikel zu erhalten. Darum wurden für eine Betrachtung der interpartikulären Brücken Proben aus einer anderen Asche mit ausreichend großen Partikeln hergestellt.

5.2.2 Evolution der Schmelzebrücken mit fortschreitender Erwärmung

Für die Untersuchung der Proben hinsichtlich der Veränderungen im Gefüge, im Speziellen der Bildung von interpartikulären Brücken, wurde eine Agglomeratprobe aus dem Wirbelbett einer Feuerung herangezogen. In *Abbildung 5.23* sind die Agglomerate abgebildet. Für die Versuche wurde die Probe auf eine Korngröße kleiner 63µm gemahlen. Hierbei wurde darauf geachtet auch den Rückstand solange zu zerkleinern, bis die gesamte gezogene Probenmenge die gewünschte Korngröße hatte. Dies sollte gewährleisten, dass die Probe für den Versinterungsversuch dieselbe Zusammensetzung wie die Ausgangsprobe hat. Die Gehalte der Hauptelemente sind in *Tabelle 5.8* aufgelistet.



Abbildung 5.23: Agglomerat aus der Wirbelschichtfeuerung

Tabelle 5.8: Hauptbestandteile der Probenasche für die Gefügeuntersuchung

Element	Wert [%]		Komponente	Wert [%]
Na	2,73	daraus errechnet	Na ₂ O	3,68
K	10,63	daraus errechnet	K ₂ O	12,81
Ca	28,20	daraus errechnet	CaO	39,30
Mg	4,66	daraus errechnet	MgO	7,69
Si	2,32	daraus errechnet	SiO ₂	6,91
PO ₄ ³⁻	15,51	daraus errechnet	P ₂ O ₅	10,75
SO ₄ ^{''}	6,13	daraus errechnet	SO ₃ ^{''}	5,11

Die Untersuchung des Schmelzverhaltens dieser Probe nach der Standardprüfmethode (DIN 51730) ergab eine Erweichungstemperatur von über 1400°C in oxidierender Atmosphäre und 1340°C in reduzierender Atmosphäre. Die Vermessung mit der „Pressure-Drop“ Methode erfolgte in oxidierender Atmosphäre mit Luft und ergab einen maximalen Differenzdruck bei ca. 610°C.

Die *Abbildung 5.24* zeigt den dimensionslosen Differenzdruckverlauf der Versuchsmessung. Die Sintertemperatur T_s bei Δp_{\max} ist durch die rote Linie gekennzeichnet. Die Buchstaben A bis F markieren die Punkte auf dem Messwertverlauf, die zur Gefügeuntersuchung herangezogen wurden. Probe A war die Vergleichsprobe ohne Temperaturbehandlung, Probe C wurde bis zum maximalen Differenzdruck (610°C), Probe E bis zu einem leichten Knick im Abfall vom Differenzdruck (660°C) und Probe F bis zum Ende des starken Differenzdruckabfalls (725°C) erwärmt. Beim Herstellen der Proben musste darauf geachtet werden, dass diese umgehend nach dem Erreichen der angepeilten Temperatur aus dem Probenrohr entfernt wurden. Dies sollte eine weitere Veränderung des Gefüges durch die

Restwärme im Rohr verhindern. Inwieweit solche Veränderungen auftreten würden, wurde jedoch nicht untersucht.

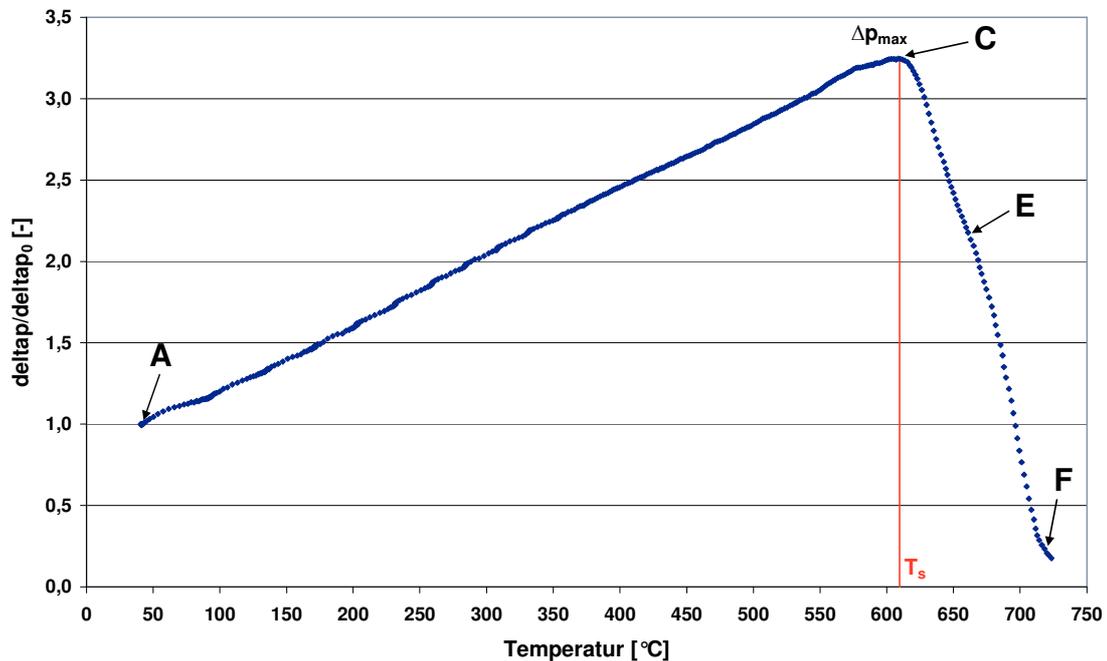


Abbildung 5.24: dimensionsloser Differenzdruckverlauf der Agglomeratprobe mit Punkten für Gefügeuntersuchung

In *Abbildung 5.25* sind REM-Aufnahmen der vier Proben dargestellt. Die Ausschnitte wurden so groß gewählt, dass ein globaler Überblick über das Gefüge gegeben ist. Sofort erkennbar ist eine augenscheinlich hohe Porosität bei den Proben A und C. Diese Leerstellen sind jedoch kein Anzeichen für die Porosität, sondern sie sind Nebenerscheinungen der Probenvorbereitung. Die Aschepartikel hatten bei diesen Proben noch keine Bindungen untereinander und waren nur in das Trägermaterial eingebettet. Durch das Schleifen der Probe wurden diese Partikel aus der Oberfläche herausgerissen und es blieben Leerstellen zurück. In diesen trifft der Elektronenstrahl beim Abtasten auf das Trägermaterial und am Bild erscheint eine dunkle Fläche. Im Gegensatz dazu erzeugen die Oberflächen der Aschepartikel helle Flächen. Die Bilder der Proben E und F zeigen eine dicht mit Partikeln gepackte Oberfläche. Probe F weist eine klare Struktur mit einzelnen Körnern und scharfen Freiräumen dazwischen auf. Bei Probe E ist diese scharfe Trennung zwischen den Aschepartikeln nicht gut zu erkennen. Hier befinden sich noch sehr feine Bestandteile in den Zwischenräumen. Der höhere Anteil an Asche in der Probenkörperoberfläche im Vergleich zu dem Proben A und C, deutet jedoch auf die Bildung von interpartikulären Bindungen hin.

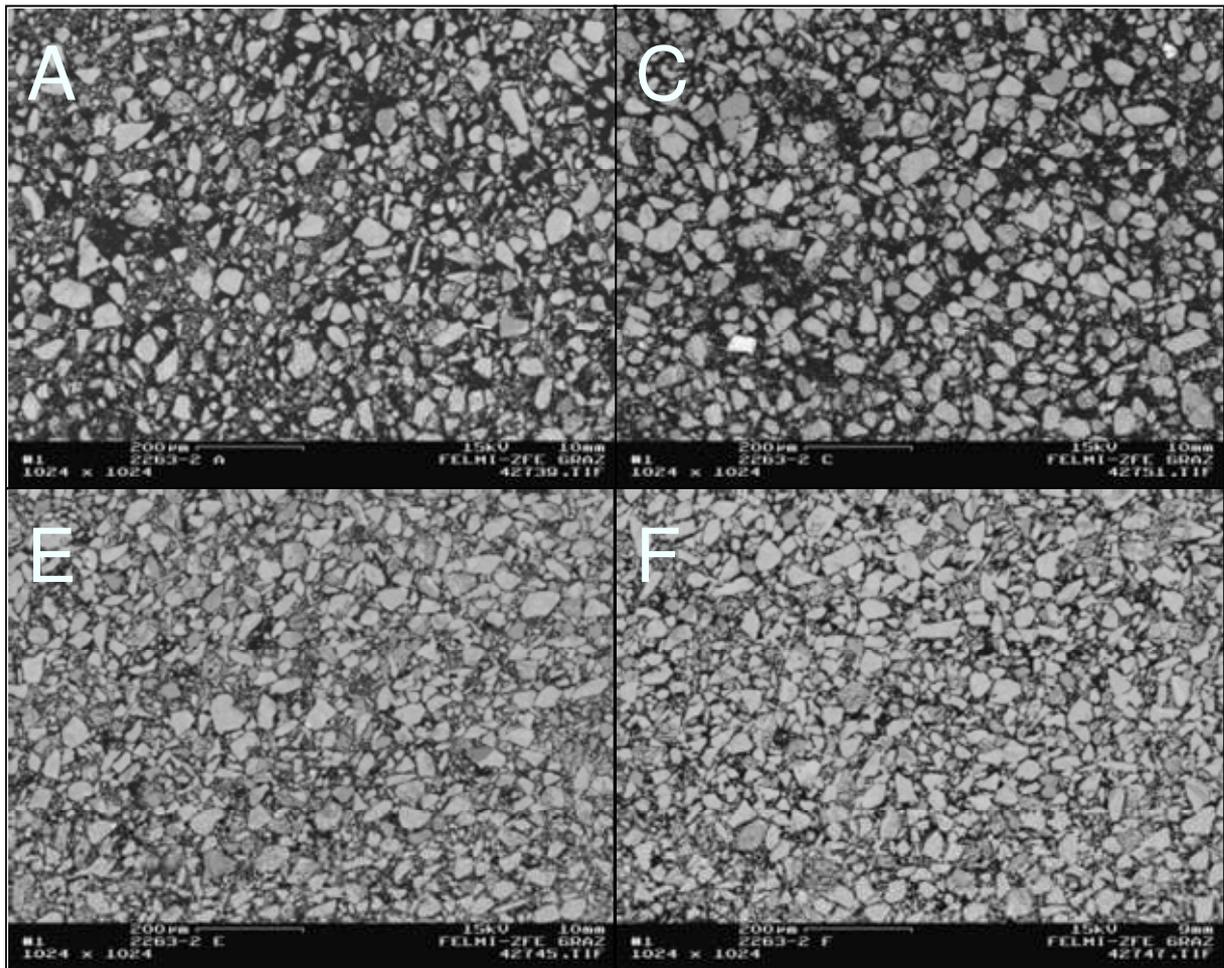


Abbildung 5.25: REM-Aufnahmen der Proben A, C, E, und F

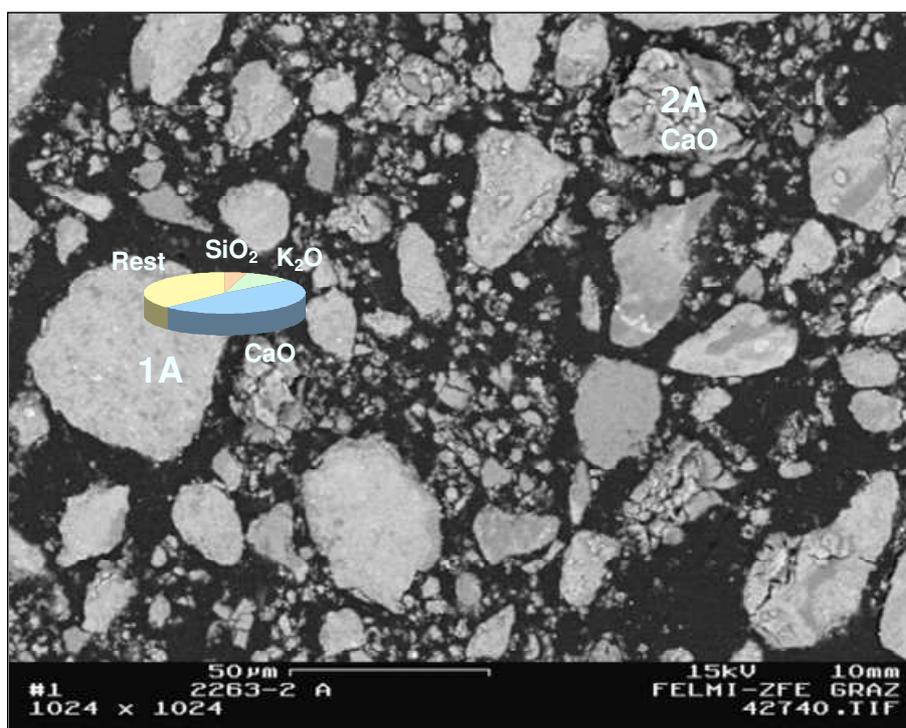


Abbildung 5.26: REM-Aufnahme der Probe A (Raumtemperatur) mit lokaler Elementaranalyse

Abbildung 5.26 zeigt eine Aufnahme der unbehandelten Probe A. Hier herrschen zwei Partikelformen vor. Einerseits kompakte Partikel (1A), die zu einem großen Teil aus Kalzium (48Gew%) bestehen, aber auch Anteile an Silizium (4Gew%) und Kalium (11Gew%) beinhalten, und andererseits aufgerissene Partikel (2A), die beinahe ausschließlich aus Kalzium bestehen. Die elementaren Anteile sind konventionell als Oxide der höchsten Oxidationsstufe angegeben. Hier werden nur die hinsichtlich der Agglomeration wichtigen Elemente Silizium, Kalium und Kalzium angegeben. Die übrigen Bestandteile werden als Rest zusammengefasst. Die Ergebnisse der Elementaranalysen der einzelnen Punkte auf den Proben sind im *Anhang A5: Elementaranalysen* enthalten. In den Zwischenräumen dieser großen Partikel sind sehr viele, erheblich kleinere Partikel eingelagert. Insgesamt sind die einzelnen Körner in dieser Probe relativ lose angeordnet. In dieser REM-Aufnahme sind auch sehr gut die weiten Zwischenräume zwischen den Aschepartikeln zu erkennen, die wie schon weiter oben angeführt durch die Probenvorbereitung entstanden sind.

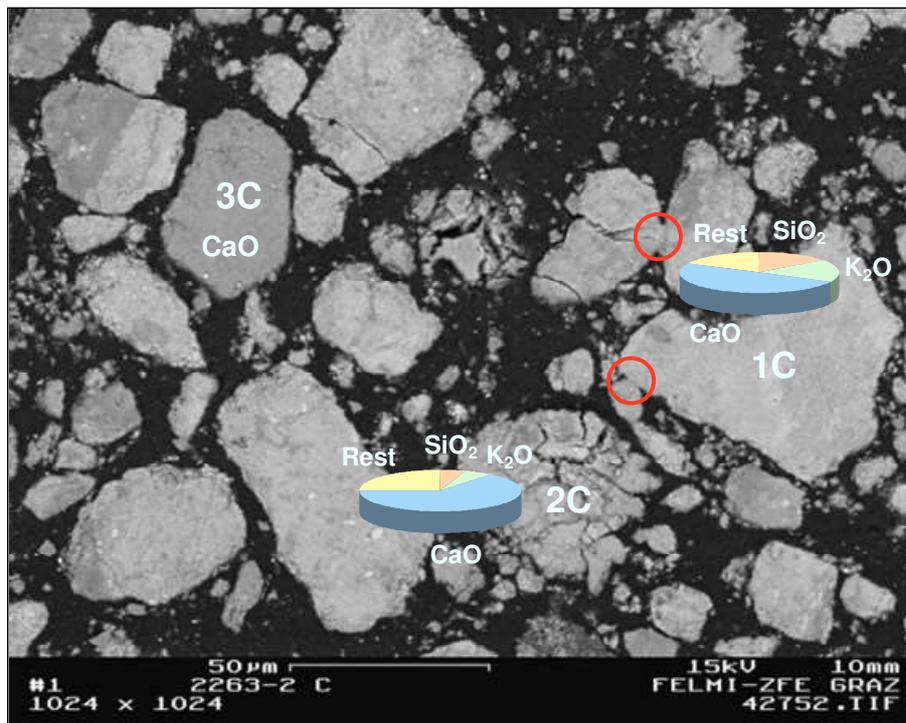


Abbildung 5.27: REM-Aufnahme der Probe C (610°C) mit lokaler Elementaranalyse

Abbildung 5.27 zeigt eine REM-Aufnahme der Probe C ($T=610^{\circ}\text{C}$). Die Korngröße der Partikel aus den interpartikulären Zwischenräumen hat sich im Vergleich zu Probe A vergrößert. Die Bildung von Bindungen zwischen den Körnern ist jedoch noch gering und so existieren auch hier partikelfreie Bereiche in der Oberfläche. In diesem Ausschnitt sind zwei Partikel-Partikel-Bindungen gut erkennbar (rote Kreise). Die auftretenden Partikelspezies entsprechen denen in *Abbildung 5.26*. Partikel 1C besteht wie auch Partikel 1A zur Hälfte aus Kalzium. Im Vergleich zur Partikel 1A ist jedoch der Gehalt an Silizium (15Gew%) und Kalium (18Gew%) höher. Partikel 2C besteht zu mehr als der Hälfte aus Kalzium (64Gew%) und hat Gehalte an Silizium

und Kalium von 5 bzw. 6Gew%. In dieser Aufnahme ist auch noch eine dritte Partikelspezies (3C) enthalten, welche beinahe vollständig aus Kalzium besteht. Auf Grund der kompakten Form kann in diesem Fall auf reines CaO geschlossen werden. Das Fehlen von diesen CaO-Partikeln in *Abbildung 5.26* bedeutet nicht, dass diese Spezies in der gesamten Probe A fehlen. Möglicherweise wurden vorhandene Körner im betrachteten Ausschnitt beim Schleifen aus der Oberfläche herausgerissen. In der Aufnahme der Probe A in *Abbildung 5.26* sind mehrere dunklere, dichte Partikel zu erkennen, welche auf CaO hinweisen.

Abbildung 5.28 zeigt eine REM-Aufnahme einer Verbindungsbrücke zwischen zwei Partikeln. An zwei Stellen der Brücke wurde eine Elementaranalyse vorgenommen. In Punkt 4C wurde ein sehr hoher Gehalt an Silizium (78Gew%) ermittelt. Dieser resultiert wahrscheinlich aus der Anwesenheit von Bettmaterial. In Punkt 5C beträgt der Gehalt an Kalzium 46Gew% und an Kalium 15Gew%. Bei der Beurteilung der lokalen Genauigkeit dieser Werte muss jedoch die Interaktion des Elektronenstrahls mit der Umgebung berücksichtigt werden. Diese Beeinflussung reicht bis in einen Umkreis von $6\mu\text{m}$. Das bedeutet, dass die Zusammensetzung der Umgebung des untersuchten Punktes das Ergebnis beeinflusst und zwar in einem Bereich der in diesem Fall in etwa der Länge der gesamten Schmelzebrücke entspricht.

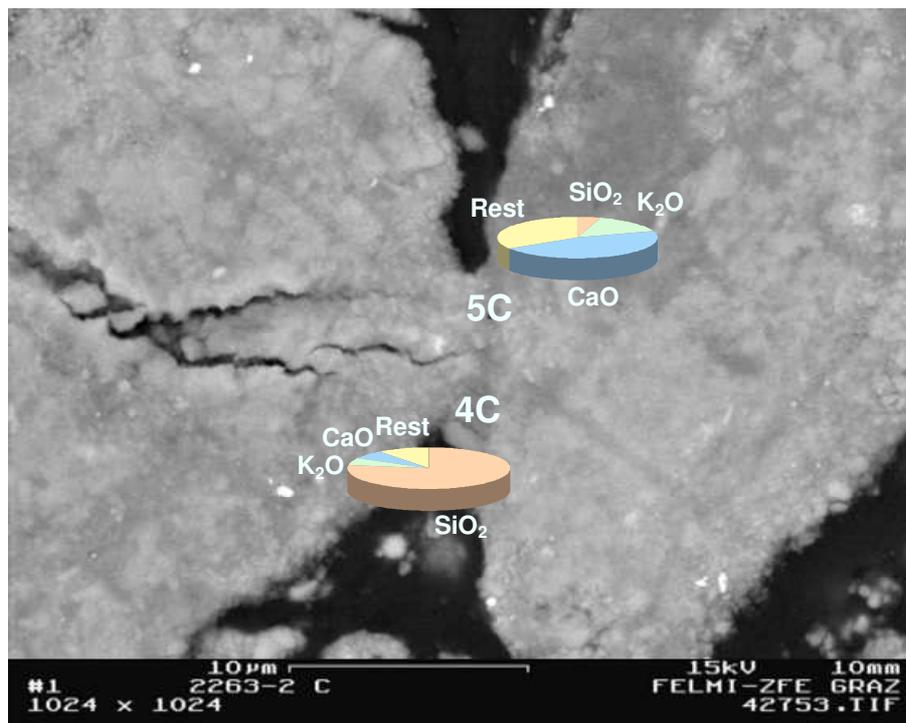


Abbildung 5.28: REM-Aufnahme von Schmelzverbindungen der Probe C (610°C)

Abbildung 5.29 zeigt eine REM-Aufnahme der Körner von Probe E (660°C). Im Vergleich zu den Proben A und C sind die interpartikulären Zwischenräume hier zum Großteil mit Partikeln ausgefüllt. Das bedeutet zwischen ihnen haben sich schon Bindungen ausgebildet. Dadurch wurden sie beim Schleifen während der Probenvorbereitung nicht mehr aus dem Verband

herausgerissen. Es haben auch schon mehrere deutlich erkennbare Partikel-Partikel-Verbindungen gebildet. Im Gefüge sind hier dieselben Partikelarten zu erkennen, wie schon in Probe C. Partikel 2E unterscheidet sich jedoch von Partikel 2C durch einen höheren Kalium-Gehalt von 11Gew% und einem verschwindend geringen Anteil an Silizium. Das Partikel 3E ist wiederum ein CaO-Korn.

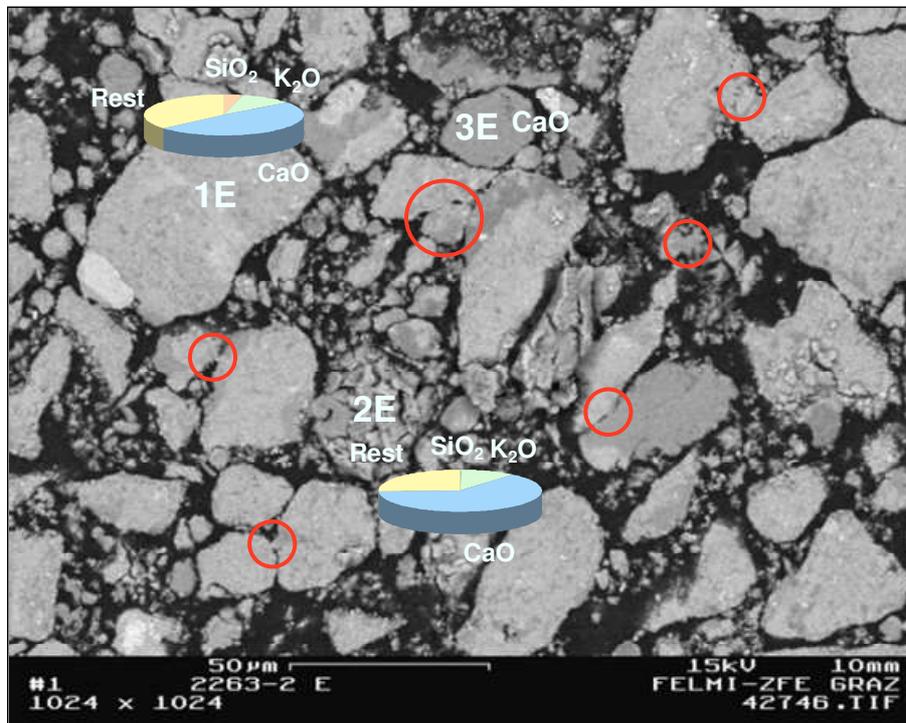


Abbildung 5.29: REM-Aufnahme der Probe E (660°C) mit lokaler Elementaranalyse

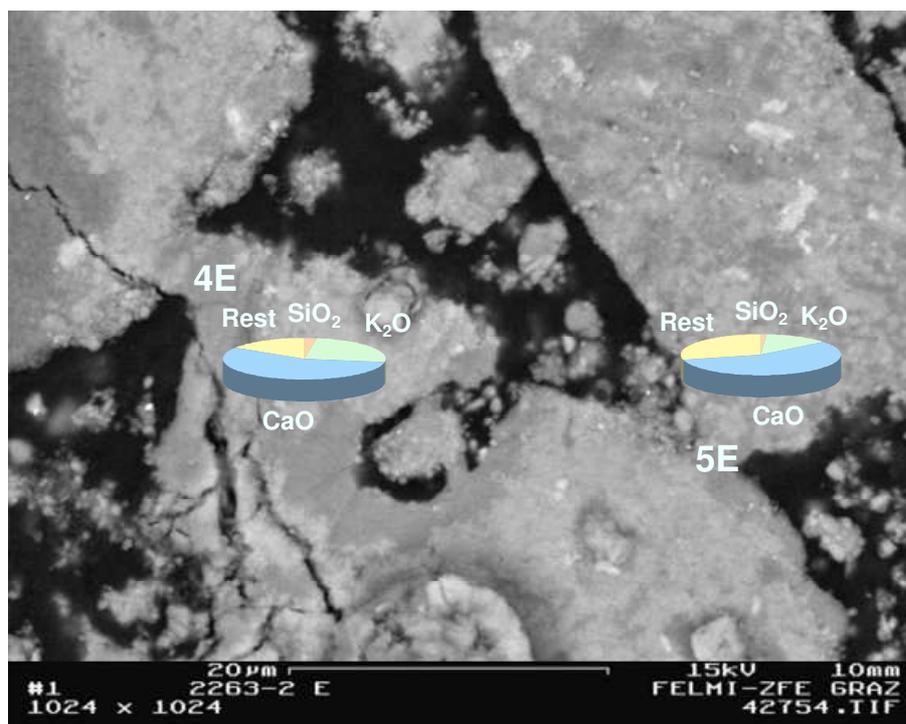


Abbildung 5.30: REM-Aufnahme von Schmelzverbindungen der Probe E (660°C)

Abbildung 5.30 zeigt eine REM-Aufnahme von interpartikulären Verbindungen in Probe E. In den Punkten 4E und 5E wurden Elementaranalysen durchgeführt. In beiden Punkten liegt mit 56 bzw. 57Gew% annähernd derselbe Kalzium-Gehalt vor. Der Kalium-Gehalt unterscheidet sich jedoch mit 25 bzw. 13Gew% erheblich voneinander. Der Silizium-Gehalt liegt mit 2,6 bzw. 1,2Gew% in einem sehr geringen Bereich. Auch hier haben die untersuchten Punkte eine so geringe Ausdehnung, sodass bei der Elementaranalyse von einer Interaktion mit der Umgebung ausgegangen werden kann.

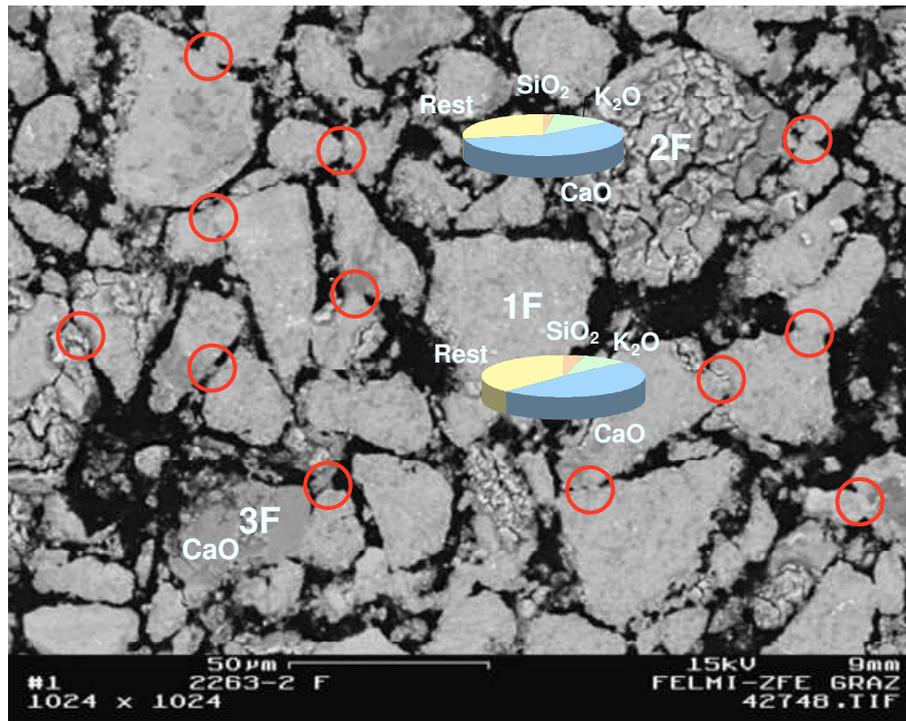


Abbildung 5.31: REM-Aufnahme der Probe F (725°C) mit lokaler Elementaranalyse

Abbildung 5.31 zeigt eine REM-Aufnahme von Probe F (725°C). Die Partikel haben sich von einem diffus erscheinenden Gemenge unterschiedlichster Korngrößen zu einer engeren Korngrößenverteilung verändert. Das Gefüge ist klar in Körner und Zwischenräume strukturiert. Zwischen den einzelnen Partikeln sind viele Schmelzebrücken, teilweise durch rote Kreise gekennzeichnet, zu erkennen. Hinsichtlich der Zusammensetzung treten dieselben drei Spezies, wie auch bei den vorangehenden Proben, auf. Partikel 1F hat annähernd dieselbe Zusammensetzung, wie Partikel 1E. Partikel 2F unterscheidet sich in der Zusammensetzung um ca. 2Gew% von Partikel 2E und Partikel 3F ist wieder ein CaO-Korn.

Bei Probe F wurden insgesamt vier Schmelzebrücken hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. In den Punkten 4F und 5F in *Abbildung 5.32* unterscheiden sich die Gehalte an Silizium (6 bzw. 4Gew%) und Kalzium (42 bzw. 53Gew%). Der Kalium-Gehalt ist mit 18 bzw. 19 Gew% ähnlich hoch.

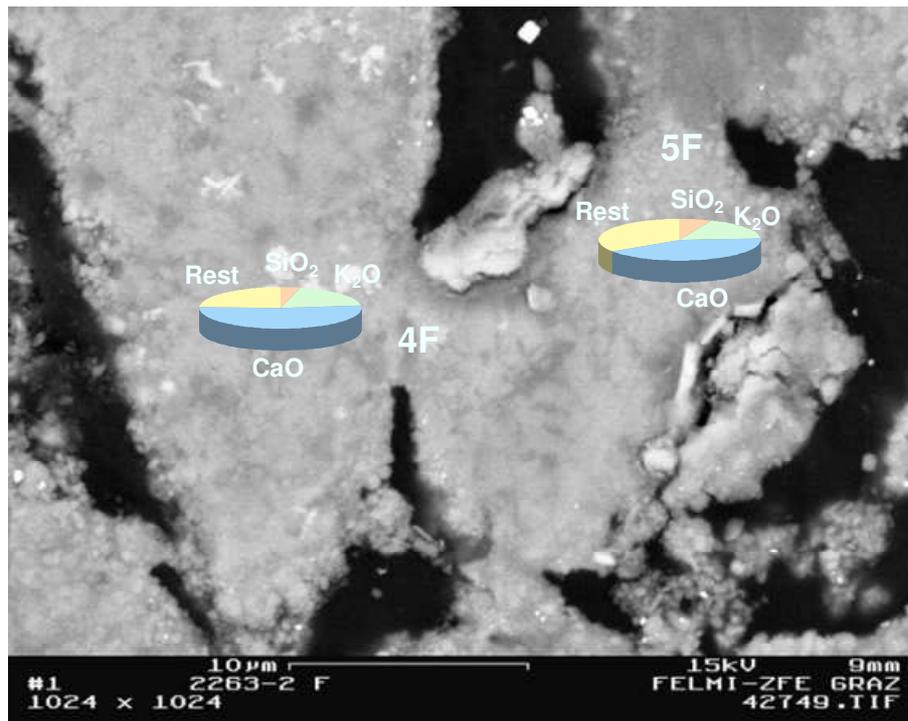


Abbildung 5.32: REM-Aufnahme von Schmelzverbindungen der Probe F (725°C) (1)

In *Abbildung 5.33* sticht der Punkt 6F durch einen besonders hohen Kalium-Gehalt von 22Gew% hervor im Vergleich zu 15Gew% in Punkt 7F. Auch die Silizium- (2 bzw. 9Gew%) und Kalzium-Gehalte (36 bzw. 49Gew%) unterscheiden sich deutlich in den zwei Punkten.

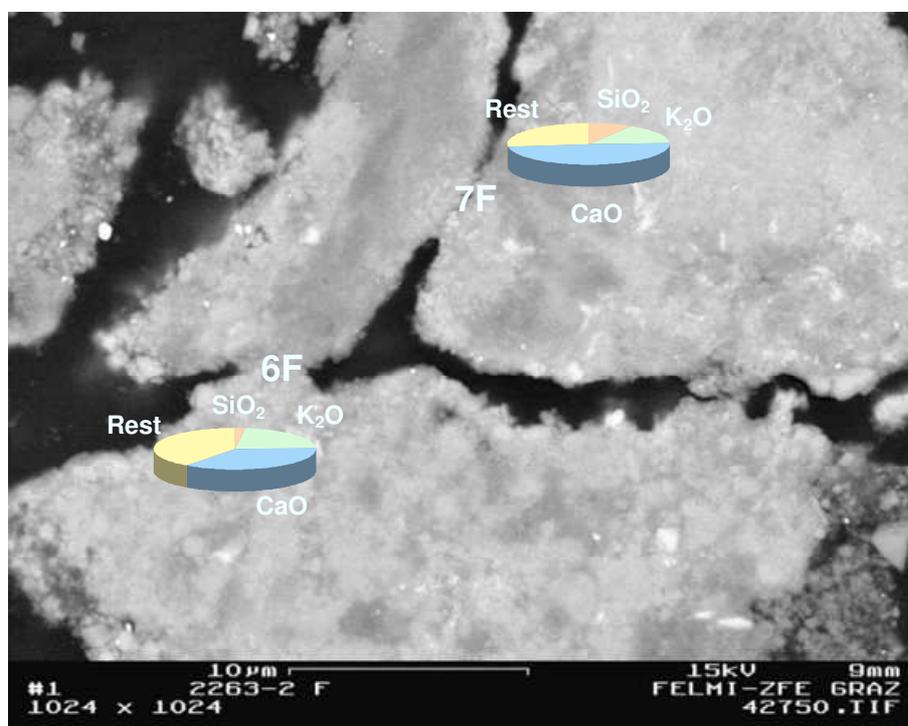


Abbildung 5.33: REM-Aufnahme von Schmelzverbindungen der Probe F (725°C) (2)

Auf den REM-Aufnahmen der Proben A bis F lässt sich die Evolution des Gefüges gut beobachten. In Probe A (Raumtemperatur) ist noch klar der lose Zusammenhalt der Partikel durch die Pressung zu sehen. Dies ist vor allem an den Leerstellen in der Oberfläche zu erkennen, aus welchen die Körner durch die Probenvorbereitung herausgerissen wurden. Bei Probe C (660 °C), die zum Zeitpunkt des maximalen Differenzdrucks entnommen wurde, existieren noch Leerstellen wie bei Probe A. Bei dieser Temperatur haben sich jedoch schon vereinzelt Partikel-Partikel-Verbindungen gebildet. Außerdem hat sich auch die durchschnittliche Korngröße der feinen Partikel zwischen den größeren Körnern vergrößert. Bei Probe E war die Schmelzebrücken-Bildung so weit fortgeschritten, dass durch die Probenvorbereitung keine auffälligen Leerräume mehr entstanden. Die Anwesenheit von feinen Kornanteilen zwischen den groben Körnern lässt die REM-Aufnahme von Probe E in *Abbildung 5.25* diffus erscheinen. Bei Probe F ist eine markante Kornvergrößerung eingetreten, sodass in der REM-Aufnahme nahezu kein feiner Kornanteil mehr zu erkennen ist. Die groben Körner sind klar durch Leerräume getrennt und es ist eine Vergrößerung der Porosität im Vergleich zu Probe E zu erkennen. Weiters hat die Anzahl der Schmelzebrücken noch zugenommen.

Tabelle 5.9: Kalium/Kalzium-Verhältnisse

Messpunkt	K/Ca [-]	Messpunkt	K/Ca [-]
Körner		Brücken	
1A	0,22		
1C	0,36	4C	0,72
2C	0,09	5C	0,33
1E	0,22	4E	0,44
2E	0,16	5E	0,22
1F	0,18	4F	0,42
2F	0,21	5F	0,37
		6F	0,62
		7F	0,31

Die Untersuchung der Zusammensetzung in den Körnern und in den interpartikulären Schmelzebrücken lieferte kein aussagekräftiges Ergebnis hinsichtlich charakteristischer Gehalte bestimmter Elemente. Eine mögliche Ursache ist die Beeinflussung des Messergebnisses durch die Anregung des Umgebungsbereiches der Punkte durch den Elektronenstrahl. Dieser beeinflusst die Umgebung in einem Umkreis von bis zu 6 µm. Durch diese Interaktion werden die Messergebnisse vor allem bei kleinen Messpunkten, wie z.B. einer Schmelzebrücke, verfälscht. Bei einem Vergleich des Verhältnisses Kalium/Kalzium in den Punkten zeigt sich aber eine Tendenz zu größeren Werten im Bereich der Schmelzebrücken als in den Partikeln.

Eine allgemeingültige Aussage kann hier jedoch nicht getroffen werden. In *Tabelle 5.9* sind die Kalium/Kalzium-Verhältnisse der Messpunkte dargestellt. Das Kalium/Kalzium-Verhältnis in der Agglomeratprobe selbst beträgt 0,32 (siehe *Tabelle 5.8*).

In den Gefügeuntersuchungen konnte ein Zusammenhang zwischen der Porosität und dem Differenzdruck gezeigt werden. Auf den REM-Aufnahmen war die Bildung von Poren mit fortschreitender Erwärmung zu erkennen. Diese Erhöhung der Porosität wurde bei der Vermessung mit der „Pressure-Drop“ Methode von einem Absinken des Differenzdrucks begleitet. Außerdem konnte auch die fortschreitende Bildung von Schmelzebrücken nach überschreiten des maximalen Differenzdrucks dokumentiert werden. Bei der Probe F war bereits eine intensive Verbindung der Körner untereinander zu erkennen. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Schmelzebrücken konnte keine klar definierte Aussage getroffen werden. Die untersuchten Punkte unterscheiden sich mehr oder weniger voneinander. Jedoch konnte beim Vergleich der Kalium/Kalzium-Verhältnisse der Messpunkte eine Tendenz zu höheren Werten im Bereich der Schmelzebrücken gegenüber den Punkten in den Partikeln aufgezeigt werden. Nachdem das Einsetzen von Versintern im Zusammenhang mit dem Abfall des Differenzdrucks gezeigt wurde, sollen im Folgenden noch die Sintertemperaturen mit der Erweichungstemperatur nach DIN 51730 verglichen werden.

5.3 Vergleich der „Pressure-Drop“ Methode mit der Standardmethode nach DIN 51730

Die Temperatur des ersten Versinterns wird bei der „Pressure-Drop“ Methode als die Temperatur beim maximalen Differenzdruck angegeben. Anhand von REM-Aufnahmen von Probenpellets konnte gezeigt werden, dass ab diesem Punkt die Schmelzebrückenbildung zwischen den Körnern in der Probe rasch fortschreitet. Diese Bildung von interpartikulären Verbindungen findet schon vor der äußeren Verformung der Proben statt. Darin beruht auch die Diskrepanz zwischen der Sintertemperatur der „Pressure-Drop“ Methode und der Erweichungstemperatur der Standardmethode nach DIN 51730.

In *Abbildung 5.34* sind die Sintertemperaturen („Pressure-Drop“ Methode) und Erweichungstemperaturen (DIN 51730) von drei Aschen abgebildet. Das Einsetzen von Versintern wurde bei der Filterasche und der Agglomerat-Probe anhand von REM-Aufnahmen des Gefüges bereits in *Kapitel 5.2* gezeigt. Die Abweichungen betragen etwa 150°C bei der Filterasche und etwa 380°C bei der Agglomeratprobe.

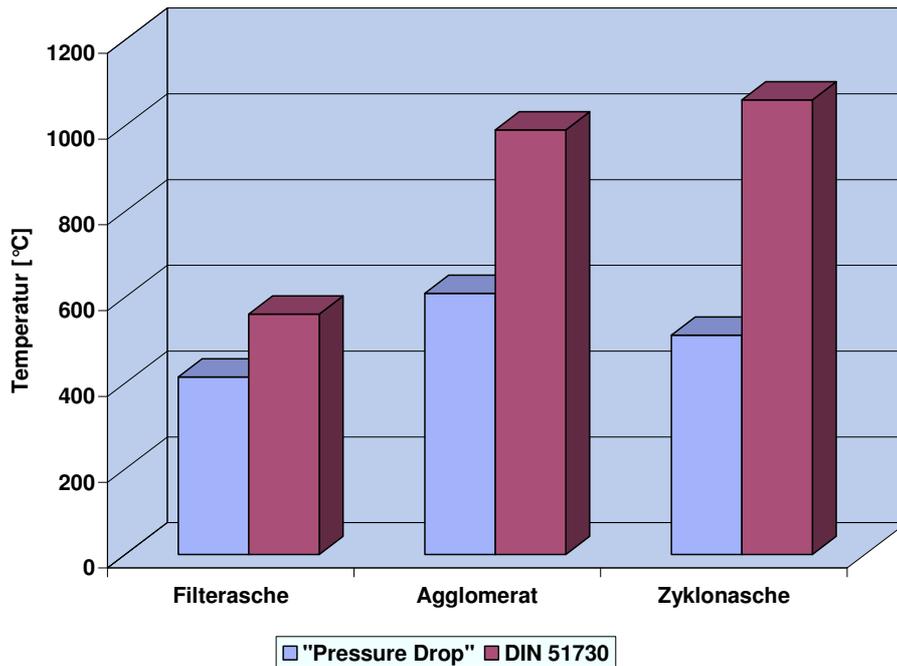


Abbildung 5.34: Vergleich Versinterungstemperatur („Pressure-Drop“ Methode) mit Erweichungstemperatur (DIN 51730)

Im Falle der Zyklonasche unterscheiden sich die Sintertemperatur und die Erweichungstemperatur jedoch um mehr als 500°C. Der maximale Differenzdruck liegt bei 511°C, die Erweichungstemperatur nach DIN 51730 bei 1060°C. Auf Grund der großen Temperaturdiskrepanz wird hier noch näher auf die Auswertung der Sintertemperatur dieser Probe eingegangen.

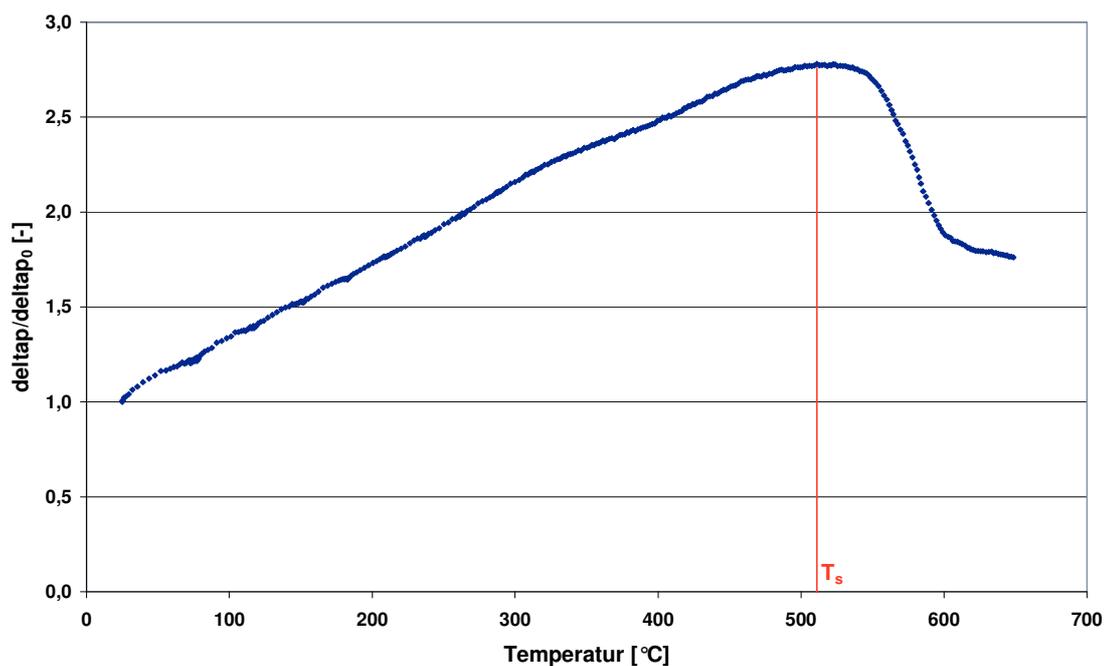


Abbildung 5.35: Verlauf des dimensionslosen Differenzdrucks der Zyklonasche

In *Abbildung 5.35* ist der Verlauf des dimensionslosen Differenzdrucks der Zyklonasche dargestellt. Der Differenzdruck fällt nach Erreichen des Maximalwerts wie zu erwarten ab, jedoch nur bis zum etwa 1,9-fachen des Ausgangsdifferenzdrucks. Der weitere Verlauf scheint sich asymptotisch einem konstanten Wert anzunähern.

Dieser Differenzdruckverlauf kann auf verschiedenen Ursachen beruhen. Möglicherweise versintern nur geringe Anteile des Gefüges dieser Probe und dadurch fällt Δp nicht komplett ab. Eine andere Möglichkeit besteht im Ausgasen von flüchtigen Bestandteilen und ein damit verbundener Abfall von Δp . Hierin liegt auch ein Schwachpunkt der „Pressure-Drop“ Methode, der die Bestimmung der Sintertemperatur auf Grund des Differenzdruckverlaufs erschwert. Eine Verfestigung kann jedoch, durch manuelle Desintegration des behandelten Probenkörpers nach der Versuchsdurchführung festgestellt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass so wieder der subjektive Eindruck des Untersuchers das Ergebnis beeinflusst. Im Falle der Zyklonasche wurden REM-Aufnahmen zur Beurteilung des Versinterungsgrades angefertigt. Diese sind in *Abbildung 5.36* dargestellt. In der rechten Aufnahme der versinterten Probe sind leicht vergrößerte Poren zu erkennen. Der Strömungswiderstand wurde durch die geringe Größenänderung der Poren bei einer unveränderten äußeren Form nur minimal beeinflusst. So ist auch der nicht komplette Differenzdruckabfall trotz bereits einsetzendem Versintern erklärbar.

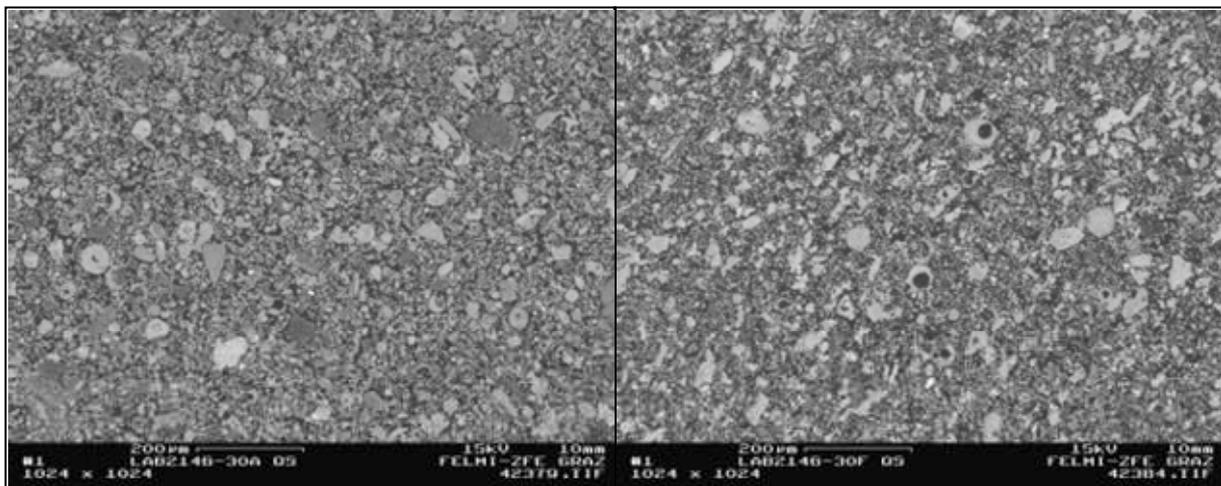


Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen der Zyklonasche (links unbehandelt, rechts versintert)

Anhand dieser Zyklonasche konnte auch gezeigt werden, dass der Differenzdruck nicht zwingend dem idealen Verlauf mit komplettem Abfall nach Erreichen des Maximalwerts folgen muss. Durch relativ unaufwendige Folgeuntersuchungen, wie z.B. durch manuelle Desintegration, ist es jedoch möglich eine Verfestigung im Vergleich zu einer unbehandelten Probe festzustellen. Auf Grund der unkomplizierten und schnellen Versuchsdurchführung besteht auch die Möglichkeit, die Probe noch einmal weiter zu erwärmen. So kann ein eventueller neuerlicher Anstieg oder kompletter Abfall des Differenzdrucks bei höheren

Temperaturen ermittelt werden. Idealerweise sollte die Vermessung einer Probe bis zum kompletten Abfall des Differenzdrucks durchgeführt werden. Außerdem ist auch eine zusätzliche Elementaranalyse der Probe nach der Versuchsdurchführung denkbar, um so Änderungen in der Zusammensetzung festzustellen. Grundsätzlich sollte die Entscheidung für eine weitere Untersuchung nach deren Aufwand und Anforderungen getroffen werden.

Die durchgeführten Untersuchungen von Ascheproben zeigten, dass die „Pressure-Drop“ Methode geeignet ist, das Einsetzen von Versintern kontinuierlich während der Erwärmung zu untersuchen. Jedoch kann die Probe nur bis zum Einsetzen einer äußeren Verformung vermessen werden. Praktisch bedeutet dies, dass Veränderungen des Probekörpers im Bereich vor Erreichen der Erweichungstemperatur nach DIN 51730 untersucht werden können. Dies hat zur Folge, dass eine Aussage über das gesamte Schmelzverhalten nicht möglich ist.

Kapitel 6 - Zusammenfassung und Ausblick

Durch den steigenden Energiebedarf und die knapper werdenden Reserven an fossilen Brennstoffen kommt der Biomasse als Primärenergieträger immer mehr Bedeutung zu. Die Energiegewinnung aus biogenen Brennstoffen kann dabei auf mehreren Wegen erfolgen. Ein weitverbreitetes Verfahren ist die Verbrennung in einer Wirbelschichtfeuerung. Diese Feuerungsmethode eignet sich besonders gut für qualitativ minderwertige Brennstoffe. Zusätzlich ermöglicht sie durch eine optimierte Prozessführung eine Reduktion der Schadstoffemissionen ohne zusätzliche Anlagen zur Rauchgasreinigung. Trotz niedriger Betriebstemperaturen zwischen 800 und 950°C verursachen jedoch speziell niedrig schmelzende Aschebestandteile der Biomasse Probleme durch die Bildung von Agglomerationen. Die Asche von Biomassebrennstoffen weist auf Grund der höheren Gehalte an Alkali- und Erdalkalimetallen niedrigere Erweichungstemperaturen auf als z.B. Kohlenaschen. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Agglomerationen im Wirbelbett und Anbackungen an Wärmeübertragerflächen. Aus diesem Grund ist es wichtig über die Agglomerations-Neigung der Aschen der eingesetzten Brennstoffe Bescheid zu wissen. Die Standardmethode zur Bestimmung des Schmelzverhaltens von Biomasseaschen ermöglicht die Untersuchung des gesamten Temperaturbereiches bis zum Schmelzen. Sie stützt sich auf die visuelle Beobachtung einer Probe und deren Vergleich mit charakteristischen Formen. Sie berücksichtigt jedoch nicht die Verfestigung der Probe durch Versintern. Dieser Prozess setzt schon vor der äußeren Verformung des Probenkörpers ein und ist auch an der Agglomerationsbildung beteiligt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Beurteilung des Schmelzverhaltens von Aschen miteinander verglichen. Die Anforderungen an eine Alternativmethode waren eine schnelle Durchführbarkeit und gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, sowie auch die Erkennung des ersten Einsetzens von Versintern. Basierend auf diesen Kriterien wurde die „Pressure-Drop“ Methode gewählt, um einen Versuchsstand zur Bestimmung des Versinterungsverhaltens von Aschen aufzubauen. Diese Methode beruht auf der temperaturabhängigen Durchströmbarkeit einer Pulverprobe. Dazu wird Asche in einem Rohr gepresst und von einem Gas durchströmt. Während der Erwärmung in einem Rohrofen wird die Druckdifferenz über der Probe gemessen. Beim Einsetzen von Versintern vergrößern sich die Poren im Pressling und seine äußere Form ändert sich, wodurch auch der Differenzdruck beeinflusst wird. Der Sinterbeginn ist durch einen Abfall des Differenzdrucks gekennzeichnet. Der Messwertverlauf folgt einem annähernd linearen Anstieg bis zum Einsetzen von Versintern. Bei weiterer Erwärmung verringert sich die Anstiegsrate bis ein maximaler Differenzdruck erreicht wird. Die Temperatur bei Δp_{\max} wurde von Al-Otoom (2000)

als die Sintertemperatur T_s definiert. Durch verstärkte Bildung von Schmelzebrücken und Kontraktion des Probenkörpers fällt der Differenzdruck im Folgenden stark ab.

In ersten Versuchen wurde durch Variation von Probenmenge, Durchfluss, Aufheizrate und Pressgewicht der Einfluss dieser Parameter auf das Einsetzen von Versintern untersucht und geeignete Betriebsparameter ausgewählt. Die Messungen ergaben eine starke Abhängigkeit von der Aufheizrate, welche auf 5K/min festgelegt wurde. Die anderen Parameter zeigten im variierten Bereich keine signifikanten Abhängigkeiten. Die Standardabweichung bei den Vergleichsmessungen zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit lag unter 5K. Der Zusammenhang von Differenzdruckverlauf und Versinterungsgrad der Proben wurde anhand von REM-Aufnahmen beurteilt. Die Auswahl der Proben erfolgte auf Grund des Differenzdruckverlaufs und beinhaltete eine unversinterte und mehrere bereits versinterte Proben. Anhand der Aufnahmen konnte die Evolution von Poren und die Schmelzebrückenbildung dokumentiert werden. Im Bereich von Δp_{\max} war die Brückenbildung nur schwach fortgeschritten. Jedoch war im folgenden Bereich des steilen Differenzdruckabfalls eine rasche Zunahme an interpartikulären Verbindungen festzustellen. Im direkten Vergleich mit der Standardmethode lieferte die „Pressure-Drop“ Methode Sintertemperaturen, welche teilweise um mehrere hundert Kelvin von der Erweichungstemperatur abwichen. Hierbei sei jedoch noch einmal angemerkt, dass Versinterungen im Inneren der Probenkörper bereits vor einer äußeren Formänderung entstehen.

Die beschriebenen Versuche wurden mit einem Probenrohr aus Edelstahl durchgeführt. Bei den untersuchten Aschen war die maximale Temperatur von bis zu 750°C ausreichend hoch, um den Differenzdruck bis zum Abfall zu untersuchen. Für Messungen bei höheren Temperaturen empfiehlt sich der Einsatz eines Keramikrohres, welches Temperaturen bis jenseits 1500°C ermöglicht. Als alternative Versuchsführung ermöglicht die „Pressure-Drop“ Methode auch die Messung des Differenzdruckverlaufs bei konstanter Temperatur. In solchen Versuchen könnte das Versinterungsverhalten unterhalb der Sintertemperatur in Abhängigkeit von der Zeit untersucht werden.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass die „Pressure-Drop“ Methode gut geeignet ist, um das erste Versintern von Probeaschen zu untersuchen. Die ermittelten Sintertemperaturen liegen unter den Erweichungstemperaturen nach DIN 51730. So ermöglichen die Messergebnisse eine exaktere Abschätzung der Agglomerationsneigung von Biomasseaschen und können in die Auslegung bzw. den optimierten Betrieb von Wirbelschichtfeuerungen einfließen.

Literaturverzeichnis

- Al-Otoom A.Y. (2000): Sintering of Ash from Black Coal in Pressurised Fluidised Bed Combustion Systems. University of Newcastle, Australia, Ph.D. Thesis
- Barnhart D.H. and Williams P.C. (1956): The Sintering Test, an Index to Ash-Fouling Tendency. Transactions of The ASME, August 1956, 1229-1236
- Bartels M., Lin W., Nijenhuis J., Kapteijn F., Van Ommen J.R. (2008): Agglomeration in fluidised beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 633-666
- Berbner S., Löffler F. (1994): Influence of high temperatures on particle adhesion. *Powder Technology* 78, 273-280
- Carbolite (2004): Laboröfen, Trocken- und Brutschränke. Carbolite GmbH, D-76698 Ubstadt-Weiher, www.carbolite.com
- Compo P., Pfeffer R. und Tardos G.I. (1987): Minimum Sintering Temperatures and Defluidization Characteristics of Fluidizable Particles. *Powder Technology* 51, 85-101
- DIN 51730 (1998): Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin
- Europäische Kommission, Directorate-General for Energy and Transport (2008): Europe's energy position present and future. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2008 (ISBN 978-92-79-10036-9)
- Effenberger H. (2000): Dampferzeugung. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000 (ISBN 3-540-64175-0)
- Fernández Llorente M.J. und Caruso Garcíá J.E. (2005): Comparing Methodes for predicting the sintering of biomass ash in combustion. *Fuel* 84, 1893-1900
- Frederick J., Ling A., Tran H.N., Lien S.J. (2004): Mechanisms of sintering of alkali metal salt aerosol deposits in recovery boilers. *Fuel* 83, 1659-1664
- He Y. (1999): Characterization of spouting behaviour of coal ash with thermo-mechanical analysis. *Fuel Processing Technology* 60, 69-79
- IEA (2003): Renewables for power generation. Status & prospects, OECD/IEA, 2003, International Energy Agency (IEA), 9 rue de la Fédération, 75739 Paris Cedex 15, France
- IEA (2009): CO₂ emissions from fuel combustion. Highlights (2009 Edition). OECD/IEA, 2009, International Energy Agency (IEA), 9 rue de la Fédération, 75739 Paris Cedex 15, France

- Jiménez S., Ballester J. (2005): Influence of operating conditions and the role of sulfur in the formation of aerosols from biomass combustion. *Combustion and Flame* 140, 346-358
- Kaltschmitt M., Hartmann H., Hofbauer H. (2009): Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren, 2. Auflage. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2001, 2009, korrigierter Nachdruck 2009 (ISBN 978-3-540-85094-6, e-ISBN 978-3-540-85095-3)
- Karl J., Ottmann M., Fischer T. (2003): Agglomerations- und Korrosionsverhalten von Wirbelschichtfeuerungen beim Betrieb mit biogenen Brennstoffen. Abschlussbericht zum Vorhaben 12694 N, Lehrstuhl Thermische Kraftanlagen, TU München, 2003
- Khan A.A., de Jong W., Jansens P.J., Spliethoff H. (2009): Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology* 90, 21-50
- Lin W., Dam-Johnsen K., Frandsen F. (2003): Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors. *Chemical Engineering Journal* 96 (2003) 171-185
- McKendry P. (2002): Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 83, 37-46
- Menzel D.H. (1960): Fundamental Formulas of Physics. Dover Publications Inc., 180 Varick Street, New York, N.Y. 10014, 1960 (ISBN 0-486-60596-5)
- Obernberger I. (1997): Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente. Schriftenreihe „Thermische Biomassenutzung“, Band 1. Graz, Österreich: dbv-Verlag der Technischen Universität Graz; 1997 (ISBN 3-7041-0241-5)
- Öhman M., Nordin A., Skrifvars B.J., Backman R., Hupa M. (2000): Bed Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels. *Energy & Fuels* 14, 169-178
- Perry R. (1999): Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th edition. McGraw-Hill (ISBN 978-0070498419)
- Raask E. (1985): Mineral Impurities in Coal Combustion: Behaviour, Problems, and Remedial Measures, Kapitel 10. Hemisphere Publishing Corp., Washington, 1985 (ISBN 089116362X : 9780891163626)
- Rezaei H.R., Gupta R.P., Bryant G.W., Hart J.T., Liu G.S., Bailey C.W., Wall T.F., Miyamae S. Makino K., Endo Y. (2000): Thermal conductivity of coal ash and slags and models used. *Fuel* 79, 1697-1710
- Seville J.P.K., Willet C.D., Knight P.C. (2000): Interparticle forces in fluidisation: a review. *Powder Technology* 113 261-268

- Siegell J.H. (1984): High-Temperature Defluidization. *Powder Technology* 38, 13-22
- Skrifvars, B.-J., Sfiris G., Backman R., Widegren-Dafgård K. and Hupa M. (1997): Ash behaviour in a CFB Boiler during Combustion of Salix. *Energy & Fuels* 11, 843-848
- Skrifvars B.-J., Backman R., Hupa M. (1998): Characterization of the sintering tendency of ten biomass ashes in FBC conditions by a laboratory test and by equilibrium calculations. *Fuel Processing Technology* 56, 55-67
- Skrifvars B.-J., Öhman M., Nordin A., Hupa M. (1999): Predicting Bed Agglomeration Tendencies for Biomass Fuels Fired in FBC Boilers: A Comparison of Three Different Prediction Methods. *Energy & Fuels* 13, 359-363
- Spliethoff H. und Hein K.R.G. (1998): Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces. *Fuel Processing Technology* 54, 189-205
- Staudinger (2000): Skriptum zur Vorlesung Mechanische Verfahrenstechnik, Kapitel 7 Probenahme. Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Feuerungstechnik, TU Graz, 2000
- Tonmukayakul N. und Nguyen Q.D. (2002): A new rheometer for direct measurement of the flow properties of coal ash at high temperatures. *Fuel* 81, 397-404
- Tranvik A.C., Öhman M. and Sanati M. (2007): Bed Material Deposition in Cyclones of Wood Fuel Fired Circulation Fluidized Beds (CFBs). *Energy & Fuels* 21, 104-109
- Van Loo S. und Koppejan Jaap (2008): The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing. Earthsacn, 8-12 Camden High Street, London, NW1 0JH, UK; 22883 Quicksilver Drive, Sterling, VA 20166-2012, USA (ISBN 1-84407-249-5 bzw. 978-1-84407-249-1)
- VDI (2006): VDI Wärmeatlas, 10. Auflage, 2006. Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2006 (ISBN-10 3-540-25504-4)
- Visser H.J.M. (2004): The Influence of Fuel Composition on Agglomeration Behaviour in Fluidised-Bed Combustion. Report ECN-C--04-054 of the ECN Project 7.2258
- Wall T.F., Crellman R.A., Gupta R.P., Gupta S.K., Coin C. und Lowe A. (1998): Coal ash fusion temperatures – new characterization techniques, and implications for slagging and fouling. *Progress in Energy and Combustion Science* 24, 345-353
- Werther J., Saenger M., Hartge E-U., Ogada T., Siagi Z. (2000): Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 1-27

Zevenhoven-Onderwater M., Backman R., Skrifvars B.-J. and Hupa M. (2001): The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction. *Fuel* 80, 1489-1502

Zevenhoven-Onderwater M., Öhman M., Skrifvars B.-J., Backman R., Nordin A. and Hupa M. (2006): Bed Agglomeration Characteristics of Wood-Derived Fuels in FBC. *Energy & Fuels* 20, 818-824

Anhang

A1

Tabelle A1.1: erzeugte Primärenergie aus Biomasse und Abfällen in 1000t Rohöleinheiten (RÖE)
(Quelle: eurostat)

Primärenergie aus Biomasse und Abfällen in 1000t RÖE			
	2000	2005	2007
EU27	63069	81858	96179
EU25	59756	77887	92143
Deutschland	6849	13039	22118
Frankreich	12181	12761	13081
Österreich	3005	3947	4430
Polen	3625	4340	4760
Finnland	6474	6878	7353
Schweden	8238	8938	9819
Türkei	6546	5332	5023

Tabelle A1.2: gesamte erzeugte Primärenergie in 1000t Rohöleinheiten (RÖE)
(Quelle: eurostat)

gesamte Primärenergieerzeugung in 1000t RÖE			
	2000	2005	2007
EU27	932962	890188	849551
EU25	894470	852197	812127
Deutschland	132012	133873	135263
Frankreich	130878	136122	134021
Österreich	9615	9660	10431
Polen	78443	77714	71632
Finnland	14747	16210	15719
Schweden	29983	34166	33068
Türkei	26808	23626	27279

A5

Die folgenden Abbildungen A5.1 bis A5.8 die Diagramme der absoluten Differenzdruckverläufe der Versuchsreihen mit variierten Parametern, sowie der Vergleichsmessungen.

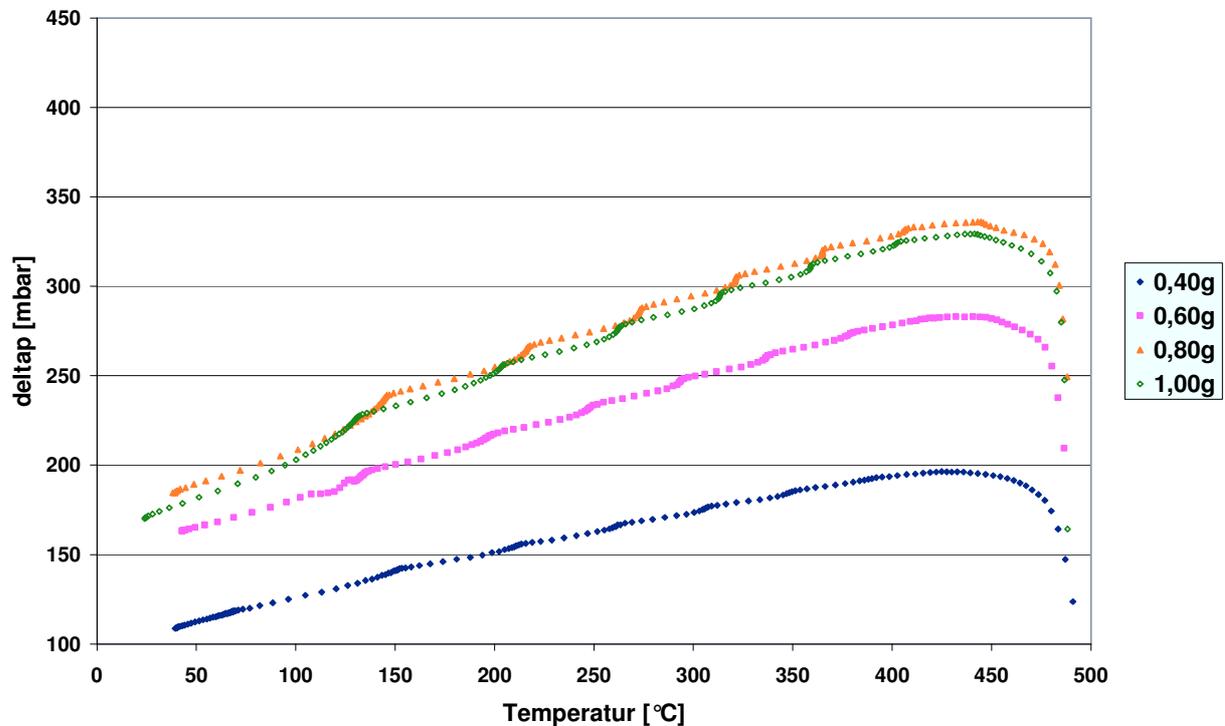


Abbildung A5.1: absoluter Differenzdruckverlauf der Versuchsreihe mit variiertem Probenmenge

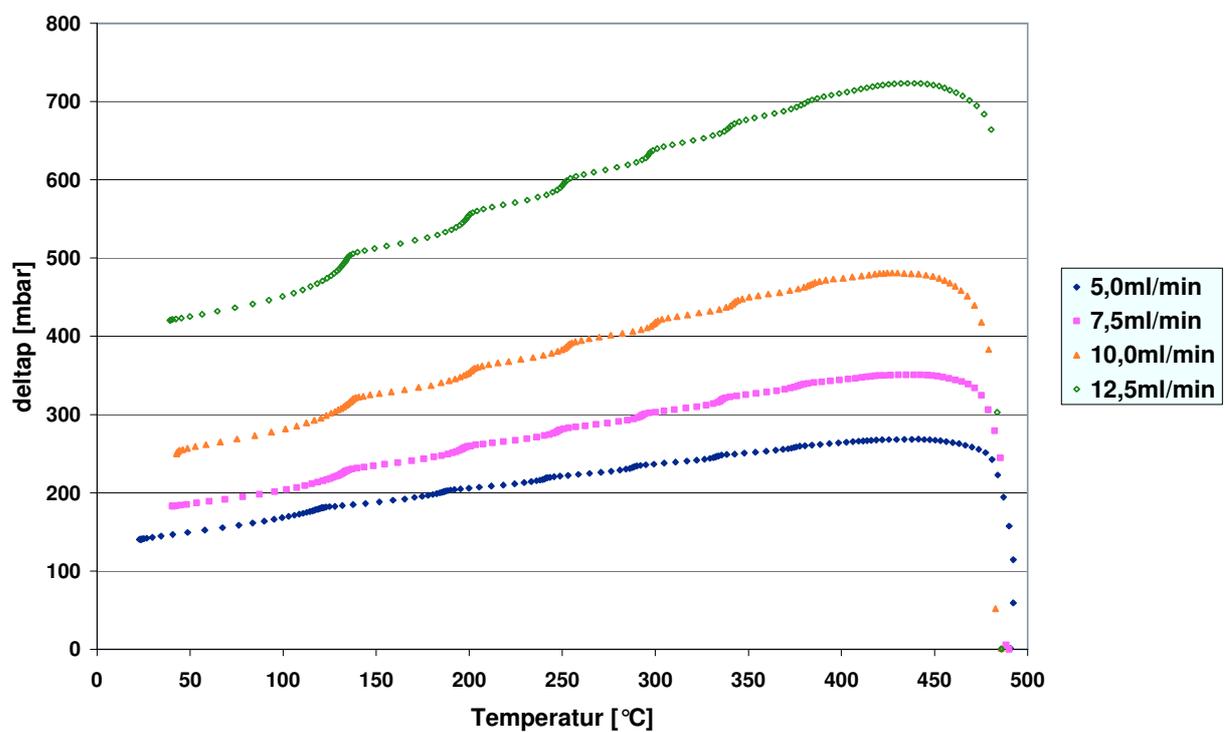


Abbildung A5.2: absoluter Differenzdruckverlauf der Versuchsreihe mit variiertem Durchfluss

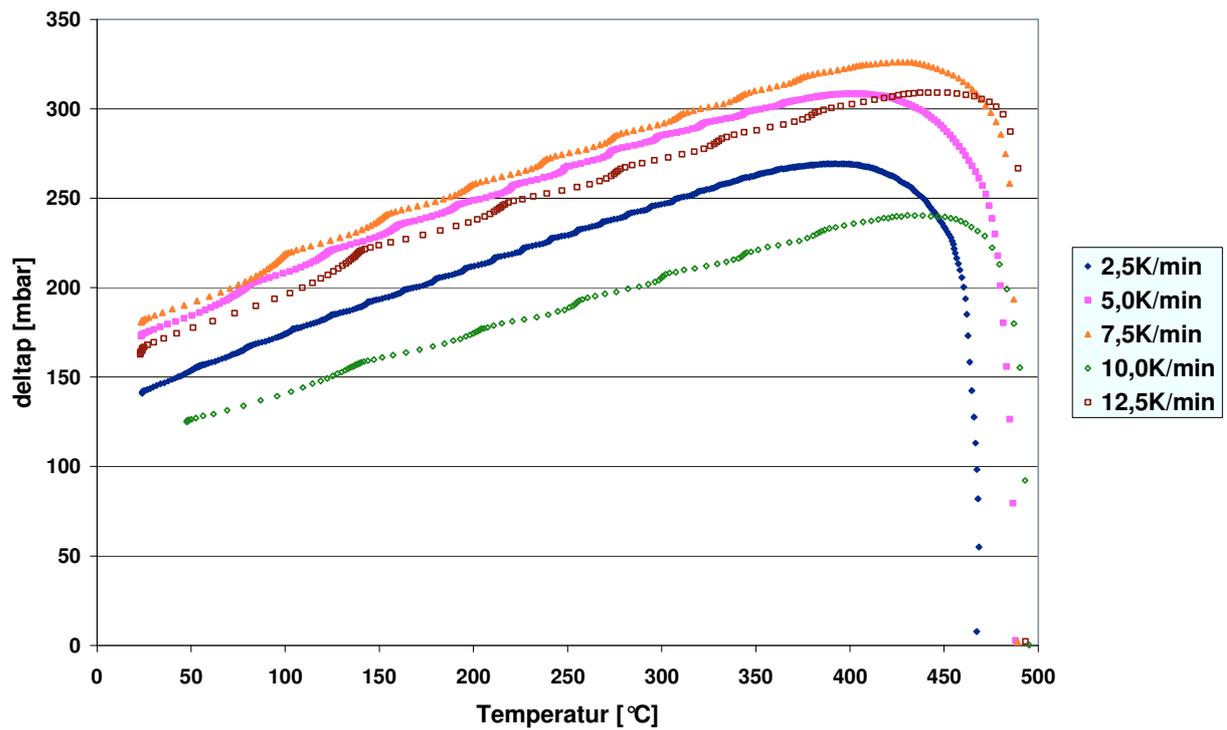


Abbildung A5.3: absoluter Differenzdruckverlauf der Versuchsreihe mit variiertem Aufheizrate

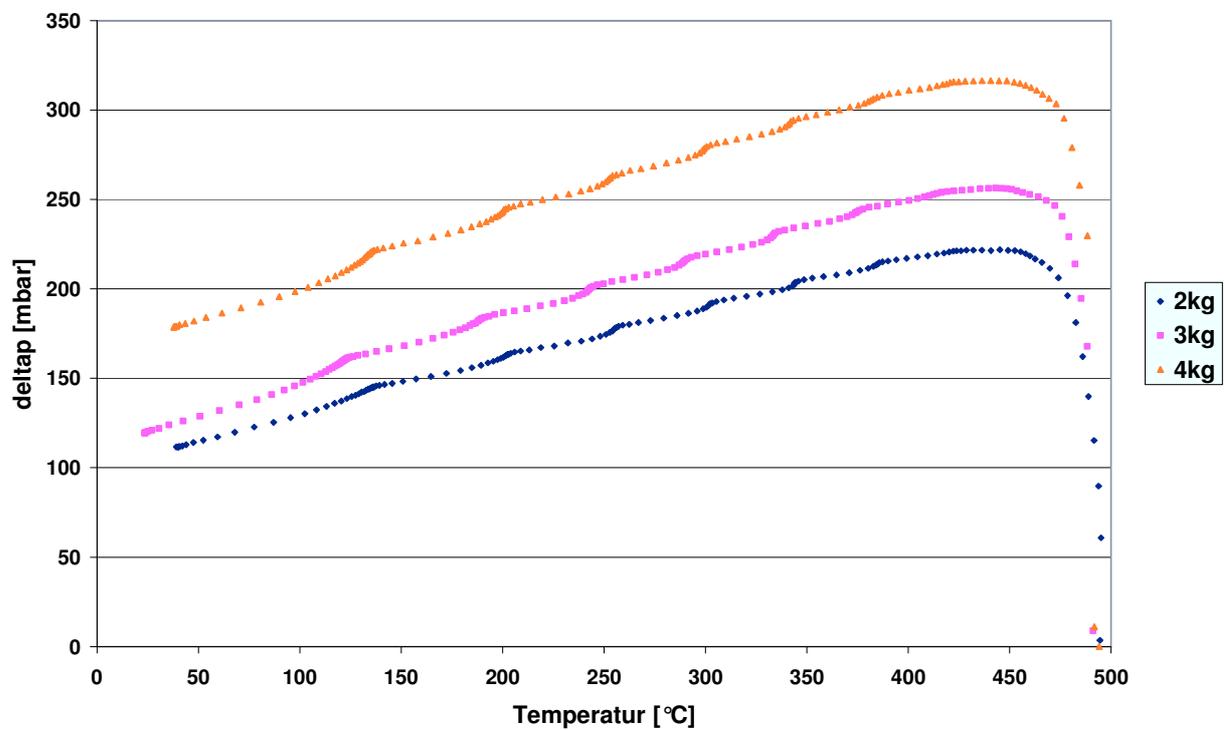


Abbildung A5.4: absoluter Differenzdruckverlauf der Versuchsreihe mit variiertem Pressgewicht

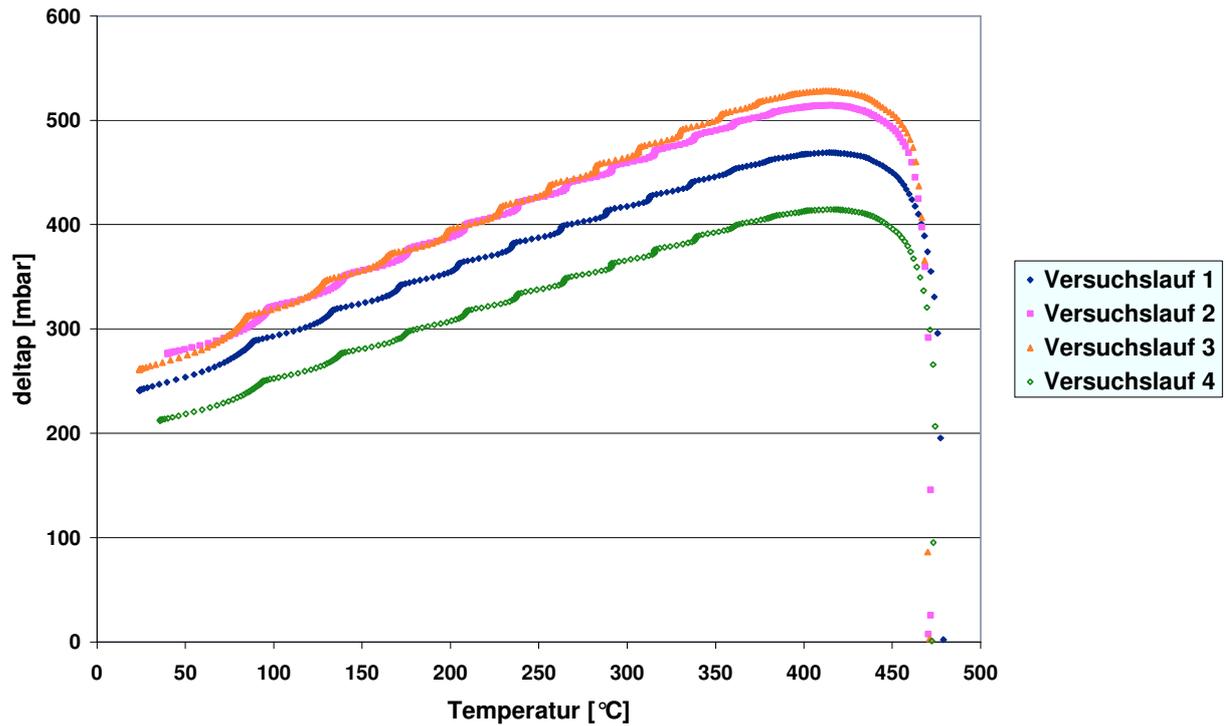


Abbildung A5.5: absoluter Differenzdruckverlauf der Vergleichs-Versuchsreihe

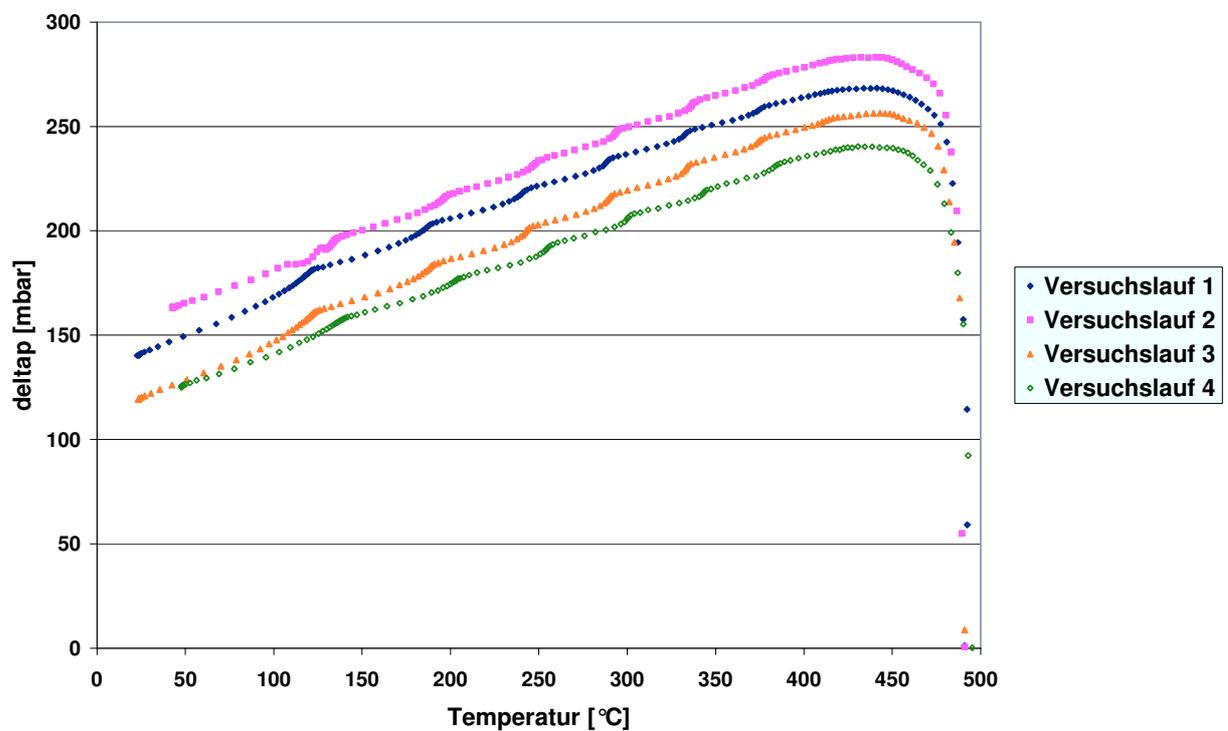


Abbildung A5.6: absoluter Differenzdruckverlauf der Versuche mit den Ausgangsparametern

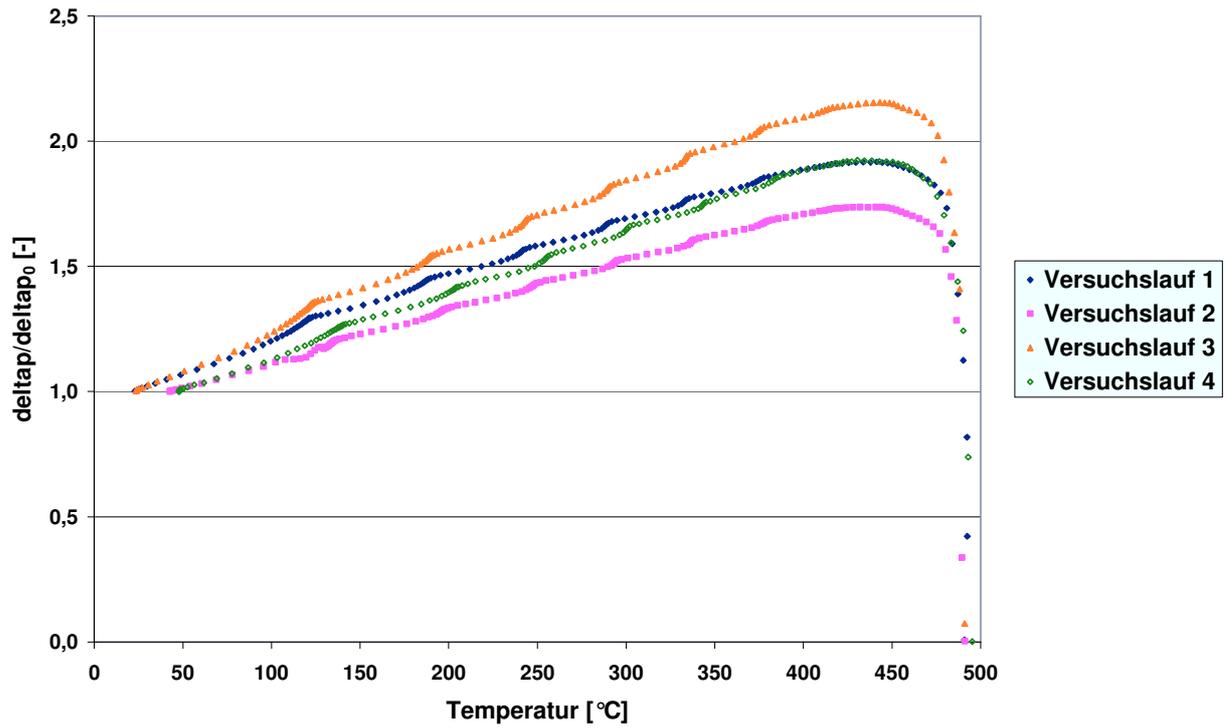


Abbildung A5.7: dimensionsloser Differenzdruckverlauf der Versuche mit den Ausgangsparametern

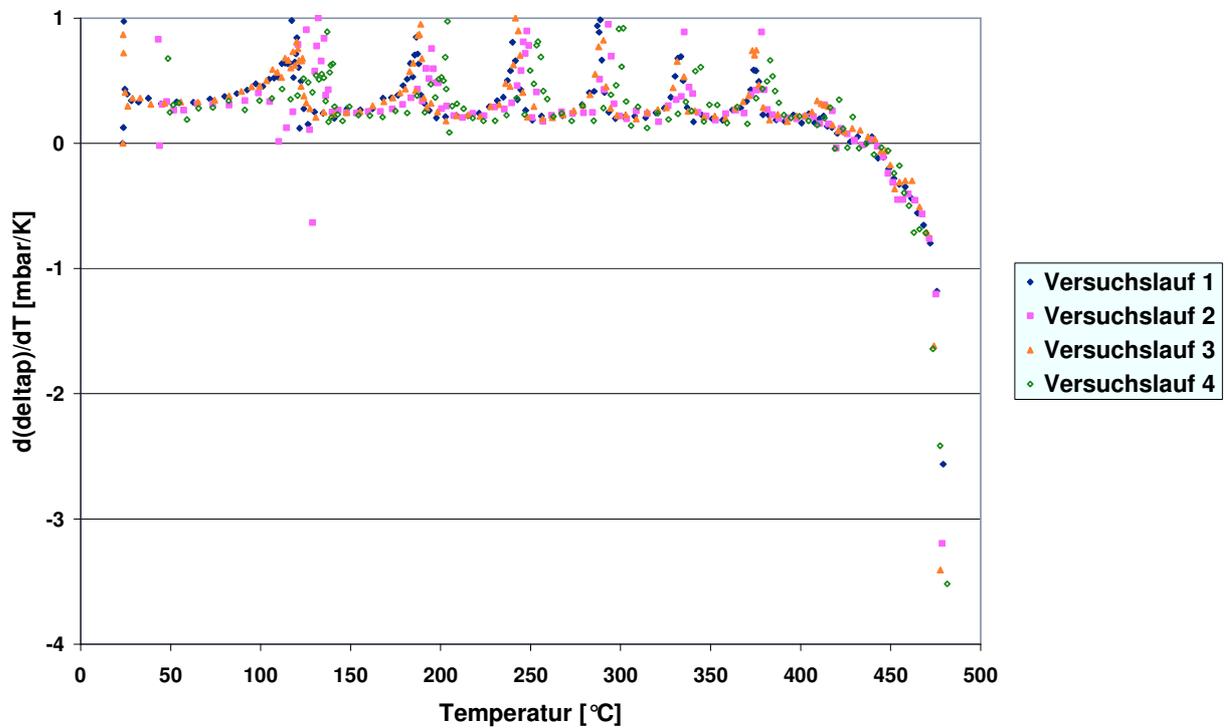


Abbildung A5.8: $d(\Delta p)/dT$ -Verläufe der Versuche mit den Ausgangsparametern

Elementaranalysen (REM-Aufnahmen)

Tabelle A5.1: Elementverteilung der Probe A (Abbildung 5.26)

Punkt 1A	
Komponente	Wert [%]
SiO ₂	4,31
K ₂ O	10,54
CaO	47,56
Rest	37,59

Tabelle A5.2: Elementverteilung der Probe C (Abbildung 5.27)

	Punkt 1C	Punkt 2C
Komponente	Wert [%]	Wert [%]
SiO ₂	14,57	4,90
K ₂ O	18,02	5,91
CaO	49,99	64,04
Rest	17,42	25,15

Tabelle A5.3: Elementverteilung in Schmelzbrücken in Probe C (Abbildung 5.28)

	Punkt 4C	Punkt 5C
Komponente	Wert [%]	Wert [%]
SiO ₂	77,55	4,60
K ₂ O	5,16	15,33
CaO	7,15	46,31
Rest	10,14	33,76

Tabelle A5.3: Elementverteilung der Probe E (Abbildung 5.29)

	Punkt 1E	Punkt 2E
Komponente	Wert [%]	Wert [%]
SiO ₂	3,97	0,34
K ₂ O	10,61	10,74
CaO	49,14	63,46
Rest	36,28	25,46

Tabelle A5.4: Elementverteilung in Schmelzbrücken in Probe E (Abbildung 5.30)

	Punkt 4E	Punkt 5E
Komponente	Wert [%]	Wert [%]
SiO ₂	2,60	1,17
K ₂ O	24,89	12,87
CaO	56,34	56,74
Rest	16,17	29,22

Tabelle A5.5: Elementverteilung der Probe F (Abbildung 5.31)

	Punkt 1F	Punkt 2F
Komponente	Wert [%]	Wert [%]
SiO ₂	4,20	2,11
K ₂ O	9,00	12,20
CaO	48,94	57,77
Rest	37,86	27,92

Tabelle A5.6: Elementverteilung in Schmelzbrücken in Probe F (1) (Abbildung 5.32)

	Punkt 4F	Punkt 5F
Komponente	Wert [%]	Wert [%]
SiO ₂	6,28	3,85
K ₂ O	17,60	19,33
CaO	41,62	52,57
Rest	43,50	24,25

Tabelle A5.7: Elementverteilung in Schmelzbrücken in Probe F (2) (Abbildung 5.33)

	Punkt 6F	Punkt 7F
Komponente	Wert [%]	Wert [%]
SiO ₂	2,19	9,01
K ₂ O	22,22	15,13
CaO	35,58	48,59
Rest	40,01	27,27

Ergebnisse der Elementaranalysen der Gefügeuntersuchung

