



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Ascheschmelzverhalten von Biobrennstoffen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer

unter der Betreuung von

Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Jitka Hrbek

E166 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Sebastian Diem, BSc

Matr.Nr. 0925775

Siedlung Nord 187

2020 Sonnberg

Sonnberg, am 30. Mai 2016

.....

(Sebastian Diem)

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer für die Möglichkeit, dass ich meine Diplomarbeit im Prüflabor für Feuerungsanlagen an der TU Wien durchführen konnte und bei Frau Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Jitka Hrbek für die gute Betreuung und ihrer Unterstützung bei meiner Arbeit. Weiters gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. Emmanuel Padouvas und seinem Team für das angenehme Arbeitsklima im Labor. Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie, meinen Studienkollegen und Freunden die all die Jahre während des Studiums in guten, sowie schlechten Zeiten an meiner Seite standen und mir stets Rückhalt gegeben haben. Danke Katrin für deine Geduld in den letzten Monaten.

Kurzfassung

Betrachtet man die letzten Jahre mit dem Fokus auf die Nutzung von Biomasse im Energiesektor zur Bereitstellung von Wärme und der Gewinnung von Folgeprodukten aus der Umwandlung durch biologische, chemische und thermische Prozesse, so muss man feststellen, dass der Bedarf an Biomasse stetig im Wachsen ist. Mit der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergaser-Technologie ist es nun möglich ein stickstoffreies und heizwertreiches Produktgas aus fester Biomasse zu erzeugen, welches im Anschluss für weitere Treibstoffsynthesen genutzt werden kann. Aschebedingte Probleme, wie der Interaktion zwischen Bettmaterial und Asche mit folgender Agglomeration und Schlackenbildung bedingt durch niedrige Ascheschmelztemperaturen erfordern hier noch weiteren Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

Kern der vorliegenden Arbeit war das Untersuchen des Ascheschmelzverhaltens von unterschiedlichen Biobrennstoffen mittels eines Erhitzungsmikroskops, sowie die Beeinflussung dessen durch Additive. Zu Beginn wurde der Stand des Wissens über die Biomasse allgemein, der Vergasungstechnik, dem Aschebildungsprozess und den aschebedingten Problemfeldern, sowie die Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens dargelegt.

Im Versuchsteil wurden die Aschen der Proben aus Holz und günstigeren agrarischen Reststoffen Maisstroh, Maiskolben, Olivenbagasse und Zuckerrohrbagasse nach genormten, sowie eigen gewählten Zeit-Temperaturprofilen erzeugt und deren Ascheschmelzverhalten ermittelt. Weiteres waren für den Vergleich der einzelnen Proben Elementaranalysen der Brennstoffe, die Bestimmung des Asche- und Wassergehaltes, sowie Röntgen Fluoreszenz Analysen der Aschen Bestandteile der Arbeit.

Dabei zeigten sich die bekannten Unterschiede im Ascheschmelzverhalten zwischen den holzartigen und alternativen Biobrennstoffen. Erstere wiesen eine relativ höhere Erweichungstemperaturen auf. Der Vergleich innerhalb der Reststoffe offenbarte jedoch auch wesentliche Abweichungen in ihren Eigenschaften untereinander, welche auf die verschiedenen Elementarzusammensetzungen der Aschen zurückzuführen waren.

Um nun den Ascheschmelzvorgang zu höheren Temperaturen zu verschieben wurden Calciumcarbonat, sowie Kaolin als Additive den Brennstoffen Maisstroh, Maiskolben, Olivenbagasse und Zuckerrohrbagasse beigemischt. Calciumcarbonat führte lediglich bei Maiskolben zu einer signifikanten Steigerung der Erweichungstemperatur. Kaolin konnte bei allen der untersuchten Brennstoffe außer bei Zuckerrohrbagasse den gleichen positiven Effekt hervorrufen. Daraus war zu schließen, dass die Anwendung von Additiven bei den untersuchten Biomassen ein großes Potential für den Einsatz in Wirbelschichtanlagen besitzt.

Abstract

In recent years growing demand of biomass for provision of heat and synthetic products by the use of biological, chemical and thermal processes can be observed. A dual fluidized bed (DFB) steam gasifier enables the production of nitrogen free and high calorific producer gas for further syntheses. Ash related problems such as interaction between ash and bed particles leads to agglomerates and slag originating from low ash melting temperatures requires more research and development.

The aim of the thesis was the investigation of ash melting behavior of various solid biomass fuels and influence of fuel additives by standard ash fusion test. First part was a literature review on biomass, gasification technologies, ash formation, ash related problems and determination of high temperature characteristics.

In the experimental section ash samples of woody and low cost biomass like corn straw, corn cob, olive residue and sugar cane bagasse were incinerated according standardized and determined time temperature profiles and their ash melting was investigated. For comparison further studies such as elementary analyses, ash and water content determination as well as XRF spectroscopy of ash were used.

The known difference according the ash melting behavior between woody and agricultural biomass with lower fusion temperatures was noticed. A comparison within low cost fuels showed a remarkable disparity in their indicated properties, which was related to their various elementary compositions.

To increase the ash melting temperatures the additives calcium carbonate and kaolin were added to the low melting biomass ashes. As a result calcium carbonate enhanced just the

characteristic temperatures of corn cob. Kaolin caused a positive effect to all investigated fuels except sugar cane bagasse. Summarizing mixing such fuels with additives promises a vast potential for the utilization in fluidized bed facilities.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung und Methodik der Arbeit	4
3	Stand des Wissens aus der Literatur	6
3.1	Biomasse	6
3.1.1	Zusammensetzung der Biomasse	6
3.1.2	Pflanzennährstoffe	7
3.1.3	Biogene Festbrennstoffe	9
3.1.4	Physio-chemische Eigenschaften von biogenen Festbrennstoffen	10
3.2	Die thermo-chemische Umwandlung von Biomasse	11
3.3	Vergasungstechnik	14
3.3.1	Festbettvergaser	16
3.3.2	Wirbelschichtvergaser	17
3.3.3	Flugstromvergaser	20
3.4	Asche biogener Festbrennstoffe	21
3.4.1	Aschebildungsprozess	21
3.4.2	Ascheschmelzmechanismus	24
3.4.3	Aschebedingte Problemfelder in der Biomasseverwertung	25
3.4.4	Ascheschmelzverhalten in Wirbelschichtanlagen	25
3.4.5	Ascheschmelzversuch	27
3.4.6	Einflüsse auf die charakteristischen Temperaturen	30
3.4.7	Einsatz von Brennstoffadditiven	33

4 Praktischer Teil	35
4.1 Proben	36
4.2 Brennstoffanalyse	38
4.2.1 Elementaranalyse (C, H, N)	38
4.2.2 Gesamtgehalt an Chlor und Schwefel	39
4.2.3 Wassergehalt	39
4.2.4 Aschegehalt	40
4.2.5 Aschebestandteile	43
4.2.6 Ascheschmelzverhalten	46
4.3 Ascheschmelzverhalten mit Additiven	57
4.4 Einfluss der Additive auf den Aschegehalt	69
5 Schlussbetrachtung	70
5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse	70
5.2 Conclusio	72
Literaturverzeichnis	73
Abbildungsverzeichnis	77
Tabellenverzeichnis	80
A Abkürzungen	81
B Bilder	82
C Messergebnisse	88

Kapitel 1

Einleitung

Um dem wachsenden Energiebedarf unter der gleichzeitigen Herausforderung der Reduktion von klimaverändernden anthropogenen CO₂ Emissionen decken zu können, wird der Einsatz von Biomasse als CO₂ neutrale Kohlenstoffquelle zwangsläufig steigen. Hierbei stellt sie momentan den größten Beitrag zur erneuerbaren Energie und hat dabei wachsendes Potential für die Produktion von Wärme, elektrischer Energie und Treibstoffen für den Transport.

Heutzutage deckt Biomasse mit ca. 50 EJ/a einen Anteil von etwa 10% des globalen Primärenergieverbrauches ab. [11]. Abb 1.1 gibt den Anteil der Biomasse am weltweiten Primärenergiemix wieder.

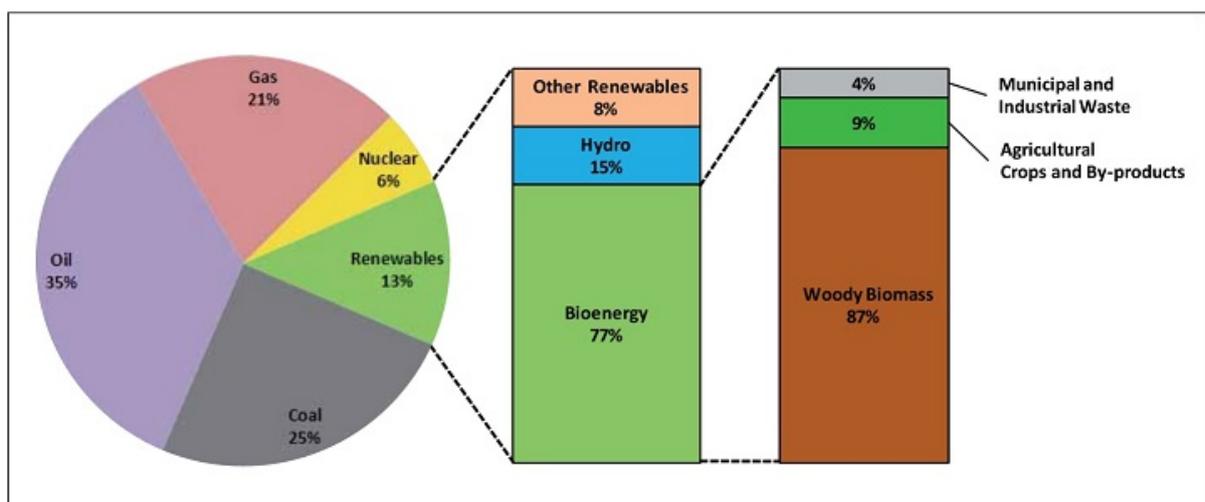


Abbildung 1.1: Anteil der Biomasse am weltweiten Primärenergiemix [11]

In Abb. 1.2 ist ersichtlich, dass im Jahre 2050 ein ungenutztes Potential von etwa 200 - 500 EJ/a nachhaltig verwertbarer Biomasse vorhanden sein wird. Nach [25] kann für 2050 ein mögliches Potential von ca. 50 - 400 EJ/Jahr, bzw. nur 127 EJ/a unter Berücksichtigung einiger Einflussfaktoren (Bevölkerungsentwicklung, Nahrungsmittelverbrauch, Klimawandel, Flächenverluste, Pflanzenzüchtung und Produktionstechniken), welche die für den Anbau nutzbaren Flächen beeinflussen, genutzt werden.

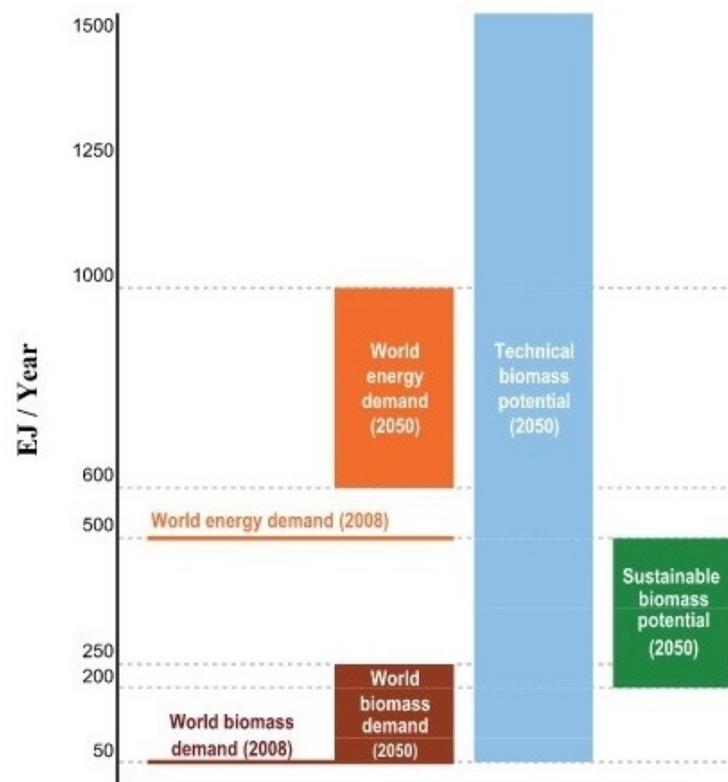


Abbildung 1.2: Potentiale von Bioenergie [11]

Als Alternative zu Holz wird verstärkt der Einsatz von günstigeren Biomassearten forciert, um das zur Verfügung stehende Potential ausschöpfen zu können. Diese sind halmgutartige Biomassen (z.B.: Stroh, Schilf), biogene Abfallstoffe, bzw. Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft, sowie Industrie (z.B.: Zuckerohrbagasse, Baumrinde, Ölpressekuchen) und kommunale Abfälle (z.B.: Klärschlamm).

Neben der Energiegewinnung zur Wärmeerzeugung möchte man auch Produkte aus fester Biomasse, wie flüssige Kraftstoffe (Methanol, Diesel, Kerosin, Benzin) und Gase (Wasserstoff, synthetisches Erdgas, Brenn-, Reduktionsgas) herstellen. Um dem Rechnung zu tragen

erforscht und entwickelt man verbesserte, bzw. neue Technologien. Dabei wird bereits das Hauptaugenmerk auf die Vergasertechnologien gelegt.

An der Technischen Universität Wien wird dazu schon seit den 1990iger Jahren am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften richtungsweisend unter Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer an der Dampfvergasung mittels eines Wirbelschichtreaktors geforscht und entwickelt. Seit 2014 ist eine neue 100 kW Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergaser-Versuchsanlage in Betrieb. Diese wird auch mit unterschiedlichen günstigeren Biomassen beschickt und deren Performance im Vergasungsprozess untersucht. Dadurch kommt es jedoch auch in dieser Anlage zu aschebedingten Problemen, wie der Interaktion zwischen Bettmaterial und Asche mit folgender Agglomeration und Schlackenbildung verursacht durch niedrige Ascheschmelztemperaturen. [24]

Kapitel 2

Aufgabenstellung und Methodik der Arbeit

Um nun erste Aussagen über das Verhalten von bestimmten Biomassen bei der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergaseung in Hinblick auf die Schmelztemperatur der entstandenen Asche zu ermitteln, bildete das Bestimmen des Ascheschmelzverhaltens den Kern der vorliegenden Arbeit. Weiteres waren die Auswirkungen der Beigabe von Additiven zu den Brennstoffen auf das Schmelzverhalten zu eruieren.

Ausgangsbasis war eine vorausgehende Literaturrecherche, womit der Stand des Wissens in Kapitel 3 zu der Biomasse allgemein, der Vergasungstechnik, dem Aschebildungsprozess und den aschebedingten Problemfeldern, sowie die Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens dargelegt werden konnte. Die Quellen dazu wurden aus der Bibliothek der Technischen Universität Wien und deren zugänglichen Online-Datenbanken entnommen.

Die für diese Arbeit durchgeführten Versuche fanden im Prüflabor für Feuerungsanlagen an der Technischen Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften unter der Leitung von Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer und der Betreuung von Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Jitka Hrbek statt.

Es wurden verschiedene Proben von holzartigen (Pellets und Späne) und günstigeren agrarischen Biomassebrennstoffen (Maisstroh, Maiskolben, Olivenbagasse und Zuckerrohrbagas-

se) näher untersucht. Die Auswahl erfolgte aufgrund deren Verwendung in den Forschungsprojekten an der Versuchsanlage des Institutes.

Neben der in der entsprechenden Norm für die Erzeugung der Ascheproben vorgegebenen Temperatur von 550 °C wurden auch Proben bei 850 °C, der Vergasungstemperatur der Versuchsanlage und bei 710 °C zum Vergleich vorbereitet und das Ascheschmelzverhalten nach Norm bestimmt. Einen möglichen Einfluss von verschiedenen Aschepräparationszeiten auf den Aschegehalt bildete einen weiteren Punkt des ersten Teiles, der in Kapitel 4 dargestellt ist.

Im zweiten Teil wurden die Proben der agrarischen Biomassebrennstoffe mit Additiven Calciumcarbonat und Kaolin konditioniert und ebenfalls bei den genannten Temperaturen verascht. Anschließend erfolgte eine Untersuchung hinsichtlich ihres Schmelzverhaltens und des Einflusses der Zusätze auf den Aschegehalt. Die erhaltenen Analyseergebnisse wurden zueinander verglichen und beschrieben. Siehe Kapitel 4.

Das Kapitel 5 fasst die aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zusammen und endet mit abschließenden Kommentaren des Verfassers.

Kapitel 3

Stand des Wissens aus der Literatur

3.1 Biomasse

Als Biomasse werden all jene kohlenstoffhaltigen Stoffe organischen Ursprunges bezeichnet, welche aus lebenden, bzw. abgestorbenen Pflanzen und Tieren, sowie aus deren entstammenden Rückständen bestehen. Weiteres fallen auch all jene Stoffe, welche durch technische Prozesse gewonnen werden, bzw. als Reststoffe angefallen sind, in diese Definition. Der Torf als fossiles Sekundärprodukt der Verrottung markiert die Grenze zu den fossilen Energieträgern, womit er allgemein nicht mehr dieser Bestimmung zugehörig ist. Jedoch gibt es einige Länder z.B. Schweden und Finnland, in denen er doch der Biomasse zugeordnet wird. [25]

3.1.1 Zusammensetzung der Biomasse

Die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bilden zusammen ca. 90% der Pflanzentrockenmasse. Durch die Aufnahme von CO_2 , O_2 und Wasser, sowie zum Teil von HCO_3 werden diese Elemente in die Pflanze aufgenommen. Weitere Elemente bilden die sogenannten Pflanzennährstoffe, die je nach der benötigten Menge in Makro - und Mikronährstoffe (Spurenelemente) unterschieden werden. Aus den Hauptelementen (C, O, H) bildet die Pflanze über die Photosynthese verschiedenste Kohlenhydrate. Darunter sind Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Zucker, Stärke und Fette die wichtigsten organischen Stoffwech-

selprodukte. Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Kalium, Calcium und Magnesium bilden die Makronährstoffe und stellen bis zu 5% der Trockensubstanz. Bor, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Molybdän bilden mit bis zu 0,03% der Trockensubstanz die Mikronährstoffe. Ob Chlor, Silizium und Natrium dazu zählen, ist nicht geklärt. Eisen kann zu beiden zugeordnet werden. [25]

3.1.2 Pflanzennährstoffe

Die folgende Auflistung der Nährstoffe, deren Vorkommen und Funktionen in der Pflanze ist nach [25] und [26] entnommen.

Makronährstoffe:

Stickstoff (N), Phosphor (P), Schwefel (S): aus anorganischen Ionen, Bestandteil von Aminosäuren, Proteinen und Coenzymen, wichtig für den Stoffwechsel der Pflanze.

Kalium (K): liegt als freies Ion oder gebunden an den organischen Molekülen vor, Bestandteil vom Cytoplasma, Voraussetzung für Enzymfunktionen und Osmoseregulation.

Calcium (Ca): liegt als freies Ion, oder gebunden an den organischen Molekülen vor, Gegenion von -COO^- Gruppen der Zellwandpectine, wichtig für die Zellorganisation und sekundärer Botschafter bei der Regulation von zellphysiologischen Vorgängen.

Magnesium (Mg): liegt als freies Ion, oder gebunden an den organischen Molekülen vor, Bestandteil von Chlorophyll, essentiell für ATP (Adenosintriphosphat) abhängige Reaktionen.

Mikronährstoffe:

Bor (B): in Form von Boratanion, Stabilisierung der Zellwände und der Membrane.

Silizium (Si): Zellwandbestandteil für mechanische Verstärkung von Geweben, in manchen Pflanzen (Gräser, wie z.B. Reis) in größeren Mengen vorhanden, wobei dann nicht mehr von Mikronährstoffen zu sprechen ist.

Mangan (Mn): Cofaktor von Enzymen des Zitronensäure-Zyklus und bei der Photosynthese.

KAPITEL 3. STAND DES WISSENS AUS DER LITERATUR

Eisen (Fe): als Ion, wichtig für die Chlorophyllsynthese.

Kobalt (Cb): nur für symbiotische Bakterien und Cyanobakterien notwendig, nicht für die Pflanze selbst.

Nickel (Ni): Bestandteil des Enzyms Urease.

Kupfer (Cu), Zink (Zn), Molybdän (Mb): Bestandteile von Enzymen.

Weitere Elemente sind:

Chlor (Cl): gelangt überwiegend durch Kalium-Düngermittel in die Pflanze.

Natrium (Na): wird über salzreiche (NaCl) Böden aufgenommen.

Metalle: Aluminium, Blei, Arsen, Quecksilber u. a.

Tabelle 3.1: Bestandteile anorganischer Komponenten in Pflanzen nach [29]

Element	Komponente	Formel	Hauptvorkommen des Elementes
Klasse 1 - Wasserlösliche			
Na	Natrium -nitrat, chlorid	NaNO ₃ , NaCl	>90%
K	Kalium -nitrat, chlorid	KNO ₃ , KCl	>90%
Ca	Calcium -nitrat, chlorid, phosphat	Ca(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , Ca(PO ₄) ₂	20-60%
Mg	Magnesium -nitrat, chlorid, phosphat	Mg(NO ₃) ₂ , MgCl ₂ , Mg ₃ (PO ₄) ₂	60-90%
Si	Siliziumhydroxid	Si(OH) ₄	<5%
S	Sulphat - Ion	SO ₄ ²⁻	>90%
P	Phosphat - Ion	PO ₄ ³⁻	>80%
Cl	Chlorid - Ion	Cl ⁻	>90%
Klasse 2 - organisch Gebunde			
Ca	Calciumpektat	Makromolekül	0,8-2,6%
Mg	Chlorophyll, Magnesiumpektat	C ₅₅ H ₇₂ MgN ₄ O ₅ , Makromolekül	8-35%
Mn	versch. org. Strukturen	Mn ²⁺ , Mn ³⁺ , Mn ⁴⁺	>90%
Fe	Komplex, org. Sulphat	Fe ³⁺ , Fe ²⁺	>90%
S	Sulpholipid, Aminosäure, Protein	SO ₄ ²⁻	-
P	Nukleinsäure	PO ₄ ³⁻	-
Klasse 3 - Gefällte			
Ca	Calciumoxalat	CaC ₂ O ₄ .nH ₂ O	30-85%
Fe	Phytoferritin	(FeO.OH) ₈ .(FeO.OPO ₃ H ₂)	bis zu 50% im Blattgewebe
P	Phytat	Ca-Mg(-K)-Salz von C ₆ H ₅ [OPO(OH) ₂] ₅	Bis zu 50-86% in Samen
Si	Phytolit	SiO ₂ .nH ₂ O	-

Die Elemente laut Tab. 3.1 sind überwiegend in Form von anorganischen Salzen, sowie als Oxide und Hydroxide von Silizium und als Nitrate, Sulfate, Chloride, Phosphate und Oxalate der Alkalimetalle (Na, K) und Erdalkalimetalle (Ca, Mg) in der Pflanze gebunden. Sie können auch weiters in 3 Klassen unterschieden werden als wasserlösliche, organisch gebundene und als amorph-, kristallin gefällte Komponenten.

3.1.3 Biogene Festbrennstoffe

Die biogenen Festbrennstoffe können folgendermaßen nach deren Ursprung laut EN ISO 17225 unterteilt werden in:

-holzartige Biomasse (Biomasse aus Bäumen, Büschen und Sträuchern).

-halmgutartige Biomasse (Biomasse aus Pflanzen mit einem nichtholzartigen Stängel, welche am Ende der Wachstumsaison absterben, inklusive Körner und deren Nebenprodukte wie Getreide).

-Biomasse von Früchten (Biomasse von den Teilen der Pflanze, welche die Samen bilden oder enthalten).

-aquatische Biomasse (Biomasse von Wasserpflanzen oder Hydrophyten, das sind Pflanzen, die sich dem aquatischen Lebensraum angepasst haben).

-definierte und undefinierte Mischungen (definierte Mischungen sind absichtlich gemischte biogene Brennstoffe und undefinierte entstehen zufällig).

Weiteres wird in Untergruppen nach der Quelle, ob die Biomasse ein naturbelassenes Material, ein Nebenprodukt, oder ein Rückstand aus der Industrie ist, unterteilt. Auf dritter und vierter Ebene erfolgt eine zusätzliche Unterteilung nach der Pflanzentype (Stammholz, Getreide, Gräser, etc.) und nach deren Pflanzenteil (Holz mit - ohne Rinde, Ganzpflanze, Samen, etc.). Somit ist mit dieser Norm eine möglichst gute und vereinheitlichte Einteilung von festen biogenen Brennstoffen gegeben. [8]

3.1.4 Physio-chemische Eigenschaften von biogenen Festbrennstoffen

Die Art des verwendeten biogenen Festbrennstoffes und den daraus resultierenden physio-chemischen Eigenschaften beeinflussen maßgeblich das weitere Verhalten im thermo-chemischen Verwertungsprozess. Dabei spielen die elementare Zusammensetzung der Biomasse, bzw. der Asche, der Wassergehalt und der Aschegehalt eine wesentliche Rolle in der Auslegung einer entsprechenden technischen Anlage. In Tab. 3.2 sind dafür einige Literaturdaten von Biomassen gelistet und verdeutlichen die große Bandbreite der genannten Größen.

Tabelle 3.2: Physio-chemische Eigenschaften von Biomassen nach [32]

	Holz *	Fichte	Miscanthus	Weizenstroh	Olivenkerne	Reishülsen
Elementaranalyse:**						
C	52,1	52,3	49,2	49,4	52,8	49,3
H	6,2	6,1	6,0	6,1	6,6	6,1
N	0,4	0,3	0,4	0,7	1,1	0,8
Cl	0,002	0,001	0,13	0,61	0,04	0,12
S	0,08	0,1	0,15	0,17	0,07	0,08
Wassergehalt	19,3	6,7	11,4	10,1	6,1	10,6
Aschegehalt**	3,5	0,5	3,0	7,1	3,1	18,0
Ascheanalyse:**						
CaO	43,03	17,20	10,77	8,21	19,97	0,97
K₂O	10,75	9,60	19,75	24,89	16,44	2,29
P₂O₅	3,48	1,90	5,54	3,54	9,71	0,54
SiO₂	22,22	49,30	56,42	50,35	21,48	94,48
MgO	6,07	1,10	3,01	2,74	3,84	0,19
Al₂O₃	5,09	9,4	0,79	1,54	5,95	0,21
Fe₂O₃	3,44	8,3	0,94	0,88	4,25	0,22
TiO₂	0,29	0,1	0,03	0,09	0,29	0,02
SO₃	2,78	2,6	2,28	4,24	2,30	0,92
Na₂O	2,85	0,5	0,47	3,52	15,77	0,16

* Mittelwerte aus 28 verschiedenen holzartigen Biomassen, ** in Massen % Trockensubstanz

3.2 Die thermo-chemische Umwandlung von Biomasse

Es lässt sich die thermo-chemische Umwandlung von festen Biomassebrennstoffen allgemein in vier Phasen nach Abb. 3.1 in der Folge ihres Ablaufes, erstens der Phase der Aufheizung und Trocknung, zweitens der pyrolytischen Zersetzung, drittens der Vergasung und zu Letzt der Oxidation beschreiben. Diese Phasen laufen nicht strikt nach einander ab, sondern fließend ineinander.

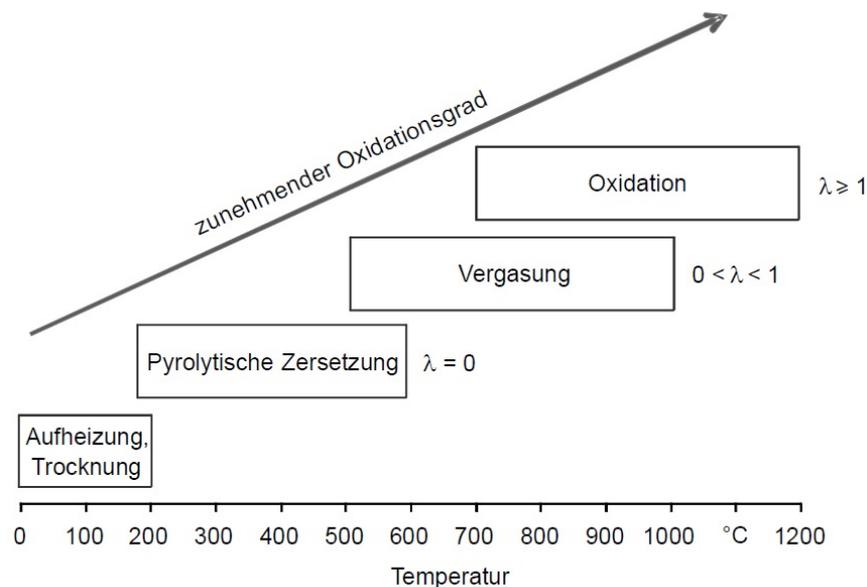


Abbildung 3.1: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung von Biomasse [25]

Die Luftüberschusszahl λ dient weiteres für die Charakterisierung der einzelnen Umwandlungsschritte. Sie ist definiert als das Verhältnis von gesamter zugeführter Luftmenge zu der stöchiometrisch minimal erforderlichen Luftmenge für die vollständige Oxidation.

Aufheizung, Trocknung bis ca. 200 °C: In dem endothermen Prozess verdampft das im Brennstoff enthaltene Wasser. Eine weitere Temperaturerhöhung des Brennstoffes wird infolge der hohen Verdampfungsenthalpie des Wassers gebremst. Erst nach fast vollständiger Freisetzung des Wassers erfolgt die Zersetzung der Biomasse bei höheren Temperaturen.

Pyrolytische Zersetzung bei ca. 200 - 600 °C: Unter Luftausschluss erfolgt eine Zersetzung der Makromoleküle (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) zu kurz-kettigen, unter Normalbedingungen meist flüssige und/oder gasförmige Verbindungen, sowie festen Rück-

ständen, den sogenannten Biomassekoks. Bei Biomasse werden insgesamt ca. 80% des organischen Materials in Pyrolyseprodukte umgesetzt.

Vergasung bei 500 - 1000 °C: Hierbei wird der verbleibende Biomassekoks unter einem zugeführten sauerstoffhaltigen Vergasungsmittel (z.B.: Luft, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid) zersetzt. Ebenso finden weitere Reaktionen mit den flüssigen und gasförmigen Pyrolyseprodukten statt.

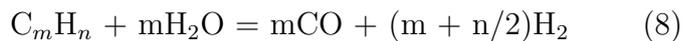
Betrachtet man nun diesen Vergasungsschritt, so sind dabei die relevanten Reaktionen mit ihren entsprechenden Reaktionsenthalpien (ΔH) in einem Vergaserreaktor folgende: die vollständige Kohlenstoffoxidation Gl. (1), die partielle Kohlenstoffoxidation Gl. (2), die die heterogene Wassergas-Reaktion Gl. (3), die Boudouard-Reaktion Gl. (4), und die Methan-Reaktion Gl. (5)



Dabei sind die endothermen Reduktionsgleichungen Gl. (3) und Gl. (4) Temperatur- und Druckabhängig. Mit steigender Temperatur und fallendem Druck verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der Produktseite. Sie bilden auch den Hauptbestandteil an brennbaren Gasen. Bei der Methan-Reaktion Gl. (5) verhält es sich genau umgekehrt, deren Gleichgewicht wird bei höheren Drücken und fallenden Temperaturen auf die Produktseite verschoben.

Die aus den vorher genannten Gas-Feststoffreaktionen gebildeten Gase können weiter über die homogene Wassergas-Shiftreaktion Gl (6), die Methanisierungs-Reaktion Gl (7), sowie die Reformierung von Kohlenwasserstoffen Gl (8) umgesetzt werden.





Das Gleichgewicht der homogenen Wassergas-Shiftreaktion Gl (6) kann durch niedrigere Temperaturen auf die Produktseite verlagert werden, sie ist druckunabhängig.

Oxidation ab ca. 700 °C: Mit steigender Temperatur im Anschluss an dem Vergasungsprozess werden unter Luftüberschuss die verbleibenden Pyrolyse-Vergasungsprodukte unter Freisetzung von Wärme aufoxidiert. Als Reaktionsprodukte verbleiben dann idealer Weise nur mehr CO₂, H₂O, sowie Asche. [25]

Hierbei laufen folgende wesentliche exotherme Reaktionen ab:



Neben dem im einleitenden Kapitel 1 erwähnten Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergaser werden nun im Folgenden weitere Vergasertechnologien vorgestellt.

3.3 Vergasungstechnik

Ziel der Vergasung aus prozesstechnischer Sicht ist es einen möglichst großen Gasgehalt für die Energiegewinnung zur Wärmeerzeugung, oder für weitere Synthesen, wie zum Beispiel für die Herstellung von Synthetic Natural Gas, Fischer Tropsch Diesel, Methanol, oder Wasserstoff zu erreichen. Da die Vergasungsreaktionen überwiegend endotherm sind, muss dem Vergasungsprozess Wärme zur Verfügung gestellt werden. Mit einer autothermen Wärmebereitstellung, das bedeutet die Wärme entsteht für die Vergasung durch Teilverbrennung der Biomasse im gleichen Reaktorraum, erhält man mit Luft als Vergasungsmittel ein Gas mit niedrigem Heizwert, hohem Stickstoff- und geringen Wasserstoffgehalt. Ein stickstofffreies Gas kann mit einer Mischung aus Sauerstoff und Wasserdampf als Vergasungsmittel erzielt werden. Wird die Wärme indirekt über Wärmetauscher oder über einem zirkulierenden Wärmeträger dem Brennstoff zugeführt, so spricht man von der allothermen Wärmebereitstellung. Anlagen welche nach dieser Betriebsweise und mit Wasserdampf oder CO_2 als Vergasermittel arbeiten sind bereits realisiert worden. [25]

Eine Übersicht der Reaktorbetriebsführungen, der eingesetzten Vergasungsmittel und den Produktgaseigenschaften gibt Abb. 3.2 (H_u = unterer Heizwert des Produktgases).

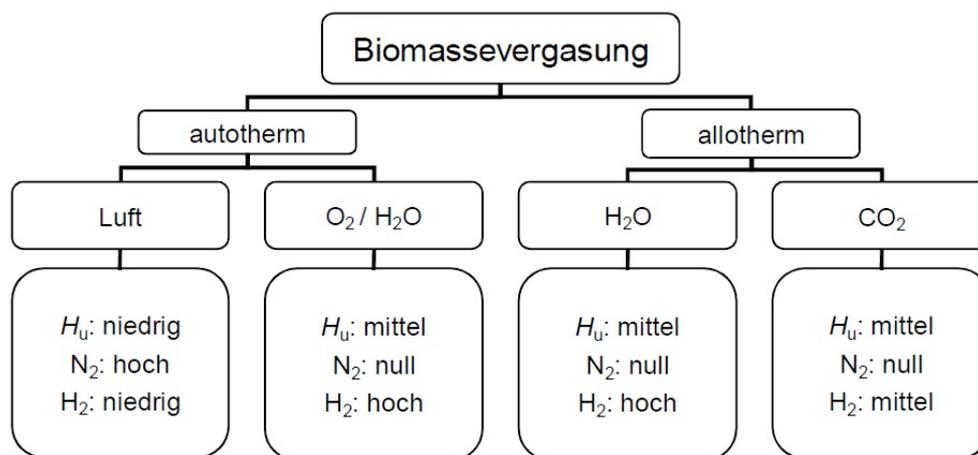


Abbildung 3.2: Übersicht der Betriebsweisen und Vergasungsmittel [25]

Die wichtigsten zu generierbaren Produktgase bei der Vergasung des Biomasse siehe Abb. 3.3.

Ausgangsmaterial	Vergasungsmittel	Produktgas
Kohlenstoff (C)	Sauerstoff ($\frac{1}{2} \text{O}_2$)	CO
Kohlenstoff (C)	Wasserdampf (H_2O)	CO + H_2
Kohlenstoff (C)	Kohlenstoffdioxid (CO_2)	2 CO
Kohlenstoff (C)	Wasserstoff (2H_2)	CH_4
Kohlenstoff (C)	Luft (21 % O_2 , 79 % N_2)	CO + N_2

Abbildung 3.3: Vergasungsmittel und entsprechende Produktgase [25]

Eine weitere Einteilung erfolgt anhand der Fluidodynamik des Brennstoffes bzw. Bettmaterials bei Wirbelschichten im Vergaserreaktor. Dabei bilden der Festbett-, der Wirbelschicht- und der Flugstromreaktor die Grundtypen, wie in Abb. 3.4 ersichtlich.

Beim **Festbettvergaser** bewegen sich die Brennstoffpartikel aufgrund ihrer Größe und, oder geringer Vergasungsmittelanströmgeschwindigkeiten nicht (nur durch den mechanischen Rost).

Werden die Partikel im Reaktor bei höheren Geschwindigkeiten bewegt, so spricht man vom **Wirbelschichtvergaser**. Hierbei wird der Brennstoff in ein Bettmaterial definierter Körnung (z.B.: Quarz oder Olivin) eingeleitet und mit dem Vergasermedium vermischt.

Im **Flugstromvergaser** wird der Einsatzstoff in staubfeinen Zustand über einen Brenner dem Vergaserreaktor zugeführt.

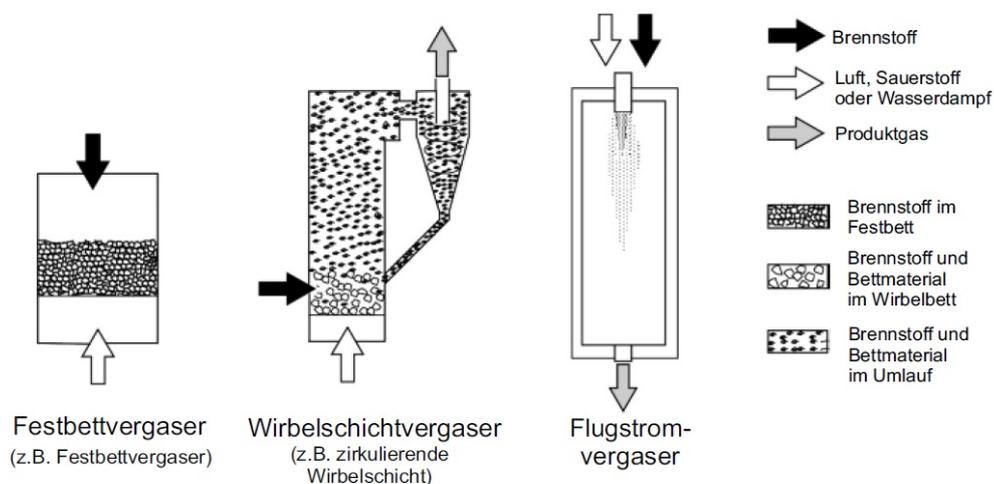


Abbildung 3.4: Grundtypen der Vergasertechnologie [25]

3.3.1 Festbettvergaser

Gegenstromvergaser

Beim Gegenstromvergaser werden das Vergasungsmittel vom Boden des Reaktors und der Brennstoff von oben zugeführt. Durch die gegenseitige Bewegungsrichtung bilden sich von einander separierte Reaktionszonen (Abb. 3.5) im schachtförmigen Reaktorraum aus. Der Brennstoff wandert dabei über die Trocknungs-, Pyrolyse-, Reduktions- und Oxidationszone hinab. In der Oxidationszone wird die für die endotherme Reaktionen benötigte Wärme erzeugt. Das erhaltene Produktgas verlässt den Reaktor mit relativ geringen Temperaturen (100 - 200 °C), sowie mit einem geringen Gehalt an Aschepartikel, jedoch mit hohem Teergehalt. Daher müssen für weitere Produktgasnutzung Gasreinigungssysteme nachgeschaltet werden. Dieser Vergasertyp ist für bis zu 10 MW Brennstoffwärmeleistung geeignet.

Gleichstromvergaser

Hierbei bewegt sich das Vergasungsmedium mit dem Brennstoff in gleicher Richtung. Durch die Positionierung der Lufteinlässe in der Mitte des Reaktors, wo sich die Oxidationszone bildet, können die Teergehalte gegenüber dem Gegenstromvergaser deutlich reduziert werden. In der somit darunterliegenden Reduktionszone können dadurch dort die Teere zersetzt werden. Siehe Abb. 3.5. Ein weiterer Nachteil ist der erhöhte Kohlenstoffgehalt in der anfallenden Asche. Gleichstromvergaser sind momentan für < 2 MW Brennstoffwärmeleistung geeignet.

Doppelfeuervergaser

Dieses Prinzip arbeitet mit einer zweistufigen Vergasungsmittelzufuhr. Der Vorteil liegt darin, dass bei der zusätzlichen Zufuhr eine Reduktion des Kohlenstoffanteiles in der Asche am Ende des Reaktors erfolgen kann. Siehe Abb. 3.5. Jedoch ist dieser Typ noch zu keiner kommerziellen Anwendung gelangt.

Mehrstufenvergaser

Grundgedanke ist hier die räumliche Trennung der einzelnen Phasen Trocknung, Pyrolyse, Vergasung und Oxidation. Siehe Abb. 3.5. Der Vorteil darin ist, dass man die einzelnen Schritte besser kontrollieren kann und somit eine gute Produktgasqualität erhält. Jedoch ist dabei ein höherer apparatetechnischer Aufwand erforderlich. Im Vergleich mit den anderen beschriebenen Festbettvergäsern scheint dies die vielversprechendste Technologie für die Zukunft zu sein. [25], [13]

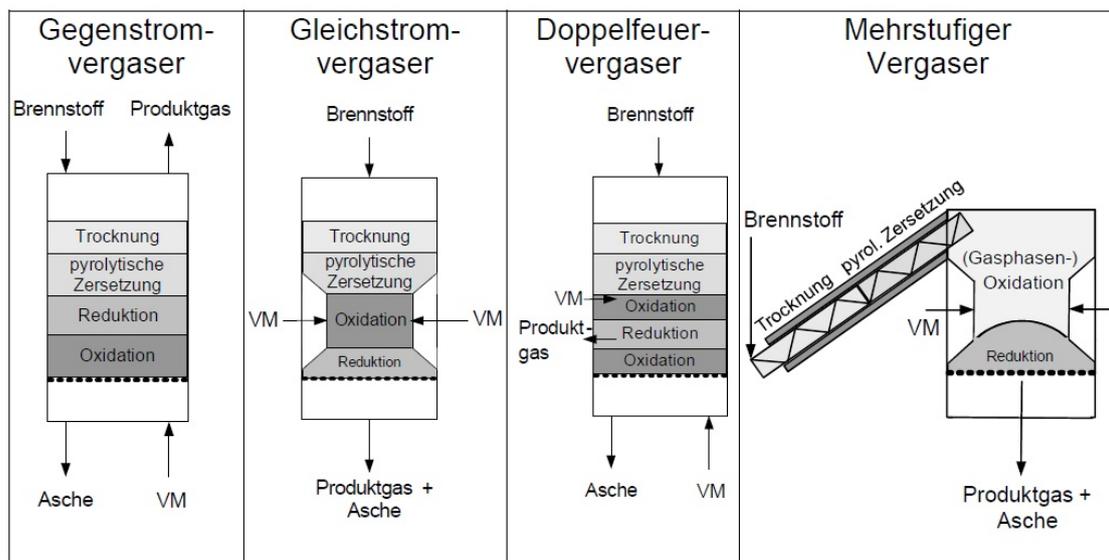


Abbildung 3.5: Bauformen Festbettvergaser [25]

3.3.2 Wirbelschichtvergaser

Wirbelschichtvergaser arbeiten im mittleren (5 MW - 50 MW) bis zum großen Brennstoffwärmeeleistungsbereich (> 50 MW). Im Gegensatz zu den Festbettreaktoren treten keine getrennten Reaktionszonen auf, sondern es herrscht ein nahezu idealer Vermischungszustand bei konstanter Temperatur im Reaktionsraum. Das dabei eingesetzte Bettmaterial dient in erster Linie für eine gute Fluidisierung und Durchmischung, sowie als Wärmeträger (Quarz) und, oder als Katalysator (Calciumoxid, Olivin, Dolomit) für die Aufspaltung von Teeren.

Drei Bauformen lassen sich hierbei charakterisieren und sind in Abb. 3.6 gezeigt.

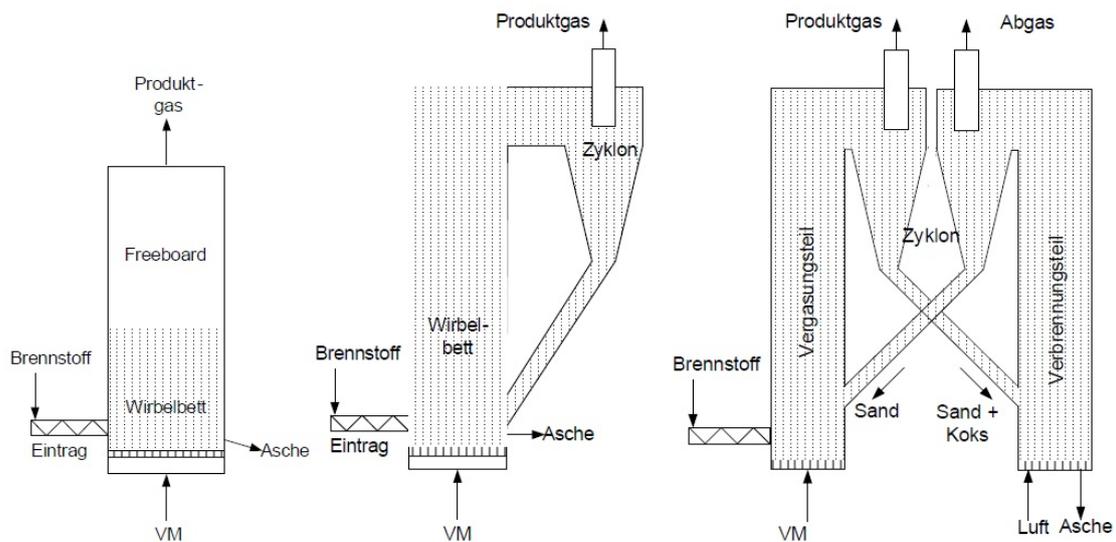


Abbildung 3.6: Bauformen von Wirbelschichtvergaser [25]

Stationäre Wirbelschicht

Diese Ausführungsvariante stellt die älteste Form einer Wirbelschichttechnik dar und geht auf Fritz Winkler im Jahr 1924 für die industrielle Kohlevergasung zurück. Die Gasgeschwindigkeit ($1 - 2 \text{ m/s}$) ist gerade so hoch, dass Bettmaterial und Brennstoff in einem Schwebestand gehalten werden. Im Bereich der Biomassevergasung werden mittlere Teergehalte zwischen denen eines Gegenstrom- und Gleichstromfestbettreaktors erzielt. Der niedrigere thermische Nutzungsgrad aufgrund der hohen Produktgasaustrittstemperaturen lässt sich durch Nachschaltung von Wärmeträgern (Vorwärmen des Vergasungsmittels) wieder steigern.

Zirkulierende Wirbelschicht

Da man hier mit einer höheren Geschwindigkeit ($5 - 10 \text{ m/s}$) fährt, als zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht nötig wäre, müssen die anfallende Feststofffraktionen im Produktgas in nachgeschalteten Zyklonen abgeschieden und rückgeführt werden. Die Wirbelschicht dehnt sich über die Höhe des Reaktors aus, dadurch kommt es im unteren Bereich zu einer dichteren Zone als im oberen. Leistungen von weit über 100 MW sind mit diesem Anlagentypus realisierbar.

Zweibett-Wirbelschicht

Der Grund für die Entwicklung dieser neuen Technologie war, dass man mit Luft als Vergasungsmittel bei der zirkulierenden Wirbelschicht lediglich ein stickstoffreiches (45 - 55%) Produktgas mit nur 4 - 6 MJ/Nm³ Heizwert generieren konnte. Im Gegensatz dazu könnte zwar mit reinem Sauerstoff der Heizwert auf bis zu 12 MJ/Nm³ gesteigert werden, jedoch unter hohen Sauerstofferzeugungskosten. Eine weitere Möglichkeit wäre die benötigte Wärme über Wärmetauscher in den Reaktor ein zu bringen, doch dies ist wiederum durch Materialprobleme im Bezug auf das hohe Temperaturniveau kaum möglich.

Die Lösung stellt das Konzept der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung dar, bei welcher weder Sauerstoff erzeugt werden muss, noch ernste Materialprobleme auftauchen. In Abb. 3.7 ist das Funktionsprinzip der seit 1995 an der Technischen Universität Wien in Betrieb stehende 100 kW Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergaser Anlage wiedergegeben. Hierbei werden der Vergasungs- und Verbrennungsprozess von einander räumlich auf zwei Wirbelschichten getrennt. Die Wärme für die allotherme Vergasung der Biomasse mit Wasserdampf wird über das zirkulierende Bettmaterial vom Verbrennungsreaktor zugeführt. Durch diese Betriebsführung werden Produkt- und Abgasstrom voneinander getrennt, so dass ein hochwertiges Produktgas zur Verfügung steht. Die bei der Vergasung und Verbrennung stattfindenden chemischen Reaktionen wurden bereits in Kapitel 3.2 beschrieben. [25], [13], [22]

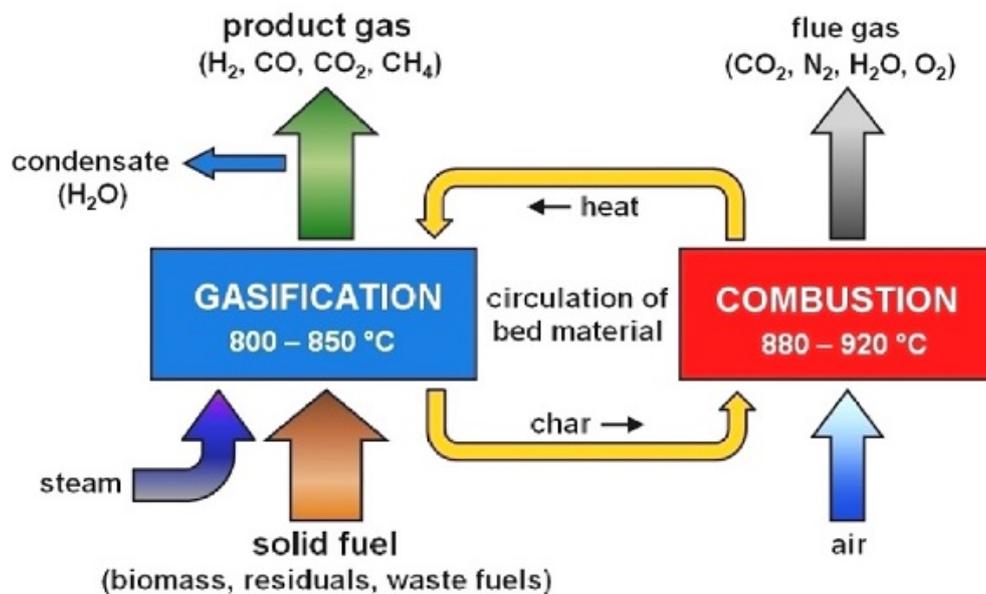


Abbildung 3.7: Funktionsprinzip der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung [24]

3.3.3 Flugstromvergaser

Zuletzt sei hier noch der Flugstromvergaser erwähnt, welcher mit sehr hohen Temperaturen ($> 1200\text{ °C}$) arbeitet. Dabei wird der Brennstoff als Staub, oder in Verbindung mit Pyrolyseöl und Koks in den Brenner mit dem Vergasungsmedium in Gleichstrom eingebracht. Die Brennstoffpartikel vergasen in wenigen Sekunden, womit hohe Vergaserleistungen erreichbar sind. Durch die hohe Betriebstemperatur kann die Asche in flüssigen Zustand aufgrund der niedrigen Ascheschmelztemperaturen am Boden des Reaktors abgezogen werden. Das Produktgas enthält sehr geringe Teer- und geringe Methangehalte und ist somit z.B. gut für die Fischer-Tropsch-Synthese geeignet. Dieser Typ ist für Biomassen im Demonstrationsstadium, ein Anwendungsbeispiel ist in der Vergasung von Schwarzlauge aus der Papierproduktion gegeben. [25], [13]

3.4 Asche biogener Festbrennstoffe

Die bei der Biomassevergasung anfallende Asche bei einer Zweibett-Wirbelschicht- Dampfvergasung hat wesentlichen Einfluss auf die Betriebseigenschaften der dafür eingesetzten Anlage. Im Folgenden werden die relevanten Aspekte zur Asche dargelegt.

3.4.1 Aschebildungsprozess

Die wichtigsten aschebildenden Elemente in Biomassebrennstoffen sind nach den Normen für biogene Festbrennstoffe [6] und [7] unterteilt in den Hauptbestandteilen aus K, Na, Ca, Mg, P, Si, Al, Fe und Ti, sowie in den Spurenelementen aus As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V und Zn.

Während der Vergasung und Verbrennung treten unterschiedlichste physio-chemische Umwandlungsprozesse der organischen und anorganischen Materie des biogenen Brennstoffes statt. Dabei interagieren die festen, flüssigen und gasförmigen Phasen der in der Biomasse enthaltenen Komponenten (siehe Kapitel 3.1.2 Tab. 3.1) miteinander in einem komplexen Multikomponentensystem. Tab. 3.3 gibt einen Überblick über die wichtigsten Prozesse, sowie Abb. 3.8 visualisiert den Aschebildungsprozess.

Tabelle 3.3: Umwandlungsprozesse nach [30]

Temperaturbereiche	Prozesse
200 °C – 850 °C	Zersetzung der organischen Materie
ca. 500 °C	Fragmentierung bzw. Zerfall von Aschepartikeln
700 °C – 900 °C (1) 900 °C – 1100 °C (2) 1100 °C – 1300 °C (3)	Agglomeration oder vereinzelt Aufschwellen der Aschepartikel: beginnend (1), maßgeblich (2), erheblich (3)
ca. 700 °C (1) 900 °C – 1100 °C (2) 1100 °C – 1500 °C (3)	Schmelzen der Aschepartikel, bzw. mineralischen Phasen bei unterschiedlichen Schmelzpunkten: beginnend (1), maßgeblich (2), vollkommen (3)
500 °C – 1500 °C	Bildung neuer kristalliner Phasen
700 °C – 1500 °C	Aufschmelzen und Glasbildung

Bei 200 °C - 850 °C zersetzt sich die organische Materie (Zellulose, Hemizellulose, Lignin) und die freigesetzten, in ihr gebundenen Komponenten (z.B.: Al, C, Cd, CH₄, C₂H₂, C₂H₆, CO, CO₂, Ca, Fe, H₂, H₂O, K, Mg, Mn, N₂, NO_x, Na, O₂, P, Pb, S, SO_x, Si, Ti, Zn), stehen für weitere Reaktionen zur Verfügung (Abb. 3.8 Devolatilisation -> Vaporisation).

Diese Komponenten können in weiterer Folge untereinander z.B. $K + Cl = KCl$ und/oder mit anderer anorganischer Materie (Asche, Bettmaterial) reagieren, sowie eigene wenig stabile anorganische Phasen (Carbonate, Chloride, Sulfate, Nitrate, Oxidhydrate) bilden.

Weiters verlassen flüchtige Bestandteile das Reaktionssystem am Biomassepartikel als Gasphase und reagieren mit anderen Partikeln im Reaktorraum weiter. Für die meisten Biomassen ist Kalium das dominante Alkalimetall, welches bei den Verbrennungstemperaturen durch Verdampfung frei wird und am reaktivsten im Aschebildungsprozess teilnimmt.

Die wenig stabilen anorganischen Phasen werden bei steigenden Temperaturen zu beständigeren Silikaten, Phosphaten und Oxiden gewandelt. Erst ab ca. 700 °C beginnen die ersten temperaturbeständigen Mineralien zu schmelzen. Gleichzeitig kommt es dadurch zur Agglomeratbildung von Aschepartikeln (Abb. 3.8 fusion, chain agglomerat formation).

Beim Abkühlen der sich kristallisierenden Ascheschmelze entsteht Glas begleitet von etwas Salzkondensation, Hydroxylierung, Hydratation und Karbonisation. Nach dem Abschluss aller Reaktionen können sich weiters bei der Lagerung der Asche durch Feuchte und CO₂ aus der Luft, neue stabile Phasen bilden. [30]

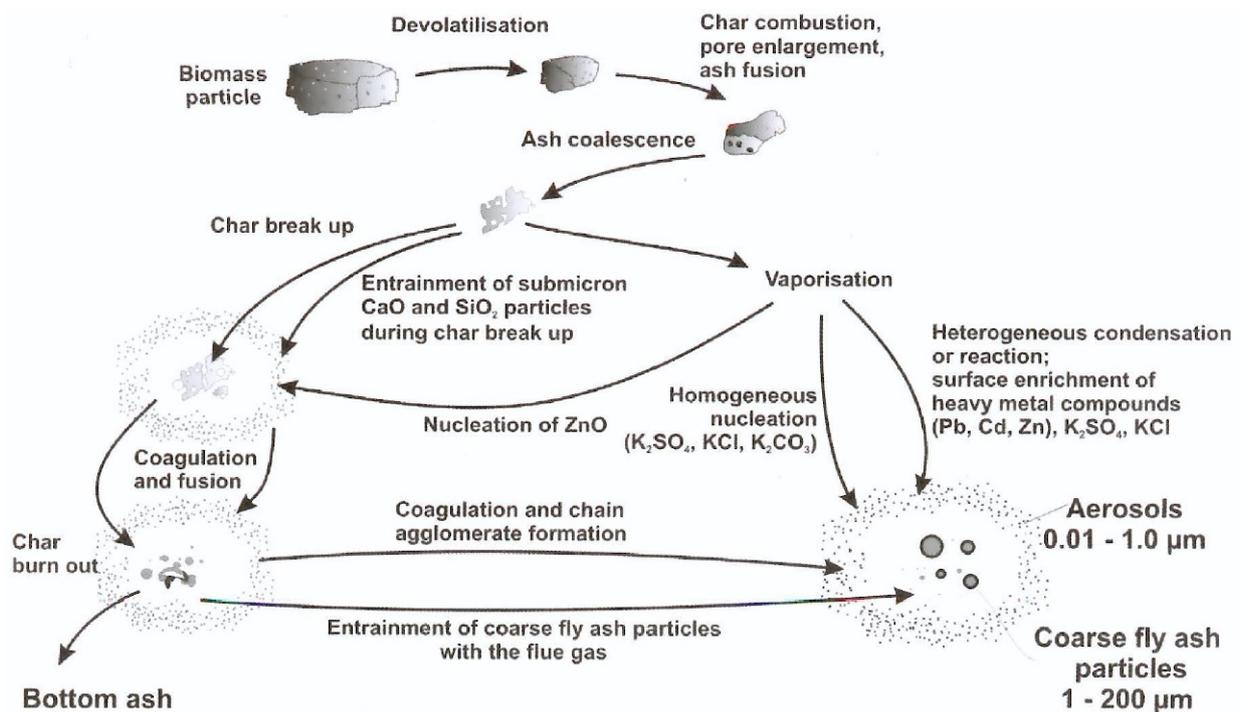


Abbildung 3.8: Aschebildungsprozess [18]

Zusammenhängend mit dem Aschebildungsprozess fallen in einer Wirbelschicht-Anlage unterschiedliche Aschefractionen an, welche sich weiter in ihren physio-chemischen Eigenschaften unterscheiden:

-Bettasche: Diese fällt in der primären Verbrennungskammer an und ist mit dem Bettmaterial vermischt (Abb. 3.8 Bottom ash).

-Zyklon-Flugasche: Feine, zum größten Teil anorganische Aschepartikel, welche mit dem Rauchgas mitgetragen werden und sich in den nachgeschalteten Teilen (sekundäre Brennkammer, Boiler, Multizyklonen) ablagern (Abb. 3.8 Coarse fly ash).

-Filter-Flugasche: Lagert sich in den nachgeschalteten Filtern an und besteht aus Aerosolen (Abb. 3.8 Aerosols). [29]

Zusammengefasst verbleibt als Asche nun ein fester komplexer anorganischer, teilweise organischer Reaktionsrest mit heterogener Zusammensetzung, Größe und Morphologie bestehend aus:

-anorganischer Materie aus amorphen und semi -, kristallinen mineralischen Bestandteilen

- organischer Materie aus unverbrannter Kohle und organischen Mineralien
- sowie geringen flüssigen/gasförmigen Einschlüssen. [30]

3.4.2 Ascheschmelzmechanismus

Es können zwei grundlegende Mechanismen des Schmelzvorganges unterschieden werden:

-Auflösendes Schmelzen (Melting-dissolution), hier bilden sich zuerst aktive Niedrigtemperaturschmelzen mit geringer Viskosität, welche rasch die restlichen höher schmelzenden Mineralien, oder Phasen im System auflösen.

-Erweichendes Schmelzen (Softening-melting), wird beschrieben als verlängerte Erweichung mit anschließendem Schmelzen fester Phasen und der Bildung von wenig aktiven Hochtemperatur Schmelzen mit hoher Viskosität, welche die Auflösung der restlichen höher schmelzenden Bestandteile im System verzögern.

Generell beschreibt das erweichende Schmelzen mehr das Verhalten von Kohleaschen und das auflösende Schmelzen jenes von Biomasseaschen. Der wesentliche Grund für die rasche Auflösung mit steigender Temperatur kann im Vorhandensein von relativ niedrigschmelzenden Komponenten ($< 1200^{\circ}\text{C}$) wie z.B. K-, Na-Nitrate und -Hydroxide; K-Na-Silikat-Eutektika; K-, Na-, Fe-Chloride; K-, Na-Carbonate; K-, Na-, Mg-Sulfate, sowie aus Hochschmelzenden ($> 1200^{\circ}\text{C}$) wie Illit, Kaolinit und Silizium-Mineralien bestehen. [31]

Vergleicht man Ascheproben mit ähnlicher Zusammensetzung aus niedrig- und hochschmelzenden Komponenten, so kann die Größe und Morphologie der Komponenten, der Zusammenhang der Mineralien in Form als Partikel, oder Agglomeraten ein anderes Schmelzverhalten hervorrufen, als die Vergleichsprobe. Weitere Einflussfaktoren auf den Schmelzmechanismus haben Verunreinigungen in den Aschen, die Probenherstellung, sowie die Aufheizrate und Atmosphäre bei der Veraschung. [33]

3.4.3 Aschebedingte Problemfelder in der Biomasseverwertung

Bei Wirbelschicht-Anlagen zur thermo-chemischen Verwertung von biogenen Brennstoffen kommt es zu einigen Problemfeldern, welche unmittelbar mit der anfallenden Asche in Zusammenhang stehen. Diese müssen bereits bei der Auslegung und Konstruktion, sowie während des Betriebes berücksichtigt, sowie kontrolliert werden. Generell ist auch hier wieder der Umfang der möglichen Probleme abhängig von der Art der eingesetzten Biomasse und der verwendeten Technologie.

Allgemein tauchen folgende relevante kritische Bereiche auf:

- Bildung von geschmolzenen, bzw. teilweise geschmolzenen Ascheagglomeraten und Schlacken bei hohen Temperaturen
- Bildung von Ascheablagerungen bei niedrigeren Gastemperaturen an den Wärmetauscherflächen im Kessel
- Agglomeration des Bettmaterials
- Bildung und Emission von Feinstaub (submicrone Aerosole)
- Chlorkorrosion durch Ascheablagerungen an den Kesselbauteilen
- Verwertung und Entsorgung der anfallenden Asche [29]

3.4.4 Ascheschmelzverhalten in Wirbelschichtanlagen

Im Folgenden werden nun die Phänomene im Zusammenhang mit niedrigen Ascheschmelztemperaturen bei Wirbelschichtanlagen erörtert. Wesentlicher Unterschied ist die relativ niedrigere Betriebstemperatur beim Wirbelschichtreaktor im Vergleich zum Festbettreaktor ($< 900 \text{ }^\circ\text{C}$), sowie die Interaktion zwischen Wirbelschichtbettmaterial und der Asche. Letztgenannte führt zur Agglomeration des Bettmaterials, eines der größten Probleme in Wirbelschichtanlagen. Die Agglomerate wachsen in der Folge und behindern damit die Fluidisierung der Wirbelschicht und führen bis hin zu einem möglichen Stillstand der Anlage mit einem erzwungenen Austausch des Bettmaterials.

Aufgrund der niedrig schmelzenden Aschekomponenten können sich bei holzgutartigen Biomassen Ascheschichten, sogenannten Coatings um die Bettmaterialpartikel durch teilweises Aufschmelzen der Schichten bilden. Die Ascheschichten wachsen durch unterschiedliche Vorgänge auf den Partikeln, wobei die Anlagerung von teils geschmolzenen Aschepartikeln die wahrscheinlichste Variante neben der Anlagerung fester Partikel, sowie einer Gas-Feststoffreaktion ist, wie in Abb. 3.9 veranschaulicht wird. Allen Varianten ist eines gemein, es bilden sich zwei Schichten, einer kompakten Innenschicht basierend auf dem ternären Phasensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, sowie einer äußeren porösen Schicht, welche eine ähnliche Zusammensetzung wie die Asche besitzt.

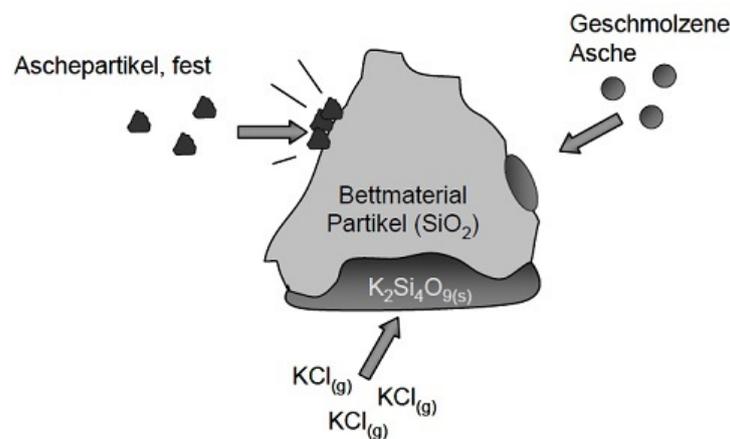


Abbildung 3.9: Anlagerungsvorgänge am Partikel [14]

Haben sich geschmolzene Partikel am Bettmaterial angelagert, so wächst die innere Schicht aufgrund von Umorientierung einzelner Komponenten durch Diffusionsprozesse zum Kern hin. Weiteres kommt es zu einer Anreicherung in den Rissen des Bettmaterialpartikels mit niedrigschmelzenden Alkalisilikaten $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Schmelzpunkt $< 800\text{ °C}$), welche dann die Reaktionen des Kaliums zum Kern hin beschleunigen. Die umgebende poröse Schicht wächst unterdies nach außen. Das letztendliche Zusammenbacken der Teilchen erfolgt durch die erhöhten Adhäsionskräfte durch teilgeschmolzene Bereiche an den Partikeloberflächen.

Bildet sich unabhängig vom Bettmaterial zwischen den Partikeln Ascheschmelze, so spricht man von einer schmelzinduzierten Agglomeration, bei der die Schmelze Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln bildet und sie aneinander bindet. Diese Art wird überwiegend bei halmgutartigen Biomassen beobachtet (siehe Abb. 3.10). [14]

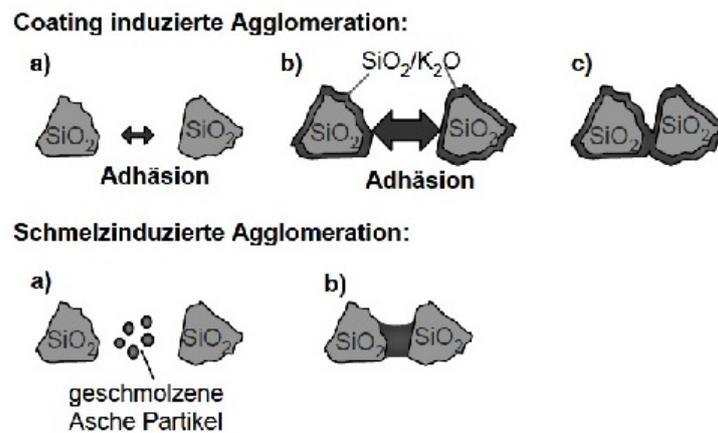


Abbildung 3.10: Agglomerationsarten [14]

3.4.5 Ascheschmelzversuch

Die zuvor beschriebenen Probleme und Phänomene beruhen auf den niedrigen Aschemelztemperaturen bestimmter Komponenten in Biomasseaschen. Um nun das Ascheschmelzverhalten zu charakterisieren und definierte Schmelztemperaturen den eingesetzten biogenen Festbrennstoffen zuordnen zu können, griff man auf das bereits seit Jahrzehnten bewährte genormte Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche mit einem Erhitzungsmikroskop nach DIN 51730 für Steinkohle, Braunkohle, Lignit und Koks in oxidierender Atmosphäre zurück. Basierend auf dieser Norm wurde die Vornorm CEN/TS 15370-1 für feste Biobrennstoffe im Jahr 2006 publiziert und ist nach wie vor lediglich eine Vornorm. [5], [10]

Das Grundprinzip des Ascheschmelzversuches ist die Beobachtung einer Ascheprobe unter konstanter Aufheizrate in einer definierten Atmosphäre. Dabei wird die Ascheprobe auf einem keramischen Objektträger platziert und auf einem Probenhalter mit integriertem Thermoelement in einem Rohrofen geschoben. Während des Aufheizvorganges mit 50 °C/min bis 450 °C und anschließend 10 °C/min bis zum Ende des Heizprogrammes bei 1500 °C werden alle 10 °C, oder bei einer Formänderung des Probenkörpers ein Schattenbild der Probe über ein optisches System erfasst. Anhand definierter geometrischer Änderungen während des Schmelzvorganges der Probe werden die charakteristischen Temperaturen bestimmt. Abb. 3.11 zeigt den schematischen Aufbau des Prüfverfahrens.

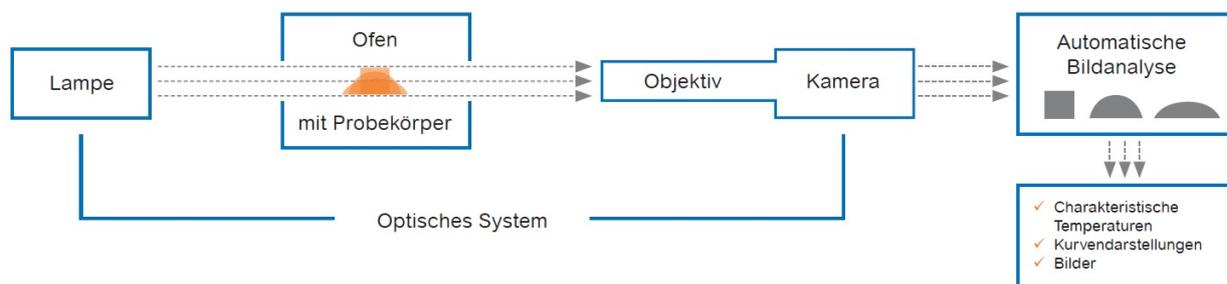


Abbildung 3.11: Funktionsschema Ascheschmelzversuch [23]

Desweiteren können von jeder Probe Schmelzkurven aufgenommen werden. Diese geben den Verlauf der Änderung der Fläche des Schattenbildes der Probe über die Temperatur wieder. Aus ihnen wird etwaiges Schrumpfen, oder Blähen der Ascheprobe ersichtlich und sie können für Vergleichszwecke herangezogen werden. [23]

Die beim Ascheschmelzversuch zu bestimmenden charakteristischen Temperaturen sind nach CEN/TS 15370-1 folgende:

-Erweichungstemperatur: Jene Temperatur, bei der erste Anzeichen einer Abrundung von Kanten des Probekörpers infolge Schmelzens auftreten. Da der Schmelzversuch über eine Software ausgewertet wird, wird diese Temperatur bei einer Änderung des Formfaktors um 15% festgelegt. Zur Bestimmung des Formfaktors (F) wird der Umfang eines Halbkreises (b) ermittelt, welcher denselben Flächeninhalt (A') wie jener Schatten (A) des Probekörpers hat. Dieser ideale Umfang wird dann mit dem gemessenen Umfang (a) des Probekörpers im Verhältnis $F=a/b$ gesetzt.

-Halbkugeltemperatur: Bei ihr ist die Form der Probe annähernd halbkugelförmig, daher ist ihre Höhe gleich der Hälfte des Durchmessers der Grundfläche.

-Fließtemperatur: Die Ascheschmelze hat sich so weit ausgebreitet, sodass ihre Höhe nun gleich der Hälfte der Höhe bei der Halbkugeltemperatur beträgt.

Abb. 3.12 gibt nochmals einen Überblick zu den charakteristischen Temperaturen. Bei der Schrumpfung bzw. dem Sintern (2) tritt bis zum Erweichen (3) nur eine Volumensänderung der Probe auf.

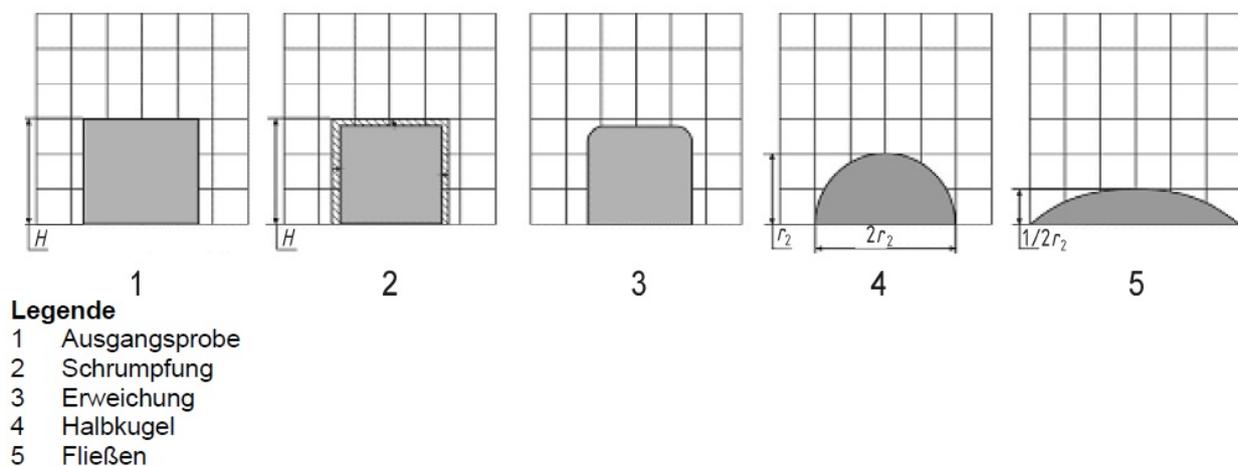


Abbildung 3.12: Charakteristische Temperaturen nach CEN/TS 15370-1 [5]

Vergleicht man dazu die Norm für fossile Brennstoffe so ist keine **Kugeltemperatur** (Höhe gleich Durchmesser) mehr definiert und die Fließtemperatur mit der Hälfte anstatt einem Drittel der Probenhöhe bei der Halbkugeltemperatur gesetzt. Letztes wurde aufgrund der häufig auftretenden Blasenbildungseffekte bei biogenen Festbrennstoff-Ascheproben festgelegt und führt daher zu höher bestimmten Fließtemperaturen.

Ein wesentlicher Unterschied zur DIN 51730 besteht jedoch in der Ascheherstellung.

Die Asche für DIN 51730 wird nach der Norm für die Bestimmung des Aschegehaltes von mineralischen Festbrennstoffen nach DIN 51719 erzeugt. Hierbei wird die Ausgangsprobe innerhalb von 60 min auf 500 °C bei einer konstanten Aufheizrate aufgeheizt, anschließend weiter auf 815 °C (± 10 °C) erhitzt und dann bei dieser Temperatur mindestens 60 min gehalten. Dabei ist der Zeitraum, wo das Aufheizen von 500 °C auf 815 °C erfolgt, nicht deklariert.

Im Gegensatz dazu wird bei biogenen Festbrennstoffen die Asche nach EN 14775 für die Bestimmung des Aschegehaltes für den Schmelzversuch nach CEN/TS 15370-1 hergestellt. Dabei wird zuerst auf 250 °C über einer Dauer von 30 - 50 min bei konstanter Aufheizrate die Probe aufgeheizt und danach 60 min auf dieser Temperatur gehalten. Dann weiter über einer Dauer von 30 min auf 550 °C (± 10 °C) erhitzt und anschließend mindestens 120 min gehalten. Diese geänderte Zeit-Temperaturführung ist für Biomassebrennstoffe an den Prozess der thermo-chemischen Umwandlung angepasst.

Als gültiges Messergebnis muss für jede Probe mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt und die daraus resultierenden Mittelwerte auf 10 K gerundet werden. [2], [9]

Da für die Präparation der Asche ein Labormuffelofen vorgeschrieben ist, können die erhaltenen charakteristischen Temperaturen bei praktischen Anwendungen, vor allem im Bereich der Wirbelschicht nur unzureichend die dortigen Verhältnisse wiedergeben. Es werden nämlich der Einfluss des Bettmaterials, sowie die Fraktionierung der Asche außer Acht gelassen. Dadurch kann die ermittelte Erweichungstemperatur abhängig vom Brennstoff höher als die tatsächliche Agglomerationstemperatur sein. [14]

3.4.6 Einflüsse auf die charakteristischen Temperaturen

Abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Asche können über die große Bandbreite an festen Biomassebrennstoffen jeweils unterschiedliche charakteristische Temperaturen festgestellt werden. Dabei gibt Abb.3.13 die Einflüsse der wesentlichen aschebildenden Komponenten auf die Erweichungstemperatur wieder. Hierbei wurden die Daten von 55 verschiedenen Biomasseproben in Hinblick ihrer Zusammensetzung und ihrem Schmelzverhalten analysiert und in drei Gruppen anhand ihrer Mittelwerte (916 °C, 1200 °C und 1421 °C) dieser Daten eingeteilt. Hierbei üben anteilsmäßig die Elemente Calcium, Kalium und Silizium am meisten Einfluss auf das Erweichen der Asche aus. Mit steigendem Calciumanteil werden auch die charakteristischen Temperaturen höher. Gegenteiligen Effekt bewirken Kalium und Silizium. [31]

Bei den Elementen mit relativ geringerem Anteil wie Phosphor und Schwefel ist ein ähnlicher Verlauf wie bei Kalium festzustellen, welche mit niedrigeren Anteilen zu höheren Erweichungstemperaturen führen. Ein Mehr an Aluminium führt zu höheren Temperaturen. Bei den restlichen Elementen ist kein eindeutiger Trend ablesbar.

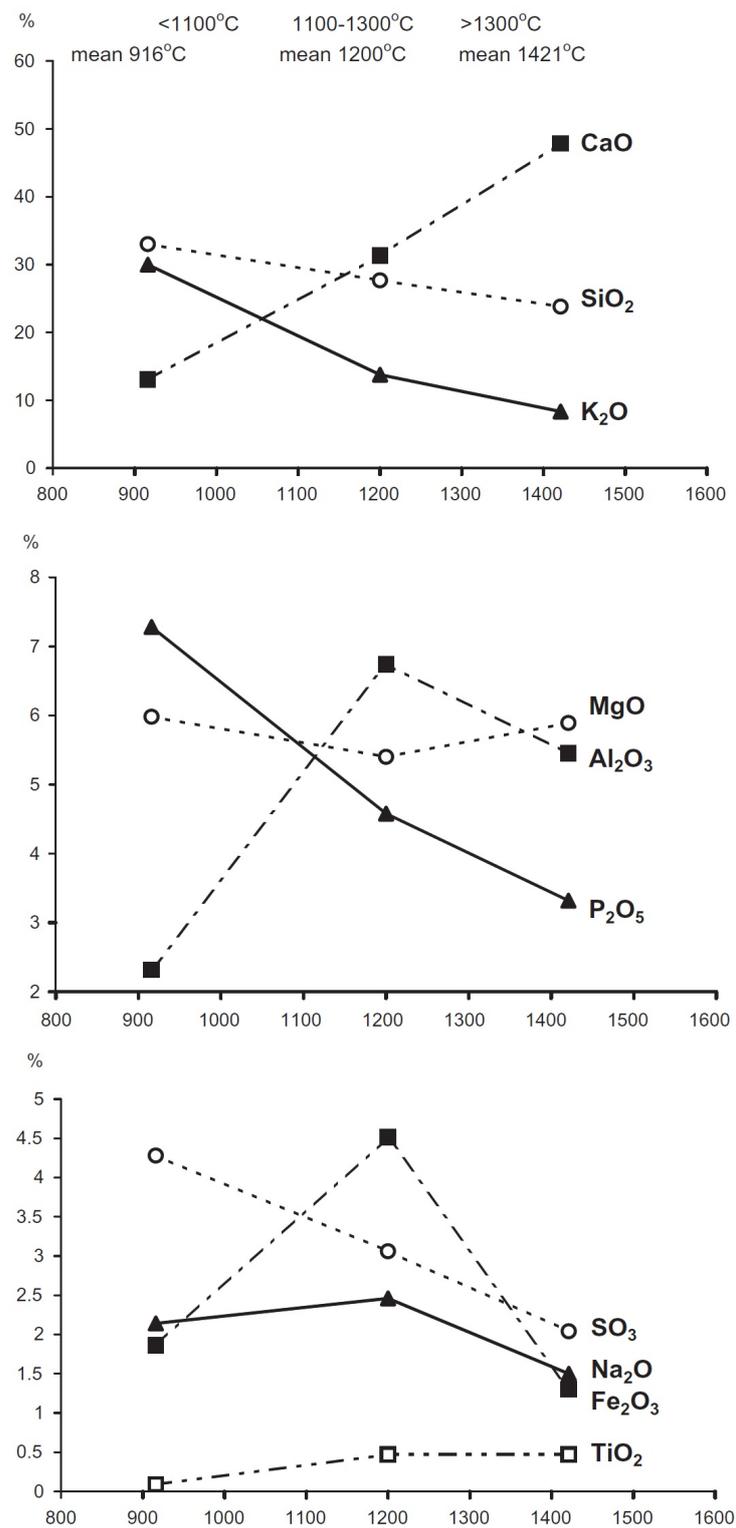


Abbildung 3.13: Einfluss der wesentlichen aschebildenden Komponenten auf die Erweichungstemperatur [31]

Eine weitere Möglichkeit, die Auswirkungen der Komponenten auf das Schmelzverhalten zu veranschaulichen, ist die Darstellung der aschebildenden Hauptkomponenten in einem Dreiecksdiagramm. Abb. 3.14 links zeigt einige Vertreter von Biomassen und Kohlen im System der Hauptkomponenten $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ergänzt mit weiteren 9 Nebenkomponten. Hierbei sind Buchenholz (BC), Zwetschenkerne (PP), Wallnusschalen (WS), Sonnenblumenkernschalen (SS), marine Makroalgen (MM), Maiskolben (CC). Rutenhirse (SG), Braunkohle (L), Torf (P), Glanzbraunkohle (S), Steinkohle (B) und Reishülsen (RH) dargestellt.

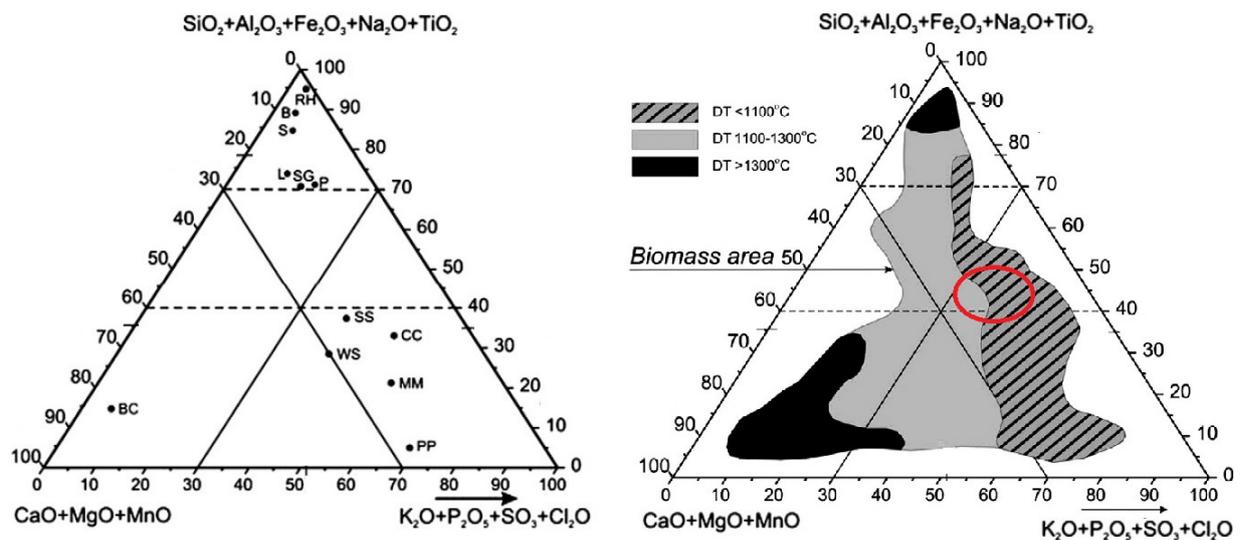


Abbildung 3.14: Dreiecksdiagramm der aschebildenden Komponenten nach [31]

Zum Vergleich sind rechts in Abb. 3.14 im gleichen System die drei vorher erwähnten Mittelwertbereiche der Erweichungstemperaturen (DT) eingezeichnet. Daraus lässt sich zeigen, dass hohe Erweichungstemperaturen ($\text{DT} > 1300^\circ\text{C}$) für holzartige Biomassen mit relativ hohem Calciumgehalt und für Biomassen mit sehr hohem Siliziumgehalt erreicht werden. Biomassen aus landwirtschaftlichen Nebenprodukten mit relativ hohen Kaliumgehalten haben hingegen niedrige Erweichungstemperaturen ($\text{DT} < 1100^\circ\text{C}$) entsprechend dem schraffierten Gebiet. Halmgutartige Biomassen sind ebenfalls in diesem an zu finden, gekennzeichnet mit einem roten Kreis. Das helle Gebiet umfasst Biomassen im mittleren Temperaturbereich ($\text{DT} = 1000 - 1300^\circ\text{C}$) für die Ascheerweichung.

3.4.7 Einsatz von Brennstoffadditiven

Für den praktischen Einsatz von Biomassen mit niedrigem Erweichungspunkt in Wirbelschichtanlagen wird daher der Einsatz von Additiven zu den Brennstoffen in Erwägung gezogen. Mit diesem versucht man die chemische Zusammensetzung des Einsatzstoffes, somit auch die der Asche zu ändern und infolge dessen das Ascheschmelzverhalten hin zu höheren Temperaturen zu verschieben. Dadurch können die unerwünschten Phänomene wie Betttagglomeration, Sintern, Schlackenbildung, Ablagerungen, Feinstaub und Korrosion reduziert werden.

Die Brennstoffadditive können entweder mit dem Brennstoff gleichzeitig in den Reaktorraum gebracht werden, oder zuvor bereits während des Brennstoffaufbereitungsprozesses eingebracht werden. In beiden Fällen können die Additive als trockenes Pulver oder als flüssige Wasserschlämme vorliegen.

Neben dem zu erzielenden positiven Effekt, ist jedoch mit einem erhöhten Aschegehalt bei der Anwendung von Zusätzen zu rechnen, welcher beim Betrieb einer Anlage in Hinblick auf die Entsorgungskosten zu berücksichtigen ist.

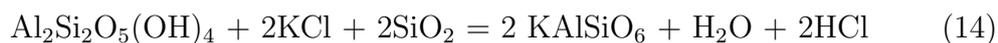
Die in Betracht gezogenen Additive lassen sich anhand ihrer chemischen Zusammensetzung in folgende Hauptgruppen basierend auf den Elementen Calcium, Phosphor, Schwefel, Aluminium und Aluminiumsilikate (Tonerden, Kaolin) unterscheiden. Dabei sind der Einsatz von auf Calcium und Aluminiumsilikat basierenden Brennstoffzusätzen am weitgehendsten erforscht und erprobt. Schwefel-Additive sind oft für die Reduktion von korrosiven Ablagerungen in großindustriellen Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen im Einsatz, Aluminium- und Phosphoradditive werden dagegen nur sehr selten verwendet. [18]

Calcium-Additive

Kalk (CaO), Calciumcarbonat (CaCO₃), sowie DollitTM und MagnesiummehlTM (Hauptbestandteile CaCO₃ und MgCO₃) sind einige erprobte calciumbasierte Zusätze zu den Brennstoffen, wobei CaCO₃ der meist benutzte ist. [18], [20] Durch die Bildung von Ca-Silikaten [21] und Ca-Anreicherung von kristallinen Phosphaten [17] zu höher schmelzenden Komponenten im Aschebildungsprozess liegt die positive Wirkung einer CaCO₃ Zugabe.

Aluminiumsilikat-Additive

Kaolin besteht hauptsächlich aus dem Tonmineral Kaolinit Al₂Si₂O₅(OH)₄. Die Erhöhung der Erweichungstemperatur nach einer Zugabe dieses Additivs liegt im Binden von flüchtigen gasförmigen Kaliumkomponenten. Das Kalium wird durch Adsorption an der Kaolinit Oberfläche und folgender Diffusion in die Aluminiumsilikat-Struktur mit anschließender Reaktion bei 700 - 800 °C zu kristallinen KAlSiO₄ (Kalsilit) und KAlSiO₆ (Leucit) gebunden. Diese Reaktionsprodukte nach Gl. (13) und (14) haben einen höheren Schmelzpunkt als reine K-Silikate.



Kaolinit kann auch mit KOH nach gleichem Schema wie mit KCl reagieren. [16]

Kapitel 4

Praktischer Teil

Um nun Erkenntnisse über bestimmte biogene Festbrennstoffe und ihrem Verhalten im Zusammenhang mit der in den theoretischen Kapiteln dieser Arbeit beschriebenen Asche-thematik zu erhalten wurden für den praktischen Versuchsteil bei acht verschiedenen Brenn-stoffen folgende Analysemethoden vorgenommen:

1. Chemische Elementaranalyse für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff nach EN 15104
2. Gesamtgehalt an Chlor und Schwefel des Brennstoffes nach EN 15289
3. Bestimmung des Wassergehaltes nach EN 14774–3
4. Bestimmung des Aschegehaltes nach EN 14775
5. Bestimmung der Aschebestandteile durch Röntgenfluoreszenzanalyse
6. Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens nach DIN 51719

Wobei die Analysen 1, 2 und 5 in Auftrag gegeben wurden.

4.1 Proben

Es wurden zwei Probengruppen von biogenen Festbrennstoffen untersucht, einerseits holzartige und andererseits günstigeren agrarischen Biomassen. Bei der ersten Probengruppe kamen Holzspäne (Probenbezeichnung H), sowie drei verschiedene Holzpellettsorten (HP1, HP2 und HP3), siehe Abb. 4.1, zum Einsatz. Die Probe der Holzspäne bestand aus überwiegend ca. 1 bis 10 mm langen Stücken. Die Abmessungen der Holzpellets waren alle in der gleichen Größenordnung von ca. 6 mm Durchmesser und ca. 5 - 30 mm Länge. Bei den Pellets HP1 sei noch Anzumerken, dass ca. 10% herstellungsbedingt eine dunkle Verfärbung an der äußeren Oberfläche aufwiesen.



Abbildung 4.1: Verwendete Proben Holzspäne (H) und Holzpellets (HP1, HP2 und HP3)

KAPITEL 4. PRAKTISCHER TEIL

Die zweite Probengruppe bildeten vier Biomassen aus der landwirtschaftlichen Produktion. Maiskolben (MK) und Maisstroh (MS) als Nebenprodukte der Maisernte. Beide Proben lagen zerkleinert in ca. 1 - 5 mm großen Partikel vor. Die Probe aus dem Presskuchenrückstand der Olivenölproduktion wird hier als Olivenbagasse (OB) bezeichnet und war in ca. 6 x 10 mm Pellets vorgelegt worden. Die vierte Probe Zuckerrohrbagasse (ZB) als faserigen Überrest der Zuckerfabrikation nach dem Auspressen des Zuckersaftes war in ca. 8 x 15 mm großen Stücken pelletiert (siehe Abb. 4.2).

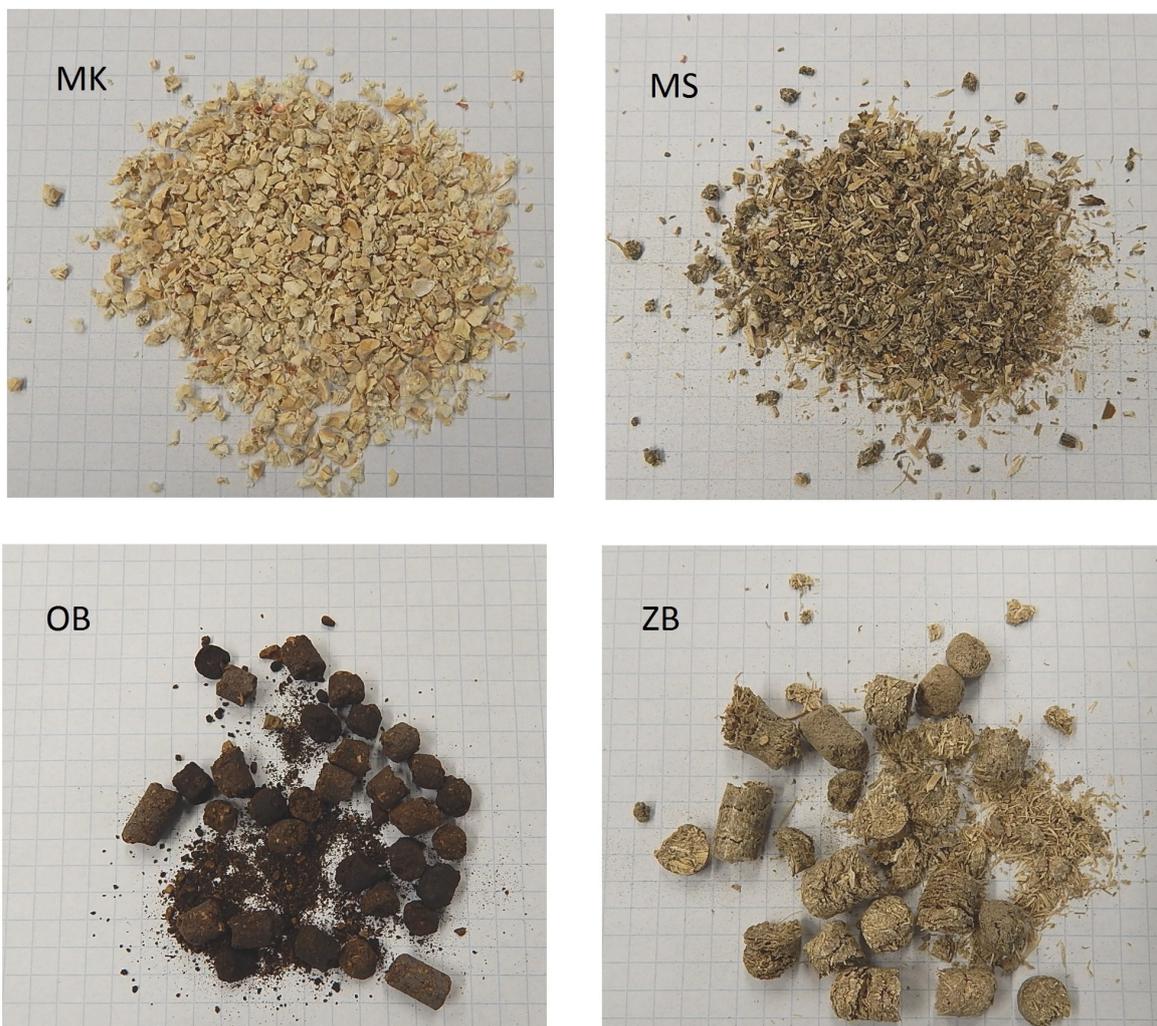


Abbildung 4.2: Verwendete Proben Maiskolben (MK), Maisstroh (MS), Olivenbagasse (OB) und Zuckerrohrbagasse (ZB)

4.2 Brennstoffanalyse

4.2.1 Elementaranalyse (C, H, N)

Die chemische Elementaranalyse beinhaltet die Bestimmung der im Brennstoff enthaltenen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und wurde extern vom Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien mit Hilfe eines 2400 CHN Elemental Analyzer von Perkin Elmer nach der Norm EN 15104 [3] durchgeführt.

Die Probensubstanz wird dabei in einer Zinnkapsel bei einem Sauerstoffüberschuss in einem Ofen bei ca. 990 °C verbrannt. Da unter diesen Temperaturen die Bildung von Kohlenmonoxid trotz des Sauerstoffüberschusses möglich ist, wird anschließend mittels eines Wolframtrioxid-Katalysators vollständig oxidiert. Das dabei entstehende Produktgas aus CO₂, H₂O, NO_x, SO₂ und Restsauerstoff wird anschließend über eine Kupfergranulat-Kolonnen geleitet. Hierbei wird bei 500 °C der Restsauerstoff gebunden und Stickoxide zu Stickstoff reduziert. Etwaiges SO₂ oder Halogenwasserstoff werden durch Silbervanadat absorbiert. Nach diesem Prozess verbleibt ein Gasgemisch aus CO₂, H₂O und N₂ übrig, welches mit hochreinem Helium (Qualität 5.0) als Trägergas in eine Zonen-Chromatographiesäule geleitet wird. Die erhaltenen Stufenkurvenhöhen sind jeweils proportional der Substanzmenge des Gemisches. Mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfolgen anschließend der Nachweis und die Quantifizierung der Gase. [27]

In Tab. 4.1 sind die Ergebnisse der C-H-N Elementaranalyse wiedergegeben, wobei hierfür nur die Probe HP3 repräsentativ für die Holzpellets zum Vergleich angeführt ist. Dabei zeigt sich, dass die Zusammensetzung aller Proben relativ ähnlich sind, lediglich bei den agrarischen Biomassen lässt sich ein deutlich höherer Stickstoffgehalt feststellen.

Tabelle 4.1: C-H-N Analyseergebnisse der Biobrennstoffe

Element (Masse % trocken)	HP3	H	MS	MK	OB	ZB
C	50,70	45,60	43,20	45,80	49,35	47,74
H	5,9	7,1	6,2	6,5	5,85	5,81
N	0,2	0,1	0,6	0,4	1,04	0,40

4.2.2 Gesamtgehalt an Chlor und Schwefel

Der Gesamtgehalt an Chlor und Schwefel wurde nach EN 15289 [4] durchgeführt. Hierbei wird die Probe nach Verfahren A unter Sauerstoff in einer Verbrennungsbombe verbrannt. Reinstwasser wird dann als Absorptionslösung in der Bombe vorgelegt und anschließend in einen Messkolben gespült. Die Lösung wird folglich durch einen Spritzenfilter filtriert, mittels Reinstwasser verdünnt und schließlich via Ionenchromatographie (Dionex ICS 5000 Cap, Autosampler Dionex AS-AP) auf den Gehalt an Chlorid und Sulfat analysiert. [4] Die Proben H, MK und MS wurden extern und nicht vom Prüflabor für Feuerungsanlagen analysiert.

Aus den Messwerten in Tab. 4.2 ist zu sehen, dass die Proben MS, MK und OB hohe Chlorwerte im Gegensatz zu ZB und den holzartigen Biomassen aufweisen. Beim Schwefelgehalt sind H, MS, MK und OB in gleicher Größenordnung vertreten, wobei die Probe H für Holz einen sehr hohen S-Gehalt hat verglichen mit jenen in Tab. 3.2.

Tabelle 4.2: Gesamtgehalt an Chlor und Schwefel

Element (Masse % trocken)	HP3	H	MS	MK	OB	ZB
Cl	0,0	0,0033	0,46	0,20	0,14	0,06
S	0,0	0,30	0,20	0,20	0,11	0,05

4.2.3 Wassergehalt

Der Wassergehalt jeder Probe wurde nach der Norm EN 14774 - 3: 2009 „Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes Ofentrocknung - Teil 3: Wassergehalt in allgemeinen Analysenproben“ [1] bestimmt.

Hierbei wurde wie folgt vorgegangen:

- Drei leere Wägeschalen mit den jeweiligen Deckeln wurden bei $105 \pm 2 \text{ °C}$ im Trockenschrank (Heraeus, Type T6120) getrocknet und im Exsikkator mit Trocknungsmittel 90 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Die Schalen mit Deckel wurden danach auf 0,1 mg, sowie mit einer Mindestmenge von 1 g in einer gleichmäßigen Schicht aufgebener Probe auf 0,1 mg ausgewogen.
- Anschließend wurden die Schalen mit geöffneten Deckeln mit der Probe unter gleichen Bedingungen wie zu Beginn in den Trockenschrank gegeben, jedoch über einem Zeitraum von ca. 14 h, womit eine Massenkonstanz gegeben war.
- Die Schalen wurden noch im Ofen geschlossen und wieder 90 min im Exsikkator mit Trocknungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt.
- Zuletzt erfolgte das Auswägen von den Schalen mit Deckeln und Proben.

Mit den ermittelten Messwerten konnte mit Gl. (15) der Wassergehalt M_{ad} in % berechnet werden.

$$M_{ad} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (15)$$

Wobei m_1 die Masse der leeren Schale mit Deckel, m_2 die Masse der Schale mit Deckel und Probe vor dem Trocknen, m_3 die Masse der Schale mit Deckel und Probe nach dem Trocknen in Gramm ist.

Tab. 4.3 zeigt die ermittelten Werte, dabei hebt sich die Probe der Holzspäne mit einem relativ höheren Gehalt gegenüber allen anderen Proben ab.

Tabelle 4.3: Wassergehalt der Proben

Wassergehalt	HP1	HP2	HP3	H	MS	MK	OB	ZB
%	6,95	6,51	6,40	10,73	7,87	7,73	8,07	6,83

4.2.4 Aschegehalt

Der Aschegehalt wurde nach der Norm EN 14775: 2009 „Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes“ [2] bestimmt.

Es wurde wie folgt vorgegangen:

- 6 kleine Porzellantiegel wurden im Muffelofen (Nabatherm GB - 003) bei 550 °C und

1 h geglüht, um etwaige Verunreinigungen zu beseitigen, anschließend im Exsikkator ohne Trocknungsmittel 90 min abgekühlt.

- Nun erfolgte die Einwägung der Probe zu je 3 g auf 0,1 mg.
- Erhitzen der Proben im Muffelofen entsprechend dem Temperaturprogramm für feste Biobrennstoffe (30 min auf 250 °C, 60 min halten, 30 min auf 550 °C, 120 min halten).
- Zuletzt wurden die Proben im Exsikkator ohne Trocknungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt und wieder auf 0,1 mg ausgewogen.

Mit den ermittelten Messwerten konnte nach Gleichung (16) der Aschegehalt A_d in % bestimmt werden.

$$A_d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (16)$$

Wobei m_1 die Masse der leeren Schale, m_2 die Masse der Schale und der zu prüfenden Probe, m_3 die Masse der Schale und Asche in Gramm und M_{ad} der Massenanteil an Wasser in Prozent ist.

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Vorgehensweise in Bezug auf eine Verwendung eines Trocknungsmittels in der deutschen Fassung der Norm nicht eindeutig hervorgeht. Es ist fälschlicherweise bei der Durchführungsbeschreibung immer ohne Trocknungsmittel angeführt. Bei den zu verwendenden Geräten wird jedoch explizit auf ein Trocknungsmittel hingewiesen, da Biomasseaschen sehr hygroskopisch sind.

Abweichend von der Norm wurden weitere Bestimmungen bei längerer Haltezeit beim letzten Temperaturintervall von 550 °C zu 4 h und 6 h durchgeführt, um mögliche Auswirkungen bei längeren Haltezeiten zu eruieren, siehe Abb. 4.3 und Abb. 4.4. Bei den Holzartigen lassen sich, außer bei der Probe H mit ca. 6% Steigerung bei 6h des Aschegehaltes keine relevanten Veränderungen feststellen. Doch bei der Probe Maiskolben (MK) fällt er signifikant bei längerer Aufenthaltszeit von 3,2% auf 2,52% ab, welches einer Reduktion des Aschegehaltes bei 6 h um 23% entspricht. Die Messwerte sind im Anhang C enthalten.

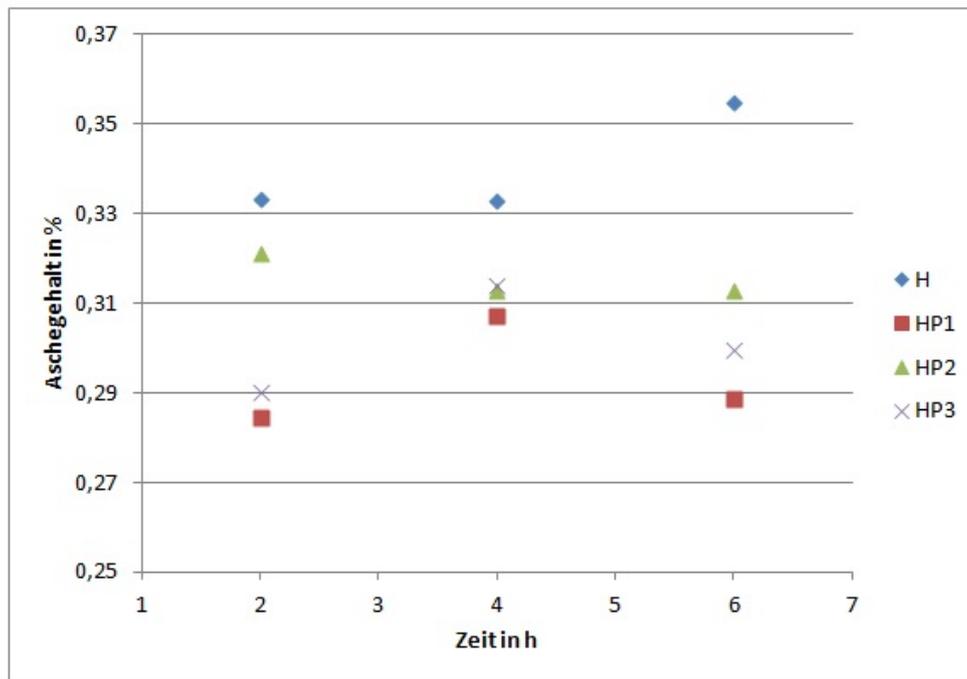


Abbildung 4.3: Aschegehalt der Proben H, HP1, HP2 und HP3 in Abhängigkeit der Haltezeit bei 550°C

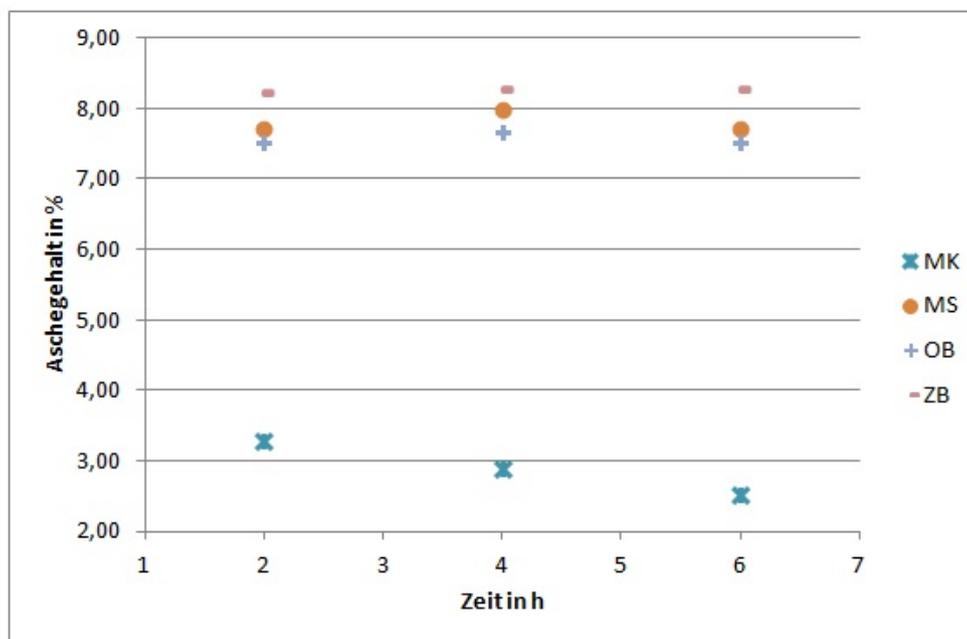


Abbildung 4.4: Aschegehalt der Proben MK, MS, OB und ZB in Abhängigkeit der Haltezeit bei 550°C

4.2.5 Aschebestandteile

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Ascheproben mittels RFA wurde im Auftrag am Institut für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien durchgeführt. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die Komponenten als Elemente bestimmt und als Oxide in Massenanteile auf 100% normiert angegeben. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.5 und Abb. 4.6 wiedergegeben. Die Ascheproben wurden dafür nach der gleichen Methode wie für die Bestimmung des Aschegehaltes, jedoch mit 4 h Haltezeit bei 550 °C präpariert.

Die holzartigen biogenen Festbrennstoffe H, HP1, HP2 und HP3 weisen für diese Spezies den typisch relativ zu den restlichen Biomassen hohen CaO-Gehalt in der Asche von ca. 41 - 55% auf. Ebenso verhält sich der MnO-Gehalt. Der K₂O-Anteil ist bei allen vier bei rund 13% gleich und P₂O₅ ca. 3-4%. Daraus lassen sich nach Kapitel 3.4.6 Abb. 3.13 hohe Ascheschmelztemperaturen erwarten. Die anderen Komponenten MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ und Na₂O haben auf Grund ihrer geringen Anteile keinen wesentlichen Einfluss auf das Schmelzverhalten.

Die anderen Biomasseaschen weisen hingegen stark voneinander unterschiedliche Zusammensetzungen auf. Maiskolben und Olivenbagasse zeigen hohe K₂O-Gehalte mit ca. 26 bzw. 43%. Dies lässt hier schon für MK und OB auf niedrige Erweichungstemperaturen deuten. Bei OB trägt zusätzlich ein relativ hoher P₂O₅- und SO₃-Gehalt dazu bei. Weiters lässt sich ein signifikant hoher Na₂O-Anteil bei OB gegenüber den anderen Proben feststellen.

Für Maisstroh und Zuckerrohrbagasse können vorerst aufgrund ihres bestimmenden SiO₂-Anteiles von ca. 47-71% gegenüber ihren anderen Elementen keine nähere Aussage nach Abb. 3.13 getroffen werden.

Der Fe₂O₃-Gehalt ist über beide Probengruppen, sowie innerhalb derer sehr unterschiedlich, eine Wirkung auf das Schmelzverhalten kann nach Abb. 3.13 nicht abgeleitet werden.

Alle Messwerte der analysierten Komponenten sind in Anhang C gelistet.

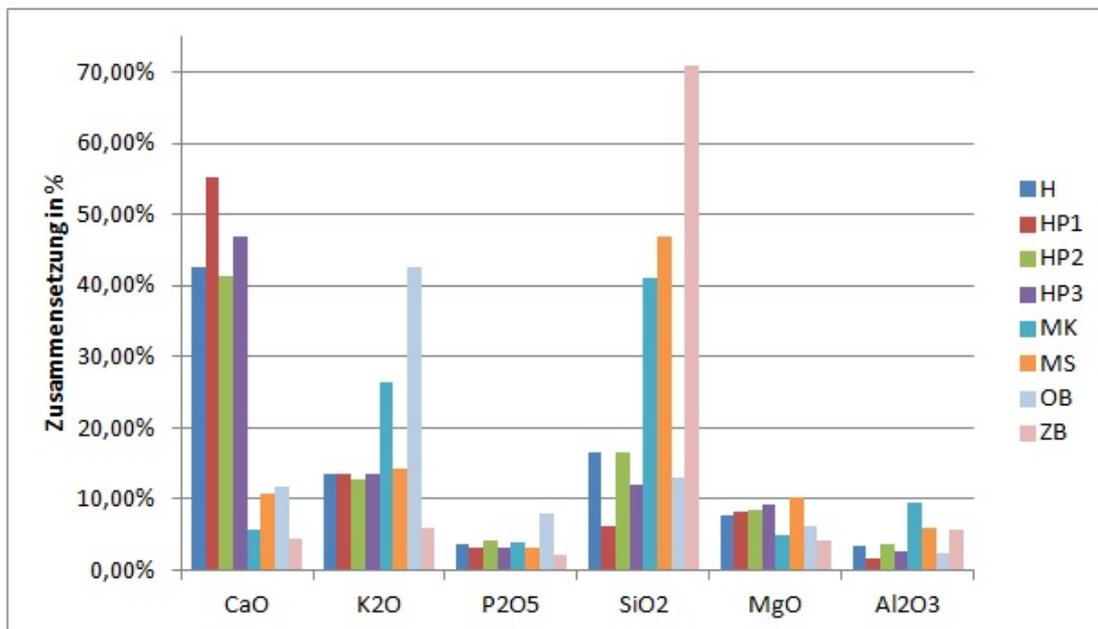


Abbildung 4.5: Aschekomponenten der analysierten Proben

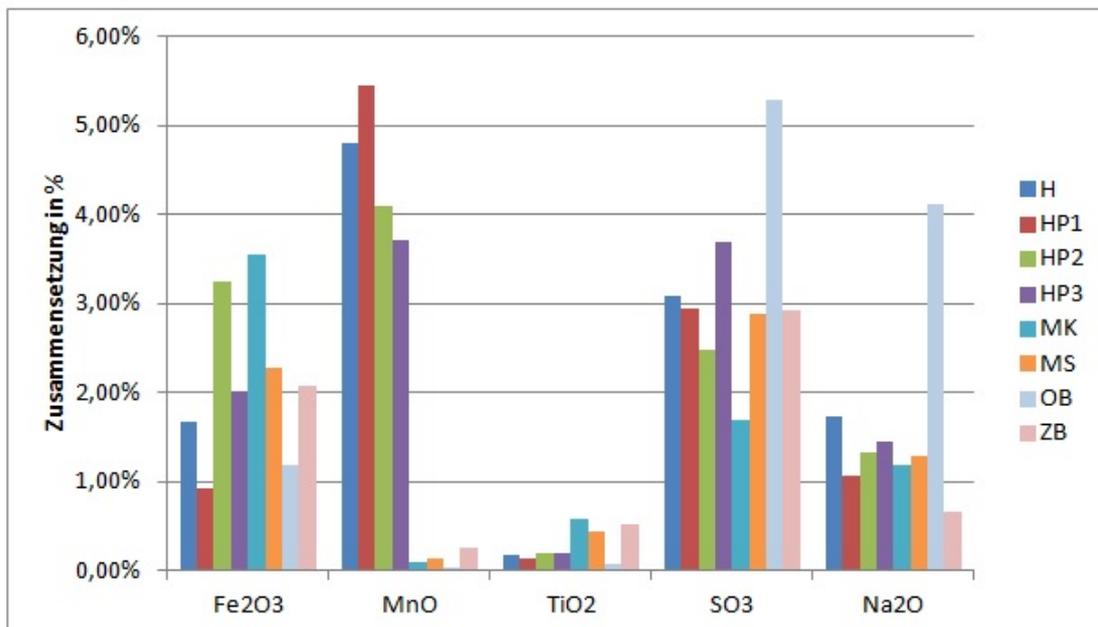


Abbildung 4.6: Aschekomponenten der analysierten Proben

Zeichnet man nun die einzelnen Proben nach ihren Gehalt an aschebildenden Komponenten in das Dreiecksdiagramm aus Kapitel Abb. 3.4.6 ein, so lassen sich damit die zu erwartenden Erweichungstemperaturen in erster Näherung besser als in Abb. 3.13 abschätzen. Demnach befinden sich HP1-3 in jenem Bereich mit der höchsten Erweichungstemperatur von > 1300 °C. Die Probe H noch im mittleren Temperaturbereich 1100 - 1300 °C nahe der anderen holzartigen Proben (Abb.4.7).

Die Aschen der Maiskolben und Olivenbagasse liegt deutlich im unteren Erweichungsbereich < 1100 °C. Maisstroh und Zuckerrohrbagasse können aufgrund ihres bestimmenden Anteils an Silizium gegenüber ihren anderen Elementen hier nun in den mittleren Bereich 1100 - 1300 °C verortet werden (Abb.4.7).

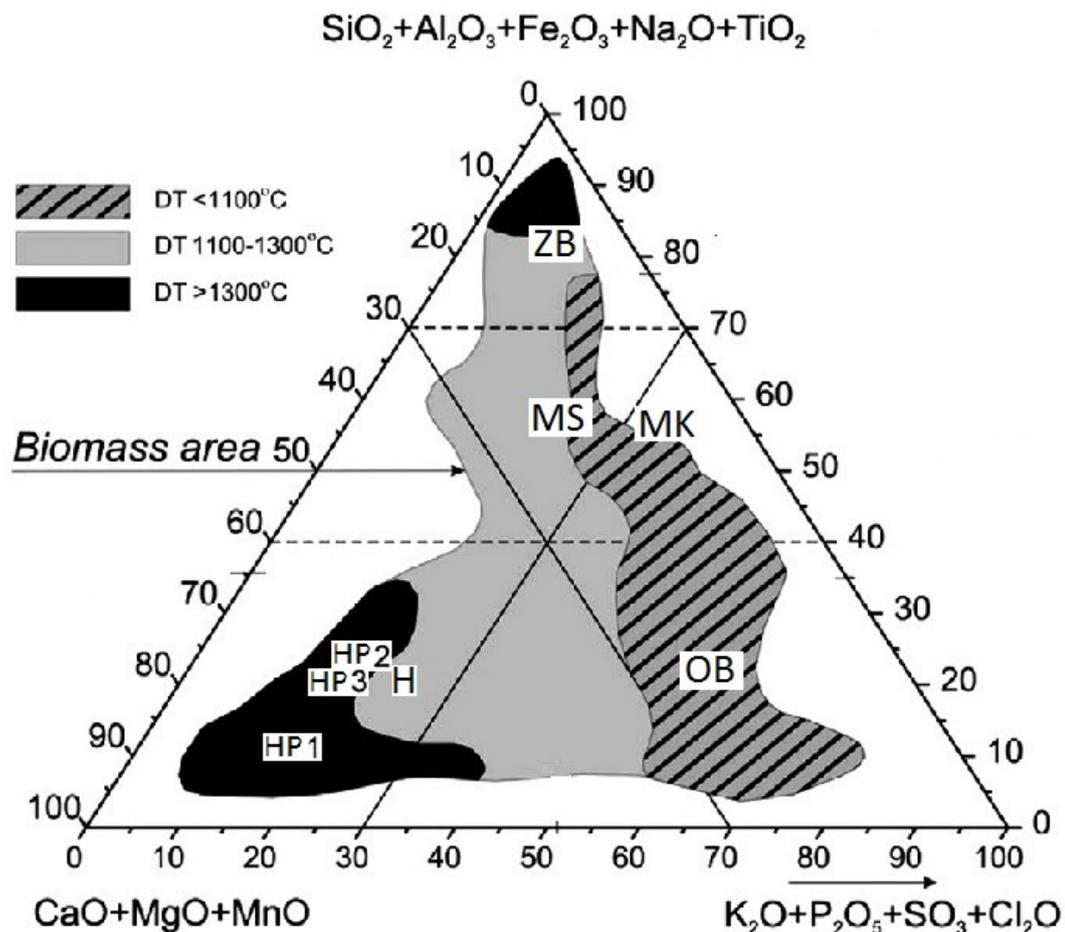


Abbildung 4.7: Dreiecksdiagramm der aschebildenden Komponenten der analysierten Proben

4.2.6 Ascheschmelzverhalten

Das Bestimmen des Ascheschmelzverhaltens für die verwendeten Proben wurde nach DIN 51730, wie in Kapitel 3.4.5, beschrieben durchgeführt. Jedoch erfolgte die Aschepräparation für Biomassen gemäß wie jener der Aschegehaltsbestimmung in größeren Porzellantiegeln, zu jeweils unterschiedlichen Zeit-Temperaturprofilen, um deren Einfluss zu ermitteln.

Das letzte Zeitintervall betrug jeweils 4 h bei 550 °C, 710 °C und 850 °C. Wobei die 550 °C der Norm entsprechen, hingegen die 850 °C für die praktische Anwendung nämlich der Betriebstemperatur des Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasers der 100 kW Versuchsanlage an der TU Wien stehen. Die 710 °C dienen als Vergleichstemperatur zwischen den beiden Letzt genannten. Alle ermittelten Messwerte sind im Anhang C zu entnehmen.

Vergleicht man die erzeugten Ascheproben visuell, so war bei der Olivenbagasse eine Verfärbung ins Grünlichblaue und kompakt gesinterte Aschepartikel bei 850 °C festzustellen. Die Holzaschen färbten sich von beige über dunkelbraun zu braun bei steigender Temperatur. Bei allen anderen Proben gab es hier diesbezüglich keine wesentlichen Veränderungen, sie behielten Farbe und Struktur. Die Bilder der Ascheproben sind im Anhang B ersichtlich.

Für den Ascheschmelzversuch wurde ein Erhitzungsmikroskop (Hesse Instruments 2000, GB-047) mit automatischer Bildverarbeitung (EMI II) verwendet. Auf einer optischen Bank sind eine Lampe, ein Rohofen und ein Kamerasystem justierbar in ihrer Position zueinander angeordnet. Dies ermöglicht eine optimale Einstellung des Schattenbildes der Probe für die automatische Auswertung während eines Versuchsdurchganges (Abb. 4.8).

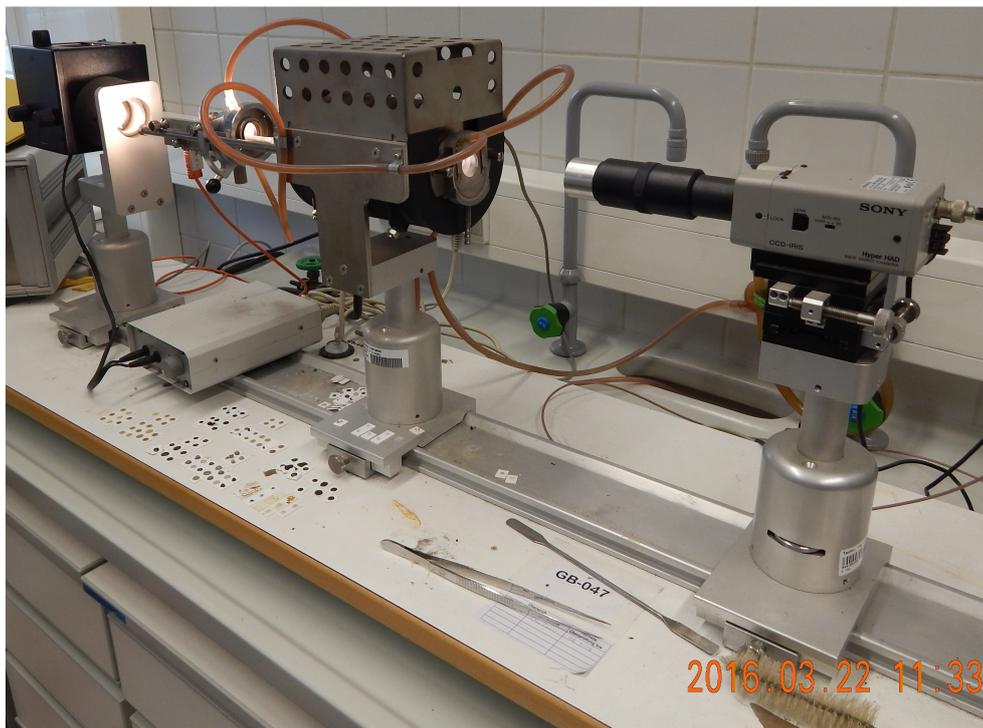


Abbildung 4.8: Erhitzungsmikroskop

Die erzeugte Ascheprobe wurde in einem Achatmörser auf eine Partikelgröße $< 0,1$ mm verrieben und unter Zugabe von Ethanol zu einer Paste vermischt. Anschließend wurde sie in eine Form gefüllt und mittels einer Federdruck-Handpresse zu einem Zylinder mit 5 mm Durchmesser und gleicher Höhe gepresst. Die so erhaltene Probe wurde dann mit einem Objektträger aus Aluminiumoxid auf dem Probenhalter mittig positioniert und in den Ofen überführt. Danach erfolgte das Aufheizen der Probe in oxidierender Atmosphäre und die Auswertung der charakteristischen Temperaturen.

Abb. 4.9 zeigt den Präparatwagen, den Probenhalter mit integrierten Thermoelement und einer geschmolzenen Ascheprobe nach einem Versuchsdurchgang.

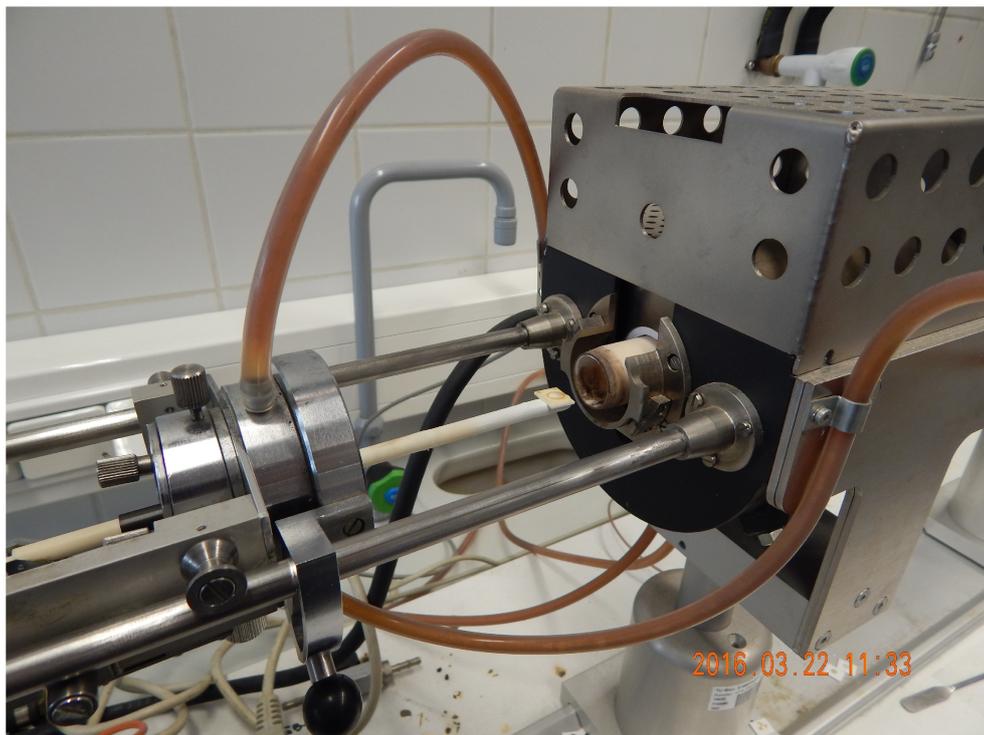


Abbildung 4.9: Probenhalter mit integriertem Thermoelement

Geänderte Veraschungstemperaturen können die Erweichungs-, sowie die Fließtemperaturen der Ascheproben merklich beeinflussen. Nach Abb.4.10 ergibt sich innerhalb der holzartigen Ascheproben nur bei HP1 eine fallende Tendenz (Linien zwischen den Messwerten deuten diese an) der Erweichungstemperatur, bei allen anderen steigert sie sich mit höherer Präparationstemperatur. Bei Maiskolben kann keine genaue Aussage getroffen werden, da sie bei 850 °C, nach gestiegener Erweichungstemperatur bei 710 °C, wieder beim Ausgangswert liegt. Maisstroh zeigt keinerlei signifikante Beeinflussung. Zuckerrohrbagasse hat erst bei 850 °C eine Steigerung von 1230 °C auf 1340 °C erfahren und bei Olivenbagasse ist ausgehend bei 550 °C mit 850 °C eine merkliche Erhöhung um 390 °C auf eine Erweichungstemperatur von 1340 °C festzustellen.

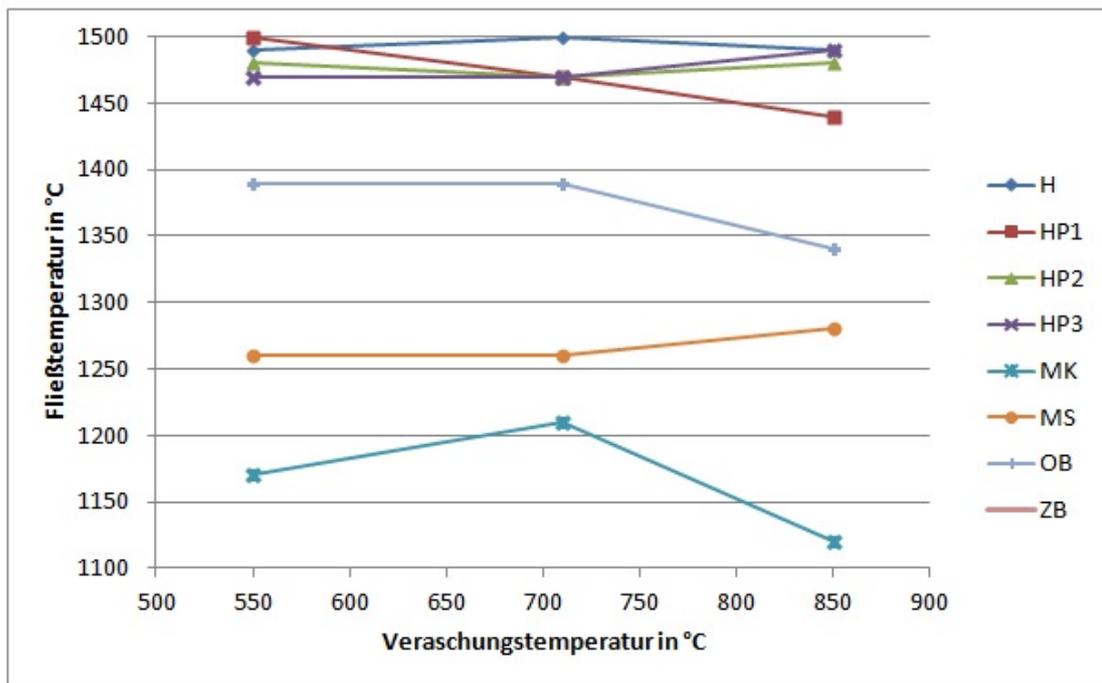


Abbildung 4.10: Erweichungstemperaturen der Ascheproben

Für die Fließtemperaturen nach Abb.4.11 sind bei den Holzascheproben ähnliche Tendenzen wie bei den Erweichungstemperaturen zu beobachten, ebenso bei Maiskolben und Maisstroh. Die Olivenbagasse zeigt erst bei einer Veraschungstemperatur von 850 °C ein geändertes Verhalten und zwar diesmal hin zu niedrigeren Temperaturen, der Unterschied liegt jedoch nur bei 50 °C, selbiges bei MK. Bei der Asche von Zuckerrohrbagasse konnten keine Werte bestimmt werden, da ab dem Zeitpunkt der Halbkugeltemperatur bereits die Temperaturgrenze des Rohrofens von 1500 °C erreicht wurde und das Auswerteprogramm des Erhitzungsmikroskops folglich die Messung beendete.

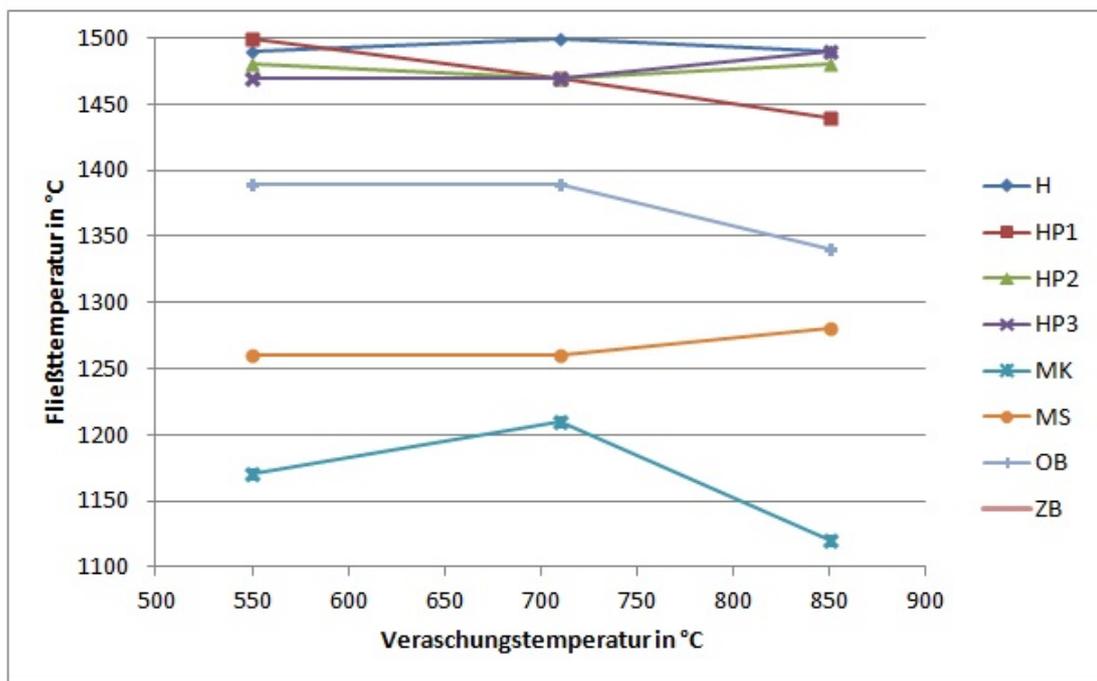


Abbildung 4.11: Fließtemperaturen der Ascheproben

Weitere Erkenntnisse lassen sich aus dem Vergleich, der aus der automatischen Bildauswertung erhaltenen **Schmelzkurven** gewinnen. Hierbei wird die Änderung der Fläche des Schattenbildes einer Probe während des Aufheizens erfasst. Für die Ausgangsfläche wird der Wert 1 (bzw. 100%) gesetzt. Während des Schmelzvorganges können verschiedene Phasen beobachtet werden. Ab einer bestimmten Temperatur, abhängig von der untersuchten Ascheprobe, können Sinter- und/oder Expansionsphasen auftreten. Die Aufzeichnung endet mit dem Erreichen der Fließtemperatur der Probe, bzw. bei 1500 °C dem Temperaturlimit des Ofens.

Holzartige Brennstoffproben:

Hierbei wurde stellvertretend für die sich ähnlich verhaltenden Holzproben wieder HP3 gewählt. Beim Erhitzen dieser Ascheprobe HP3-550°C kommt es ab ca. 700 °C zu einer Schrumpfung, bzw. Sintern mit gleichzeitigem Entweichen flüchtiger Komponenten über zwei Stufen bis ca. 1000 °C. Erst ab ca. 1300 °C setzt eine schnelle Verkleinerung der Fläche ein. Sobald der Erweichungspunkt bei 1450 °C erreicht ist schließt der Schmelzvorgang relativ rasch bei 1470 °C ab, Abb. 4.12. Bei beiden höheren Veraschungstemperaturen sind die relevanten flüchtigen Komponenten bereits beim Erzeugungsprozess der Aschen entwichen und somit ist der konstante Verlauf der Schmelzkurven bis ca. 1000 °C erklärbar. Zwischen Erweichen und Schmelzen der Aschen sind auch hier nur relativ kurze Intervalle (10 - 40 °C) gegeben.

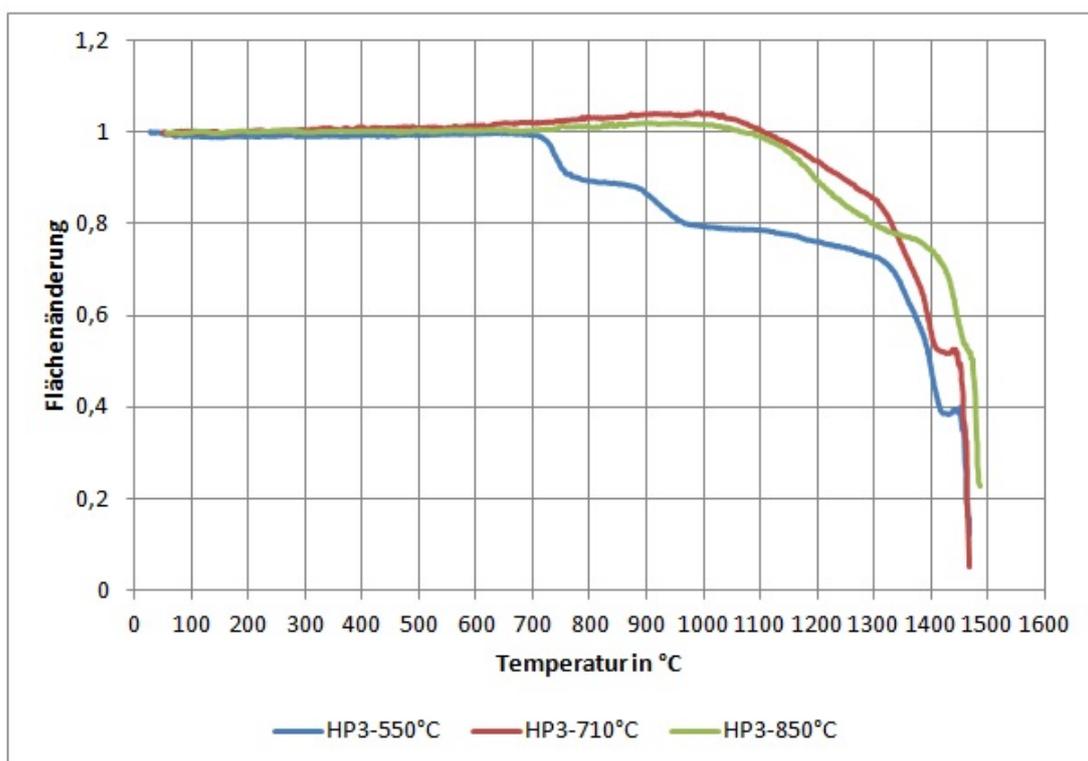


Abbildung 4.12: Schmelzkurven der Ascheproben HP3

Maiskolben:

Bei Maiskolben ist bei der 550°C-Asche ab ca. 800 °C ein Sinterprozess merkbar, welcher beim Erweichungspunkt von 980 °C endet und dem sich eine Expansion um 20% der Probe anschließt. Dies kann ihre Ursache im Entweichen von flüchtigen Bestandteilen haben, die zu einem Aufblähen führen können. Das Schmelzende ist bei 1170 °C erreicht. Die dazugehörigen Aufnahmebilder sind im Anhang B, Abb. B.6 wiedergegeben. Die anderen Aschen weisen einen qualitativ ähnlichen Verlauf zueinander ohne Expansion über die Ausgangsfläche hinaus auf, jedoch schmilzt die 850°C-Asche bei 1120 °C um 90 °C früher als die 710°C-Asche (Abb. 4.13).

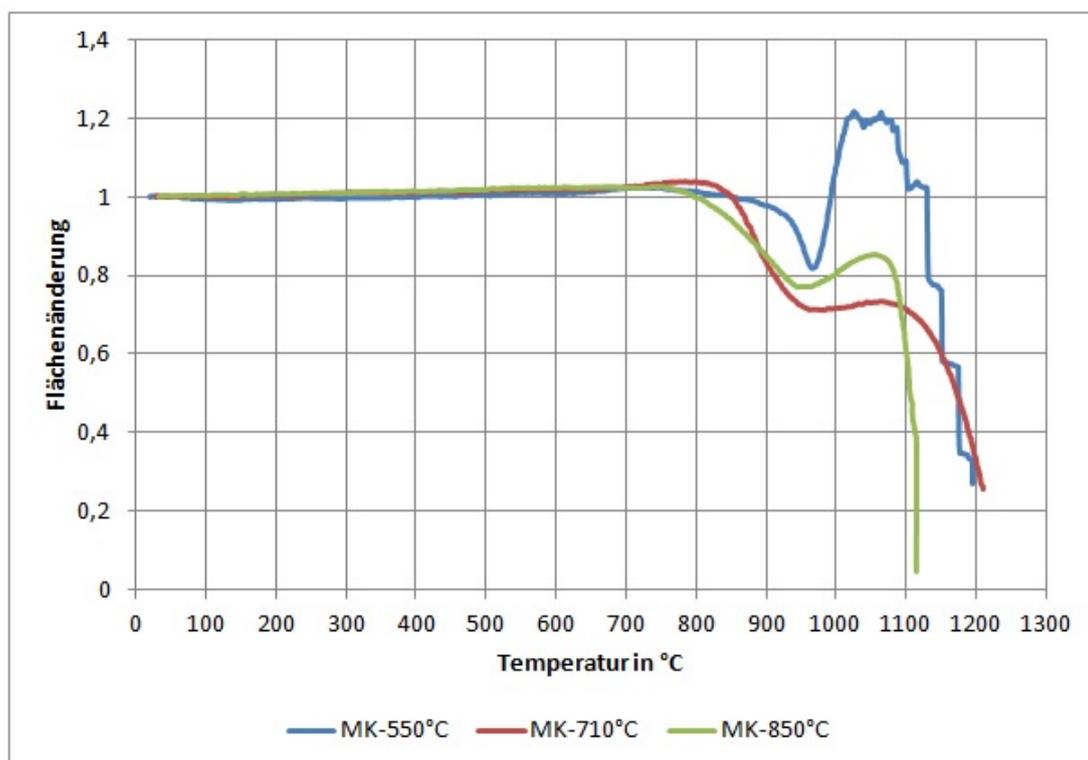


Abbildung 4.13: Schmelzkurven der Ascheproben MK

Maisstroh:

Vergleicht man die Schmelzkurven in Abb. 4.14 mit den charakteristischen Temperaturen der Maisstrohaschen, so sieht man gut den kaum feststellbaren Einfluss der verschiedenen Aschebereitungstemperaturen auf das Ascheschmelzverhalten. Lediglich bei der 550°C- und 710°C-Asche ist im Bereich von ca. 700 - 900 °C eine kleine Flächenänderung bemerkbar. Die Aufnahmebilder für die 550°C-Probe sind im Anhang B, Abb. B.7 zu sehen.

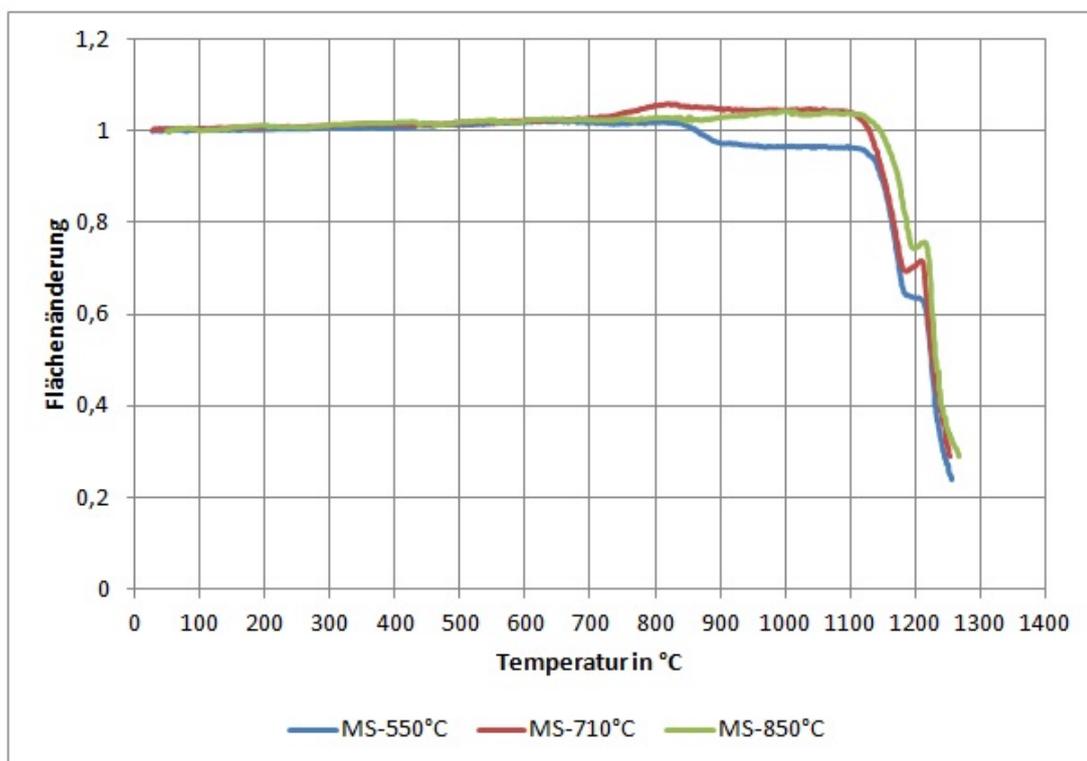


Abbildung 4.14: Schmelzkurven der Ascheproben MS

Olivenbagasse:

Ab ca. 590 °C kommt es bei den 550°C- und 710°C-Aschen der Olivenbagasse bereits zu Sintererscheinungen, welche sich ab ca. 800 °C stabilisieren ehe der Fließpunkt bei 1390 °C erreicht wird. Da bei OB-850°C Probe alle flüchtigen Bestandteile der Asche ausgetrieben wurden und nur mehr gesinterte verhärtete Aschepartikel vorlagen erfolgt ein erneuertes Sintern erst ab ca. 1100 °C. Die Aufnahmebilder des Erhitzungsmikroskops zeigte vor allem bei der 710°C-Asche stark zerklüftete Konturen (Abb. 4.16), hier ist der Erweichungspunkt mit 1140 °C zu hoch bestimmt worden, wenn man den Wert für die 550°C-Probe mit 850 °C in Abb. 4.15 vergleicht, (vgl. auch mit Abb. B.8, Anhang B).

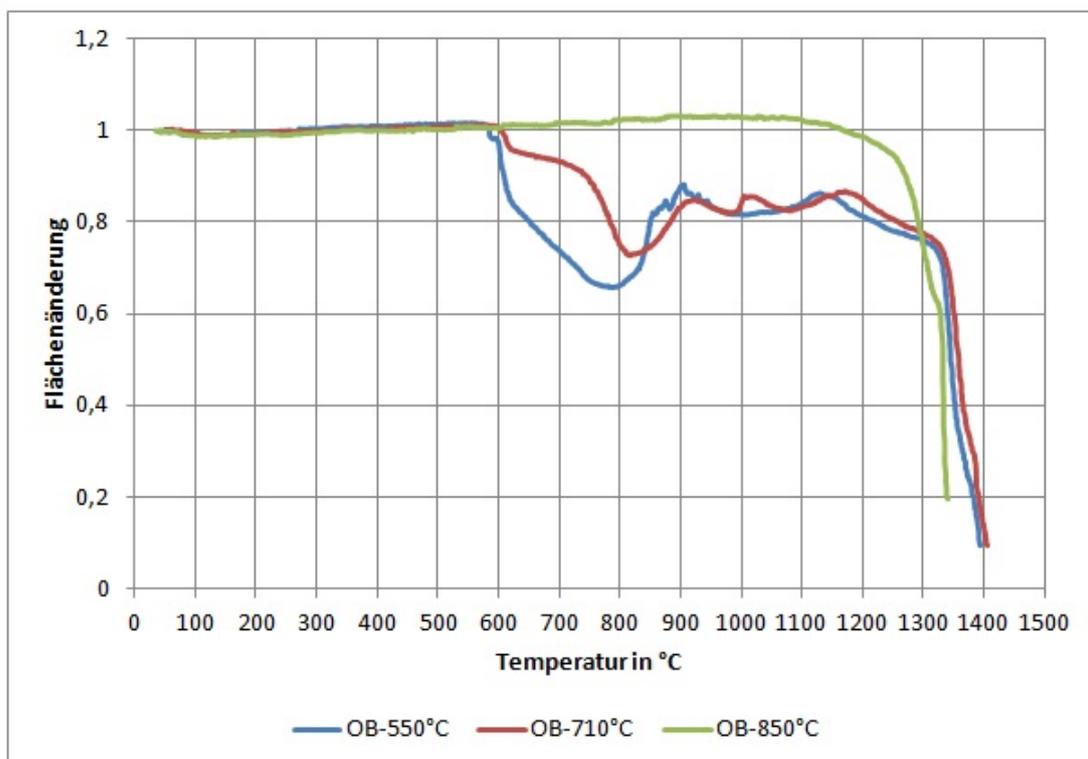


Abbildung 4.15: Schmelzkurven der Ascheproben OB

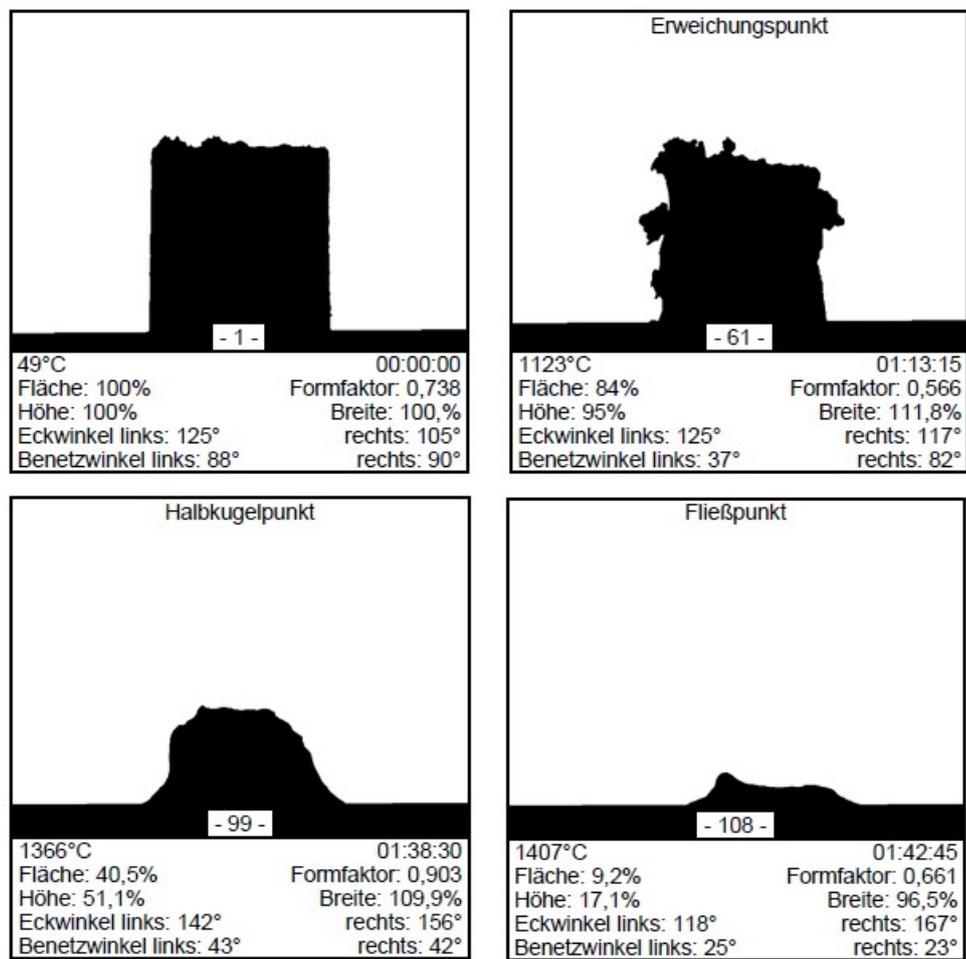


Abbildung 4.16: Aufnahmebilder Ascheprobe OB, Veraschungstemperatur 710 °C

Zuckerrohrbagasse:

Alle drei Aschevarianten der Zuckerrohrbagasse verhalten sich qualitativ sehr ähnlich mit einer ab ca. 1000 °C beginnenden Schrumpfphase und anschließender starker Expansion auf bis zum Doppelten der Ausgangsfläche ab dem Erweichungspunkt (Abb. 4.17). Dieser Vergrößerungseffekt an der Ascheprobe tritt aufgrund von Blasenbildungen flüchtiger Komponenten auf, (vgl. Abb. B.9, Anhang B). Eine mögliche Erklärung könnte daran liegen, dass frei gesetzte flüchtige Komponenten durch die viskose Struktur der teils geschmolzenen Asche am Entweichen behindert werden.

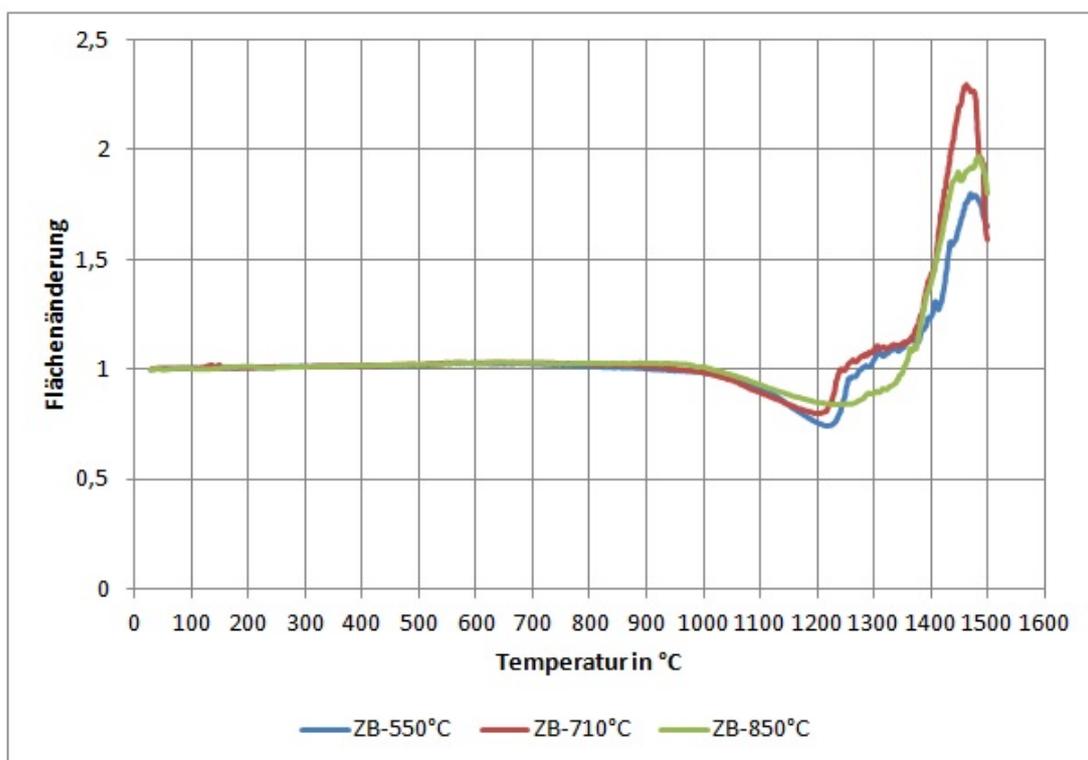


Abbildung 4.17: Schmelzkurven der Ascheproben ZB

4.3 Ascheschmelzverhalten mit Additiven

Da bei allen untersuchten Holzproben H und HP1 - 3 Erweichungstemperaturen von > 1370 °C erzielt wurden, entfiel hier der Test mit Additiven und somit gelangten nur die kritischen Proben Maiskolben, Maisstroh, Olivenbagasse und Zuckerrohrbagasse mit relativ niedrigem Ascheschmelzverhalten zum Einsatz.

Wie in Kapitel 3.4.7 bereits beschrieben, kann man mit der Beimengung von Additiven zu den Brennstoffen eine bessere Performance hinsichtlich der Schmelzeigenschaften erzielen. Die Zusätze Calciumcarbonat und Kaolin sind leicht verfügbar und deren Anwendung als solche in Festbett, als auch in Wirbelschichtanlagen hinlänglich bekannt und erprobt.

Auf Basis ausgewählter Studien ([19], [16], [15], [28]) wurde die Menge der den Brennstoffproben beigegebenen Additiven mit 3 Massen% bezogen auf die trockene Probe festgelegt. Die Beimengung zum Brennstoff erfolgte vor dem Veraschungsprozess als Zugabe in Pulverform. Die anschließende Aschepräparation erfolgte wieder nach der Norm EN 1477 und mit 4 h Haltezeit beim jeweiligen letzten Temperaturintervall bei 550° C, sowie bei 850 °C. Danach wurde von allen Ascheproben das Ascheschmelzverhalten wie bei den ersten Versuchsdurchgängen ermittelt, alle Messwerte sind im Anhang C gelistet.

Maiskolben:

Bei der Maiskolbenasche konnte mit dem Kaolin-Additiv bei beiden Präparationstemperaturen laut Abb. 4.18 der Erweichungspunkt um 430 °C bei der 550°C-Asche, bzw. um 480 °C bei der 850°C-Asche deutlich gesteigert werden. Wobei hier sich die (A) Erweichungs-, (B) Kugel- und (C) Halbkugeltemperaturen in einem relativ kleineren Intervall befinden als bei den Ausgangsproben. Die Fließtemperaturen (D) konnten nicht mehr detektiert werden und liegen bei > 1500 °C.

Bei den Calciumcarbonat-Proben erfolgte ebenfalls eine ähnliche Steigerung. Hier sind die charakteristischen Temperaturen B, C und D > 1500 °C. Die Probe MK-850°C-CaCO₃ zeigte sogar keinerlei Erweichen, wodurch auch keine entsprechenden Temperaturen aufgezeichnet werden konnten.

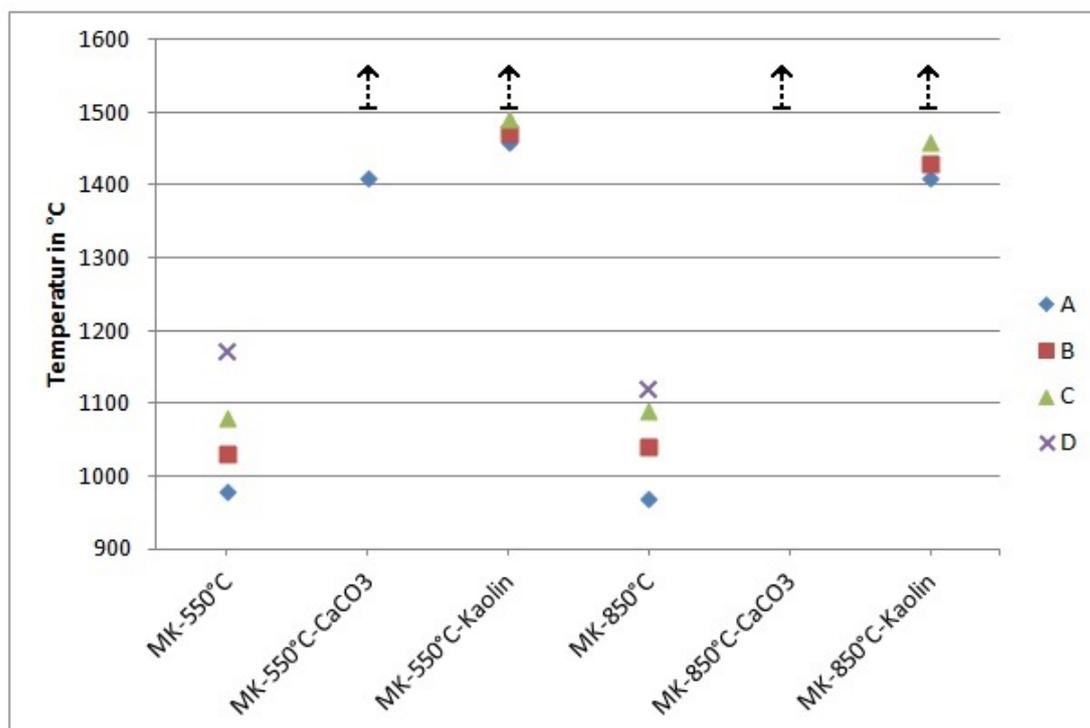


Abbildung 4.18: Charakteristische Temperaturen der Ascheproben MK mit Additiven

Betrachtet man dazu die Schmelzkurven der 550°C-Aschen in Abb.4.19 und die dazugehörigen Proben in Abb. 4.20 im Vergleich der eingesetzten Additive, so zeigt sich bei MK-550°C-CaCO₃ ein Sintervorgang bei etwa 700 °C ohne folgendem Aufschmelzen. MK-Kaolin hingegen behält seine Form bis ca. 1350 °C ehe es erst bei 1460 °C erweicht.

Die Schmelzkurven der 850°C-Aschen sind qualitativ ähnlich, MK-Kaolin beginnt jedoch schon bei 1410 °C zu erweichen, bei MK-CaCO₃ wird nicht einmal der Erweichungspunkt detektiert (> 1500°C), reines Sintern.

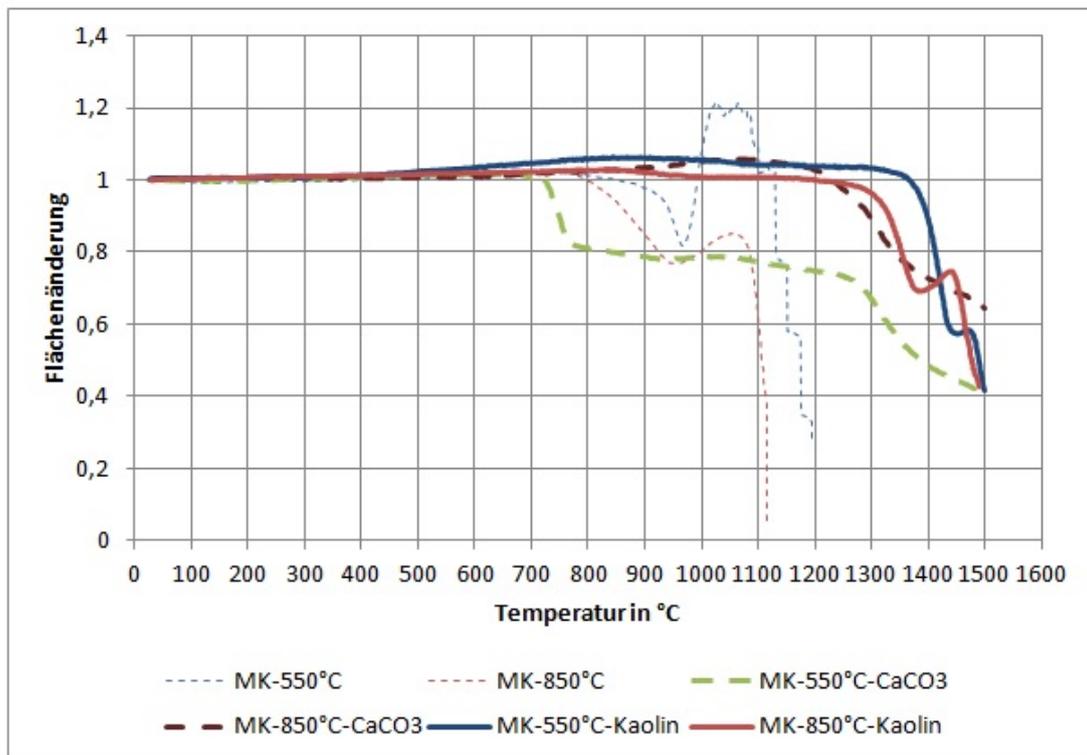


Abbildung 4.19: Schmelzkurven der Ascheproben MK mit Additiven

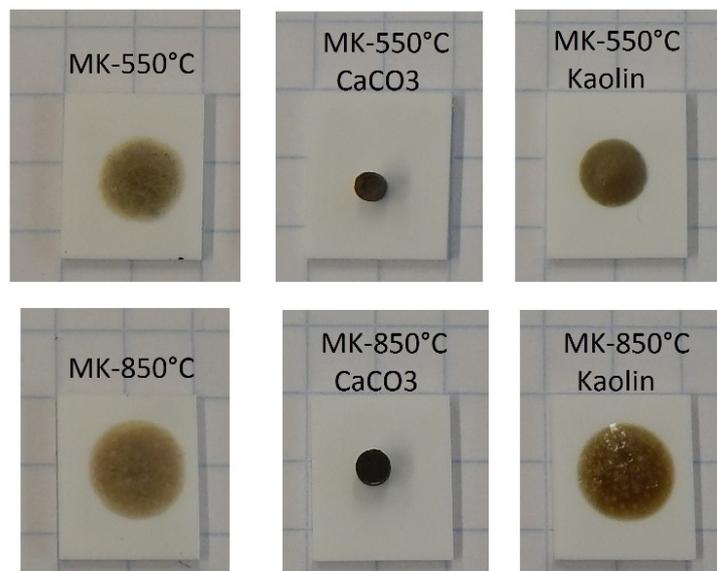


Abbildung 4.20: Ascheproben MK nach dem Versuch

Maisstroh:

Die Fließtemperaturen konnten hier nur bei der MS-550°C-Probe mit Kaolin lediglich um 60 °C gesteigert werden, bei der MS-850°C-Probe war damit keine signifikante Erhöhung feststellbar. CaCO₃ bewirkte bei beiden keinerlei Verbesserung. Die mit Kaolin vermischten Ascheproben konnten jedoch die Fließtemperatur signifikant um 160 °C bei MS-550°C und um 120 °C bei MS-850°C steigern. Im Gegensatz dazu verschlechterte das Calciumcarbonat das Schmelzverhalten wie in Abb. 4.21 zu sehen ist.

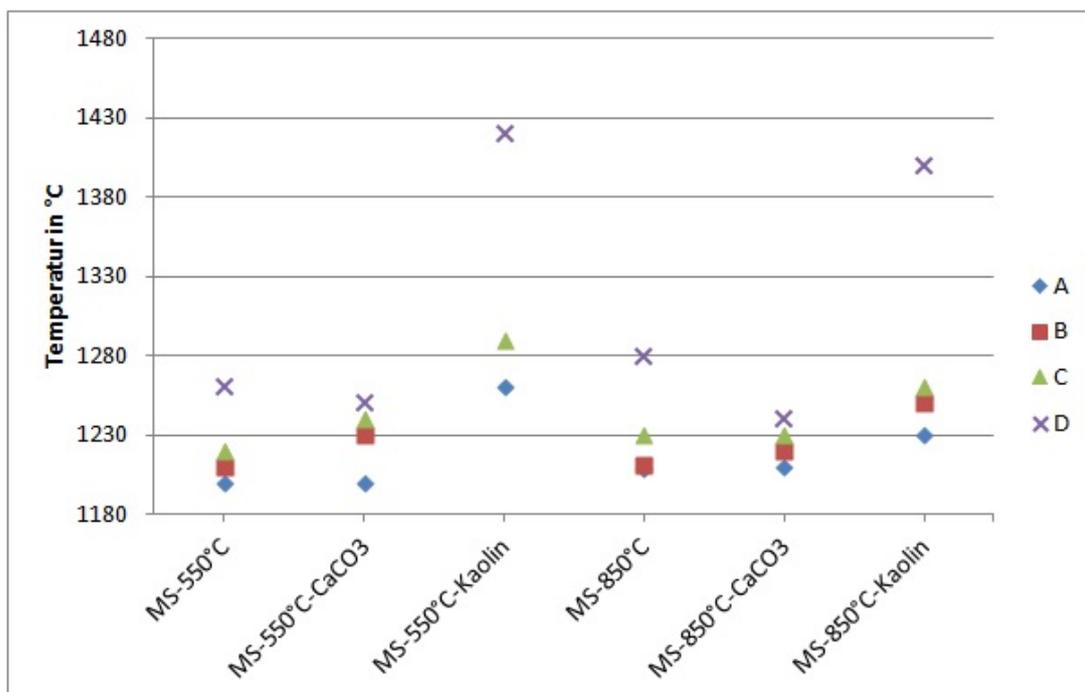


Abbildung 4.21: Charakteristische Temperaturen der Ascheproben MS mit Additiven

Die Schmelzkurven in Abb. 4.22 zeigen deutlich die bessere Performance der Kaolin- gegenüber der Calciumcarbonatzugabe gegeben durch einen konstanten Verlauf zwischen 700 °C und 1100 °C. Dies ist ein Hinweis auf temperaturbeständigere Komponenten in der jeweiligen mit Kaolin erzeugten Asche.

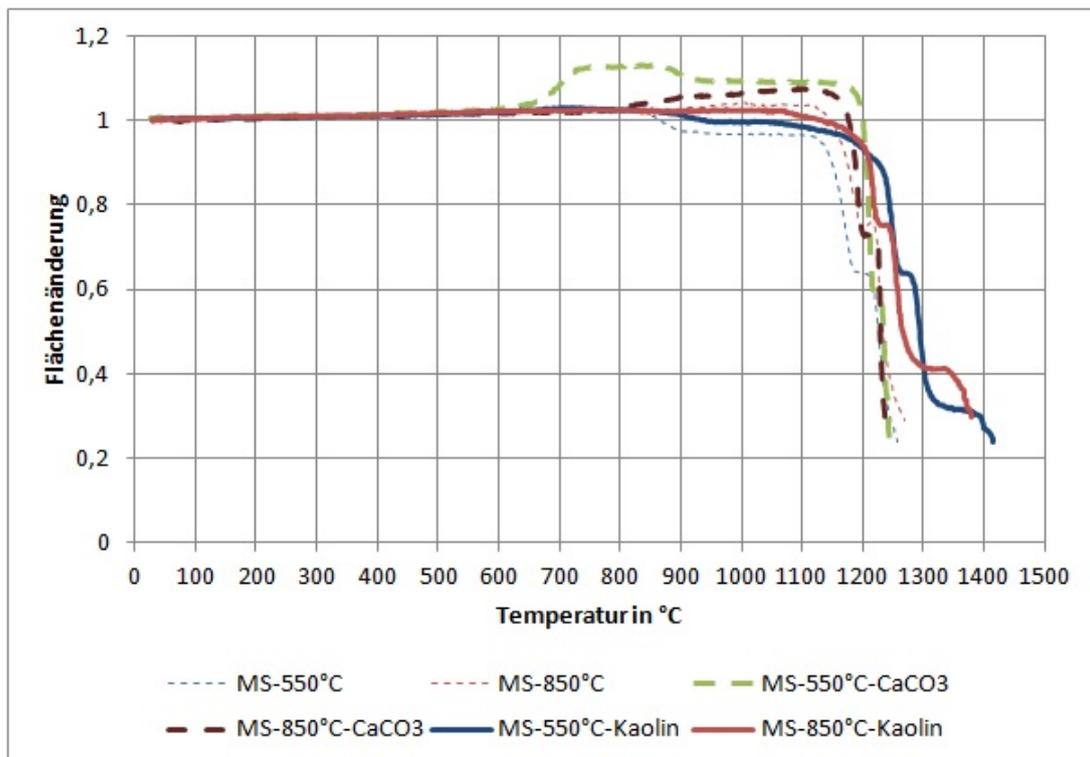


Abbildung 4.22: Schmelzkurven der Ascheproben MS mit Additiven

Olivenbagasse:

Olivenbagasse war die problematischste der untersuchten Proben. Sie zeichnete sich bei der 550°C-Asche durch eine niedrige Erweichungstemperatur von 850 °C aus, Abb.4.23. Die Zugabe von CaCO₃ verschlechterte dies um 140 °C auf 710 °C. Die Fließtemperatur konnte hier nicht bestimmt werden und kann mit > 1500 °C gesetzt werden.

Eine Ascheprobe 850°C-CaCO₃ ließ sich gar nicht mehr herstellen, da die Asche bereits im Tiegel zu einer glasigen harten Schicht verschmolzen war. Siehe Abb. 4.26.

Hingegen erwies sich die Zugabe von Kaolin zu den Olivenbagasse-Aschen als sehr positiv. Eine Steigerung von 480 °C in den oberen Erweichungsbereich (> 1300 °C) bei OB-550°C. Ebenso erhöhte sich bei der 850°C-Asche der Erweichungspunkt um 220 °C auf 1460 °C. Der positive Effekt beim Kaolinzusatz zeigte sich auch schon nach der Ascheherstellung aus den fest gesinterten Aschepartikeln der OB-850°C wurde durch Kaolin eine feine lockere weiße Asche, wie Abb. 4.27 zeigt.

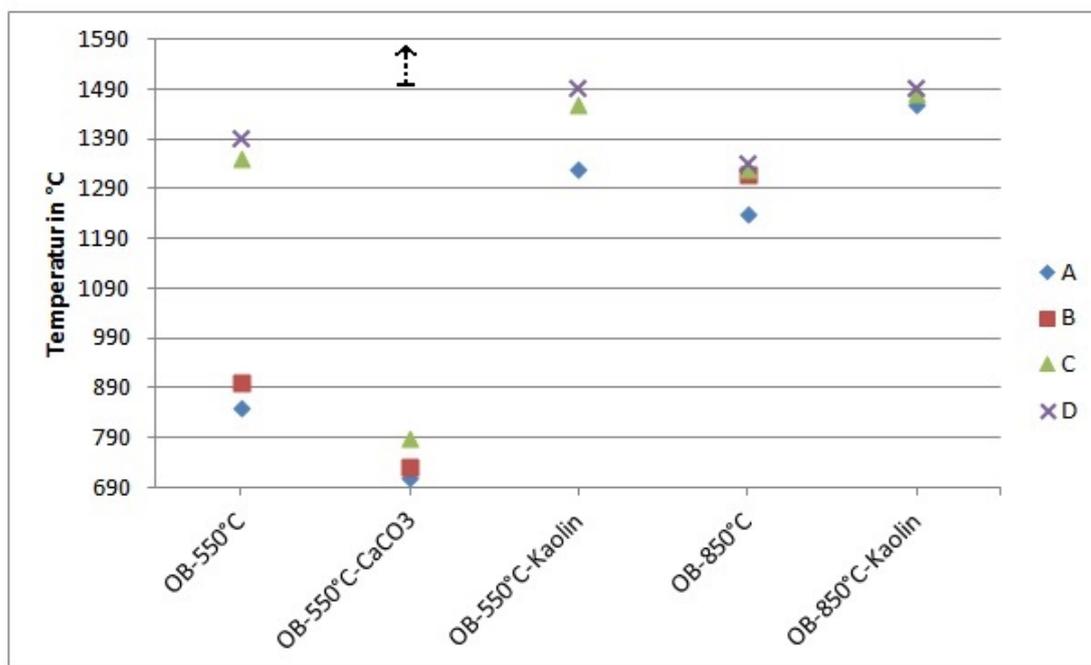


Abbildung 4.23: Charakteristische Temperaturen der Ascheproben OB mit Additiven

Die Schmelzkurven, Abb. 4.24 der Olivenbagasse-Ascheproben verdeutlichen einen verspäteten Sinterbeginn durch die Kaolinzugabe hin zu höheren Temperaturen (1200 - 1300 °C). Der deutliche Negativ-Positivpeak bei 700 °C bei der mit CaCO₃ versetzten Asche entspricht der Zersetzung des CaCO₃ und Reaktion des Ca hin zu stabileren Komponenten in der Asche. Vgl. mit Abb. 4.25, so sieht man deutlich den Unterschied zw. den Aschen. Bei 550°C bestand eine sehr niedrig viskose Schmelze, welche sich über den Objektträger ausbreitete, selbiges bei der 550°C- u. 850°C-Kaolinasche.

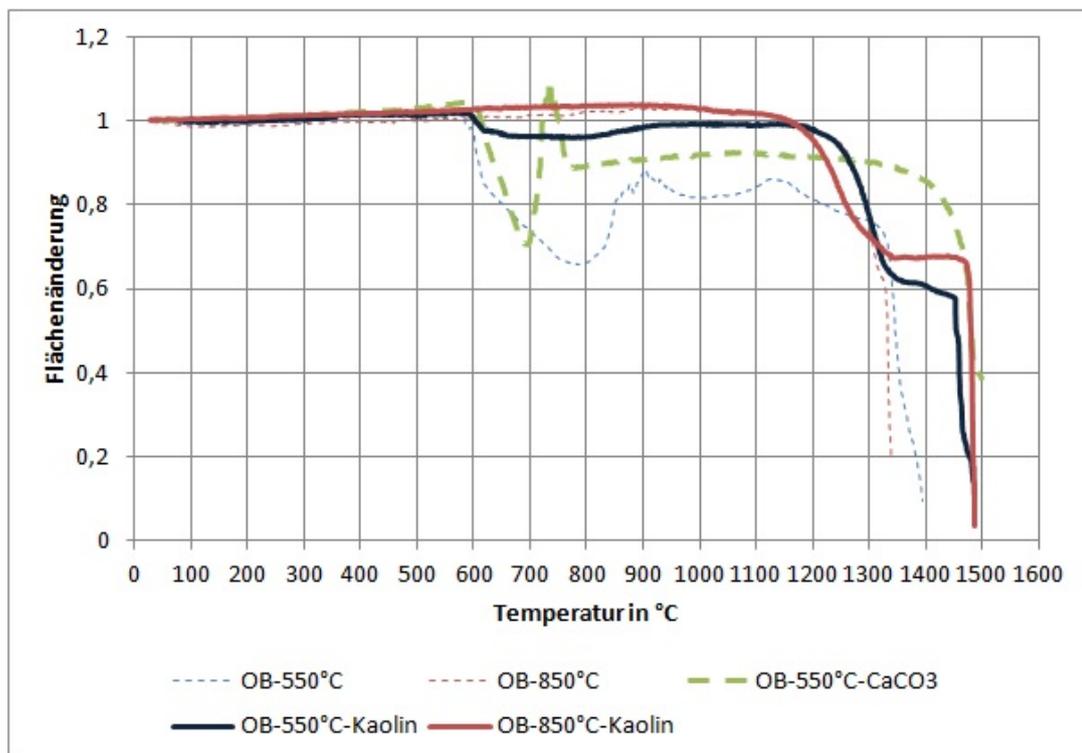


Abbildung 4.24: Schmelzkurven der Ascheproben OB mit Additiven

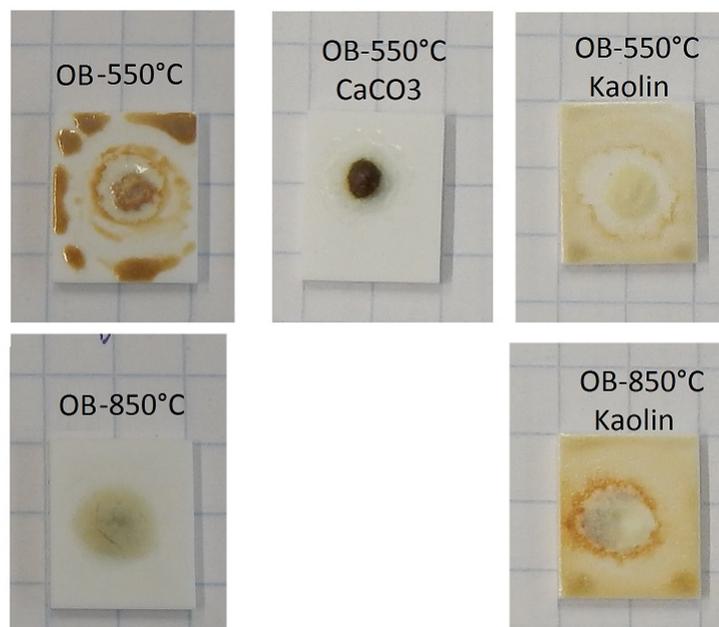


Abbildung 4.25: Ascheproben OB nach dem Versuch



Abbildung 4.26: Probe OB-850°C-CaCO₃ nach der Veraschung

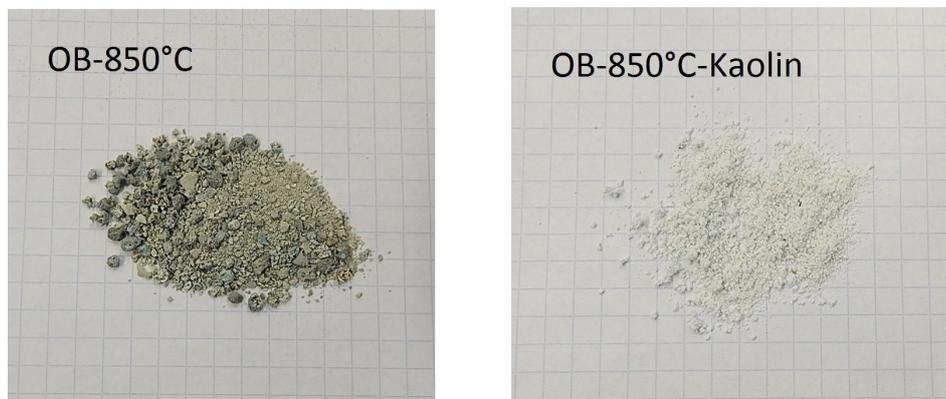


Abbildung 4.27: Ascheproben OB-850°C im Vergleich mit und ohne Kaolin

Zuckerrohrbagasse:

Die Beimischung von Calciumcarbonat erzielte keine Erhöhung der charakteristischen Temperaturen, weiters verkleinerten sich die Schmelzbereiche (A - C) bei beiden Ascheproben. Die Fließtemperatur blieb jeweils unterhalb der Kugeltemperatur der unbehandelten Proben. Keine signifikanten Änderungen erbrachte Kaolin, es entstehen keinerlei neue höher schmelzenden Verbindungen mit den Aschekomponenten, welche das Ascheschmelzverhalten merklich beeinflussen könnten (Abb. 4.28).

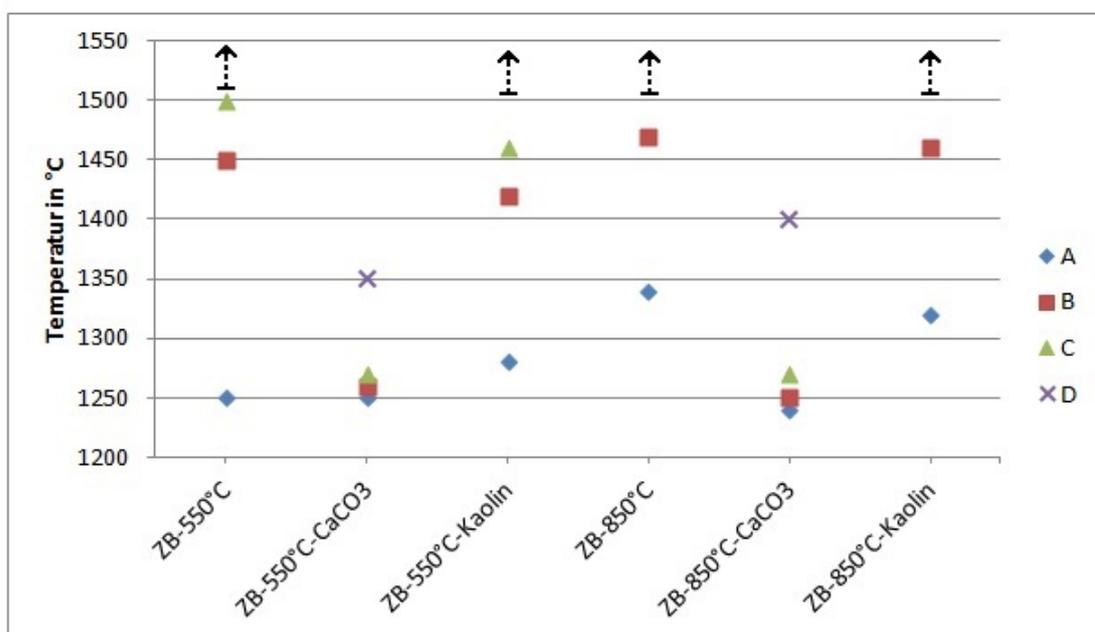


Abbildung 4.28: Charakteristische Temperaturen der Ascheproben ZB mit Additiven

Zieht man aber einen Vergleich mit den Schmelzkurven nach Abb. 4.29 der be- und unbehandelten Ascheproben, so lässt sich ein interessantes Phänomen feststellen, die CaCO₃ Zugabe unterdrückte ein Aufblähen der Probe bei beiden Temperaturvarianten, wo hingegen ZB-Kaolin ähnliche Flächenvergrößerungen aufweisen. Abb. 4.30 der Proben nach dem Versuch veranschaulicht dies ebenfalls.

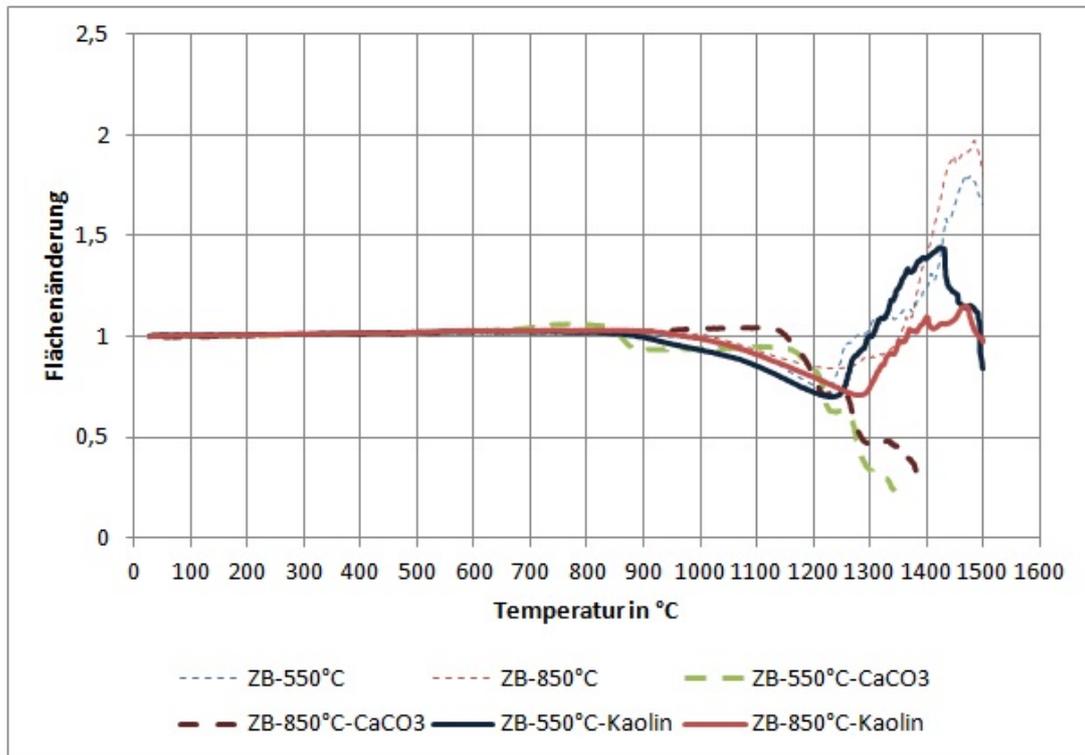


Abbildung 4.29: Schmelzkurven der Ascheproben ZB mit Additiven

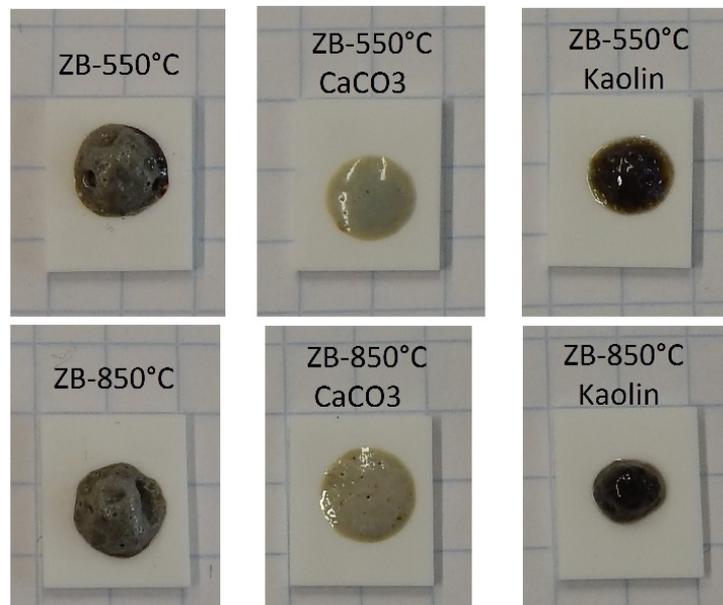


Abbildung 4.30: Ascheproben ZB nach dem Versuch

Trägt man nun die Proben MK mit wirksamen Calciumcarbonat- und MK, MS, OB, ZB mit Kaolinadditiv in das Dreiecksdiagramm aus Kapitel 3.4.6 ein, so lässt sich hiermit sehr gut eine Verschiebung in jene Bereiche mit höherer Erweichungstemperatur zeigen (Abb. 4.31). 3 Massen% Calciumcarbonat bewirken eine Steigerung des CaO-Gehaltes bei MK hin zu einem Erweichungsbereich von $DT > 1300\text{ °C}$, dies deckt sich mit dem gemessenen Wert von 1410 °C . Ähnliches ist bei der Kaolinzugabe festzustellen, jedoch mit einer Verschiebung hin zu sehr hohen SiO_2 - und Al_2O_3 -Anteilen. Bei der Olivenbagasse erfolgt eine Erhöhung in den mittleren Temperaturbereich von $1100 - 1300\text{ °C}$, der Messwert mit 1330 °C liegt nur etwas darüber. Die neuen Bereiche der Proben MS und ZB mit Kaolin entsprechen im Diagramm lediglich einer relativ kleinen Steigerung der Temperatur, wenn man sie mit den Messwerten aus Anhang C, Tab. C.4 vergleicht.

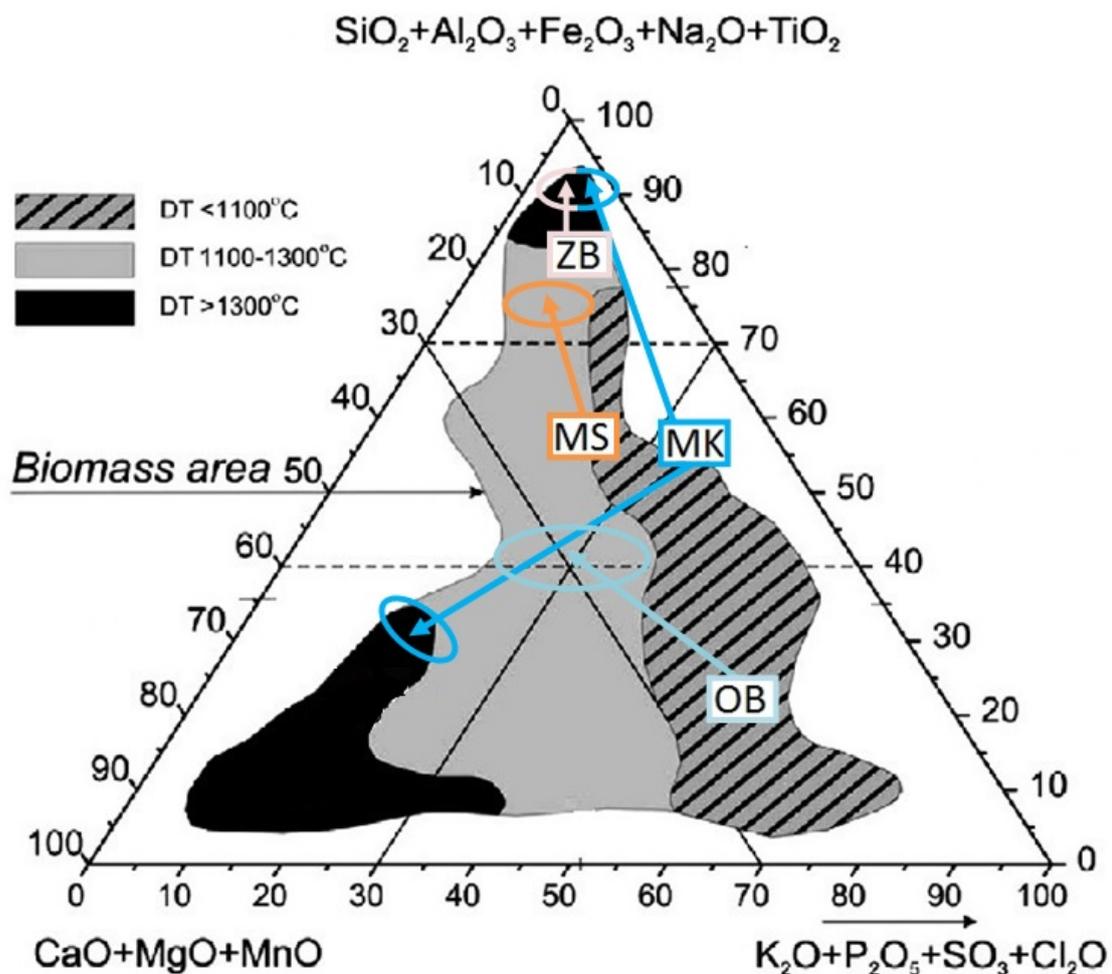


Abbildung 4.31: Dreiecksdiagramm Ascheproben mit Additiven

Neben einer Vorhersage der Erweichungstemperatur basierend auf den aschebildenden Komponenten mit dem zuvor benutzten Dreiecksdiagramm, gibt es auch die Möglichkeit anhand von empirischen Gleichungen diese zu ermitteln. Nach [12] wurde mittels einer Regression der partiellen kleinsten Quadrate (Partial Least Squares Model), basierend auf 67 verschiedenen Biobrennstoff-Aschen folgende Modellgleichung (17) für die Erweichungstemperatur (SOT) erstellt:

$$SOT = 1,81 \cdot c(CaO) + 4,20 \cdot c(Al_2O_3) - 2,41 \cdot c(K_2O) + 5,31 \cdot c(P_2O_5) + 1017 \quad (17)$$

Dabei sind $c(\cdot)$ die relativen Anteile in Massen% auf die Summe von 100 normiert.

Die daraus erhaltenen Werte der Proben bei 550 °C Veraschungstemperatur und 4 h Haltezeit sind in Tab 4.4 wiedergegeben. Hierbei lassen sich bei den holzartigen Biomassen sehr große Abweichungen von bis zu ca. 22% feststellen. Lediglich bei den restlichen Biomassen kann das Modell die realen Werte relativ besser abbilden. Doch nur für MK mit 50 °C Differenz zum Messwert erreicht die Modellgleichung die Vergleichsgrenze der Norm für die Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens.

Tabelle 4.4: Vergleich der Erweichungstemperatur zwischen Modell- und Messwert

	HP1	HP2	HP3	H	MK	MS	OB	ZB
SOT Modell in °C	1141	1148	1139	1141	1030	1099	974	1176
SOT gemessen in °C	1440	1400	1450	1470	980	1200	850	1250
Differenz in °C	-299	-252	-311	-329	50	-101	124	-74
Differenz in %	-20,8	-18,0	-21,5	-22,4	5,1	-8,4	14,6	-5,9

4.4 Einfluss der Additive auf den Aschegehalt

Die Zugabe von Additiven birgt jedoch einen Nachteil, welcher sich im erhöhten Aschegehalt widerspiegelt. In Abb. 4.32 sind die Gehalte der Proben mit wirksamen Additiven mit jenen der Unbehandelten verglichen. Dabei führt die Kaolinzugabe bei MS, OB und ZB zu einem ca. 25% höheren Aschegehalt relativ zur Ausgangsprobe, bei Maiskolben steigt dieser gar um ca. 58%. Das zusätzliche Calciumcarbonat bewirkt lediglich eine Erhöhung von ca. 17% bei MK.

Bei MK könnte man daher dem CaCO_3 den Vorzug gegenüber dem Kaolinadditiv unter dem Aspekt des maximalen Kosten-Nutzens in einer praktischen Anwendung geben.

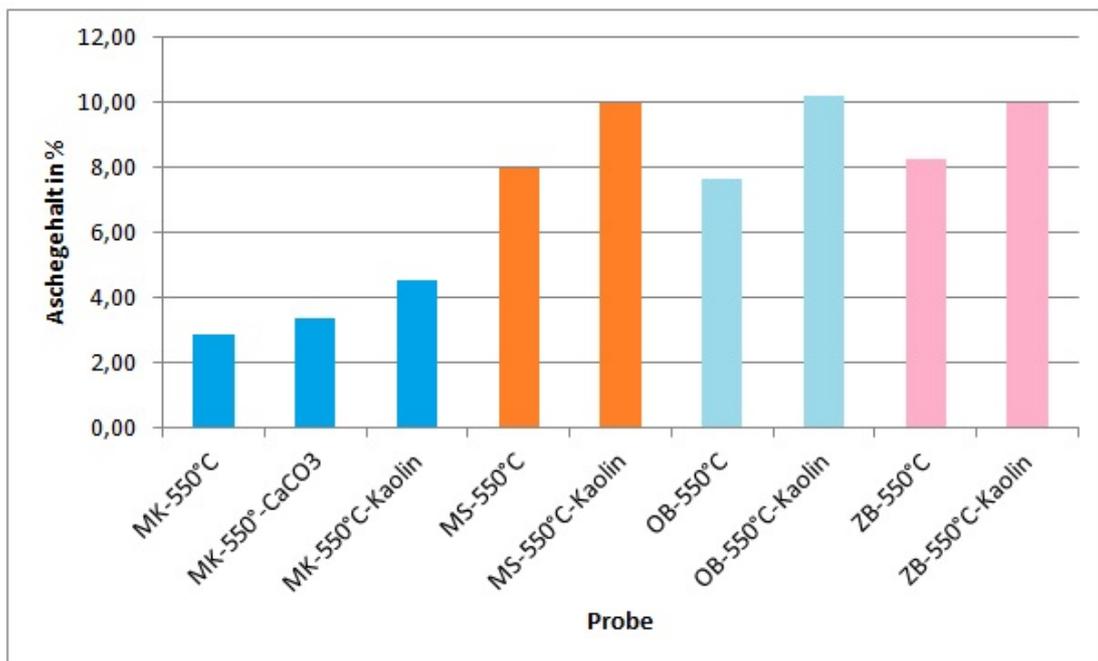


Abbildung 4.32: Aschegehalt der Proben mit und ohne Additiven im Vergleich

Kapitel 5

Schlussbetrachtung

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die in dieser Arbeit erfassten theoretischen Grundlagen konnten die Brennstoffe anhand ihrer chemischen Zusammensetzung und jener ihrer erzeugten Aschen den zu erwartenden Ascheschmelzverhalten zugeordnet werden. Dabei zeichneten sich die holzartigen Biomasseaschen (H, HP1, HP2 und HP3) durch ihren dominanten Anteil von Calcium im Ausmaß von annähernd der Hälfte bezogen auf deren Gesamtmasse aus. Dieser bewirkte ein Ascheschmelzverhalten mit hohen Erweichungstemperaturen von > 1400 °C.

Im Gegensatz dazu wiesen die vier untersuchten agrarischen Biomasseaschen aufgrund ihrer breitgefächerten chemischen Zusammensetzung ein sehr differenziertes Gebaren mit einem problematischen niedrigeren Erweichungsverhalten auf.

Die Proben Maiskolben und Maisstroh brachten trotz ihrer gleichen Pflanzenspezies andere Ergebnisse. Der Kaliumgehalt betrug fast das Doppelte verglichen mit jenem von Maisstroh, im Bezug zu Calcium war das Verhältnis annähernd umgekehrt. Daher lag auch die Maiskolbenprobe im unteren Erweichungsbereich von < 1100 °C, Maisstroh im mittleren von $1100 - 1300$ °C.

Die Zuckerrohrbagasse hatte mit dem höchsten Siliziumanteil unter diesen analysierten Proben auch den höchsten Erweichungspunkt. Auf der anderen Seite stand die Olivenba-

gasse, sie enthielt den größten Anteil an Kalium und war entsprechend prädestiniert für die Präparation mit Additiven.

Eine von 550 °C auf 850 °C gesteigerte Veraschungstemperatur führte nur bei der Oliven- und Zuckerrohrbagasse zu höheren Erweichungspunkten und bei HP1 war hier eine sinkende Tendenz, so wohl als auch bei ihrem Fließtemperaturen festzustellen. Maiskolben und Olivenbagasse zeigten bei den 850°C-Aschen um 50 °C geringere Fließpunkte. Bei der Zuckerrohrbagasse lagen sie alle über 1500 °C und die restlichen Ascheproben erfuhren keine nennenswerten Veränderungen.

Die beiden Additive Calciumcarbonat und Kaolin wurden für alle vier problematischen Biomassen eingesetzt. Dabei hinterließen sie bei der Zuckerrohrbagasse keine relevanten Verbesserungen im Bezug auf das Ascheschmelzverhalten, lediglich CaCO_3 unterband die auftretenden Blasenbildungseffekte bei beiden Aschepreparationstemperaturen durch Bildung einer höher viskosen Schmelze als bei der Ausgangsprobe.

Am besten geeignet waren beide Zusätze für die Maiskolbenprobe, dort konnte eine signifikante Steigerung über den oberen Erweichungsbereich > 1300 °C überall erzielt werden. Die Kaolinzugabe bewirkte eine Kaliumbindung und reagierte zu den höher schmelzenden Komponenten Kalsilit und Leucit. Das Calciumcarbonat ermöglichte die Reaktion zu Ca-Silikaten mit ebenfalls hohen Schmelzpunkten.

Maisstroh reagierte nur auf Kaolin im Sinne einer Verschiebung des Fließpunktes oberhalb von 1400 °C. Das CaCO_3 -Additiv bewirkte eher das Gegenteil, es brachte beide Proben geringfügig früher zum Schmelzen. Die Erweichungstemperatur konnte nur mit Kaolin bei der 550°C-Probe um 60 °C gesteigert werden.

Das Calciumcarbonat der Olivenbagasse beigefügt erbrachte bei der 550°C-Probe nur mäßigen Erfolg, es senkte die Erweichungstemperatur gegenüber der Unbehandelten, jedoch ermöglichte es eine Fließtemperatur von > 1500 °C aufgrund der Bildung von hochschmelzenden Ca-K-Phosphaten. Eine Herstellung einer 850°C-Probe mit CaCO_3 war nicht möglich, da sie bereits während der Präparation gänzlich aufschmolz. Das Zusetzen von Kaolin zur Olivenbagasse ermöglichte eine beachtliche Verbesserung im Erweichungsverhalten. Das Kalium wurde, wie bei der Maiskolbenprobe zu Kalsilit und Leucit in Reaktion gebracht.

Der Aschegehalt ließ sich nur bei der Maiskolbenprobe um 23% bei einer längeren Aufenthaltsdauer beim Veraschungsprozess reduzieren, alle anderen Ascheproben zeigten sich weitgehend unbeeinflusst. Bei den mit Additiven untersuchten Proben erhöhte sich der Gehalt an Asche bei Maisstroh, Oliven- und Zuckerrohrbagasse um rund 25%. Bei Maiskolben mit CaCO_3 betrug dieser Anstieg ca. 17%, mit Kaolin gar ca. 58%, als Konsequenz daraus sollte man hier aufgrund der höheren Anschaffungskosten anstatt Kaolin als Additiv CaCO_3 verwenden.

5.2 Conclusio

Insgesamt unterstreichen die erhaltenen Erkenntnisse dieser Arbeit das mögliche Potential der Nutzung von Additiven bei der Vergasung von problematischen Einsatzstoffen in einer Wirbelschicht hinsichtlich ihres Ascheschmelzverhaltens. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass das zu verwendende Additiv der spezifischen chemischen Zusammensetzung des Brennstoffes angepasst werden muss, um den höchsten Effekt in Bezug auf seiner Wirksamkeit und anfallenden Mehrkosten erzielen zu können.

Für dies kann der Ascheschmelzversuch erste Anhaltspunkte liefern, jedoch ist für eine erfolgsversprechende Brennstoff-Additivmischung ein Test in einer den realen Bedingungen abbildende Versuchsanlage zu empfehlen. Dadurch ließe sich der Einsatz in Wirbelschichten zuverlässiger nachweisen. Weiters könnten Mehrkomponenten Zusätze, sowie eine Kombination unterschiedlicher Biomassen ein breiteres Forschungsfeld hinsichtlich auf die Beeinflussung des Ascheschmelzverhaltens eröffnen.

Literaturverzeichnis

- [1] EN 14774–3:2009. *Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes Ofentrocknung – Teil 3: Wassergehalt in allgemeinen Analysenproben*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V, 2009.
- [2] EN 14775:2010–04. *Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V, 2010.
- [3] EN 15104:2011. *Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff – Instrumentelle Verfahren*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V, 2011.
- [4] EN 15289:2011. *Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V, 2011.
- [5] CEN/TS 15370–1:2006–12. *Feste Biobrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche – Teil 1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen*. CEN, 2006.
- [6] EN ISO 16967:2015–04. *Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung von Hauptelementen – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti*. Austrian Standards Institute, 2015.
- [7] EN ISO 16968:2015–05. *Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung von Spurenelementen*. Austrian Standards Institute, 2015.
- [8] EN ISO 17225–1:2014. *Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und –klassen Teil 1: Allgemeine Anforderungen*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V, 2014.

- [9] DIN 51719:1997–07. *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V, 1997.
- [10] DIN 51730:2007–09. *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Asche Schmelzverhaltens*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V, 2007.
- [11] Bauen A., Berndes G., Junginger M., Londo M., und Vuille F. *Bioenergy a Sustainable and Reliable Energy Source Main Report*. IEA Bioenergy, 2009.
- [12] Friedl A., Padouvas E., Rotter H., und Varmuza K. *Prediction of heating value of biomass fuel and ash melting behaviour using elemental compositions of fuel and ash*. Inst. Chemical Engineering, Laboratory for Chemometrics, Vienna University of Technology, 2004.
- [13] Bridgwater A. V., Hofbauer H., und van Loo S. *Thermal Biomass Conversion*. CPL Press, United Kingdom, 2009.
- [14] Gatterinig B., Hohenwarter U., und Karl J. *Ascheproblematik in biomassegefeuerten Wirbelschichtanlagen*. 11. Symposium Energieinnovation, Graz Austria, 2010.
- [15] Steenari B., Lundberg A., Petterson H., Wilewska Bien M., und Andersson D. *Investigation of Ash Sintering during Combustion of Agricultural Residues and the Effect of Additives*. Energy Fuels, 23, pp. 5655–5662, 2009.
- [16] Steenari B. und Lindqvist O. *High–Temperature reactions of straw ash and the anti–sintering additives kaolin and dolomite*. Elsevier, Biomass and Bioenergy, 14, pp. 67–76, 1998.
- [17] Boström D., Grimm A., Boman C., Björnbom E., und Öhman M. *Influence of Kaolin and Calcite Additives on Ash Transformations in Small–Scale Combustion of Oat*. Elsevier, Energy Fuels, 23, pp. 5184–5190, 2009.
- [18] Boström D., Fagerström J., Öhmann M., Näzeliuss I., und Bäfver L. *Fuel additives and blendings as primary measures for reduction of fine ash particle emissions—state of the art Final report*. UMEA Universität, 2012.

- [19] Lindström E., Sandström M., Boström D., und Öhman M. *Slagging Characteristics during Combustion of Cereal Grains Rich in Phosphorus*. Energy & Fuels, 21, pp. 710–717, 2007.
- [20] Wopienka E. *Properties and slagging behaviour of ashes from small-scale biomass combustion*. Technische Universität Wien, 2014.
- [21] Llorente F., Arocas D., Nebot G., und Garcia C. *The effect of the addition of chemical materials on the sintering of biomass ash*. Elsevier, Fuel, 87, pp. 2651–2658, 2008.
- [22] Hofbauer H., Veronik G., Fleck T., und Rauch R. *The FICFB–Gasification Process*. Austrian Energy & Environment, Graz, Austria, 1997.
- [23] Hesse Instruments. *Das Erhitzungsmikroskop und die Software EMI III*. Hesse Instruments Dr. Axel Hesse, 2015.
- [24] Schmid J. *Development of a novel fluidized bed gasification system for increased fuel flexibility*. Vienna University of Technology Institute of Chemical Engineering, 2014.
- [25] Kaltschmitt M., Hartmann H., und Hofbauer H. *Energie aus Biomasse*. Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [26] Kluge M. und Lüttge U. *Botanik: Die einführende Biologie der Pflanzen*. John Wiley & Sons, 2012.
- [27] Mikroanalytisches Laboratorium, Fakultät für Chemie, Universität Wien. C H N Analyse. <https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn.htm>. Aufgerufen am 08-05-2016.
- [28] Xiong S., Burvall J., Örberg H., Kalen G., Thyrel M., Öhman M., und Boström D. *Slagging Characteristics during Combustion of Corn Stovers with and without Kaolin and Calcite*. Elsevier, Energy & Fuels, 22, pp. 3465–3470, 2008.
- [29] Loo S. V. und Koppejan J. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan, 2008.
- [30] Vassilev S. V., Baxter D., und Vassileva C. G. *An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase–mineral transformations of organic and inorganic matter*. Elsevier, Fuel, 112, pp. 391–449, 2013.

- [31] Vassilev S. V., Baxter D., und Vassileva C. G. *An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types*. Elsevier, Fuel, 117, pp. 152–183, 2014.
- [32] Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L., und Vassileva C. G. *An overview of the chemical composition of biomass*. Elsevier, Fuel, 89, pp. 913–933, 2010.
- [33] Vassilev S. V., Kitano K., Tekada S., und Tsurue T. *Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility*. Fuel Processing Technology, 42, pp. 27–51, 1995.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Anteil der Biomasse am weltweiten Primärenergiemix [11]	1
1.2	Potentiale von Bioenergie [11]	2
3.1	Phasen der thermo-chemischen Umwandlung von Biomasse [25]	11
3.2	Übersicht der Betriebsweisen und Vergasungsmittel [25]	14
3.3	Vergasungsmittel und entsprechende Produktgase [25]	15
3.4	Grundtypen der Vergasertechnologie [25]	15
3.5	Bauformen Festbettvergaser [25]	17
3.6	Bauformen von Wirbelschichtvergaser [25]	18
3.7	Funktionsprinzip der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung [24]	20
3.8	Aschebildungsprozess [18]	23
3.9	Anlagerungsvorgänge am Partikel [14]	26
3.10	Agglomerationsarten [14]	27
3.11	Funktionsschema Ascheschmelzversuch [23]	28
3.12	Charakteristische Temperaturen nach CEN/TS 15370-1 [5]	29
3.13	Einfluss der wesentlichen aschebildenden Komponenten auf die Erweichungs- temperatur [31]	31
3.14	Dreiecksdiagramm der aschebildenden Komponenten nach [31]	32

4.1	Verwendete Proben Holzspäne (H) und Holzpellets (HP1, HP2 und HP3) . . .	36
4.2	Verwendete Proben Maiskolben (MK), Maisstroh (MS), Olivenbagasse (OB) und Zuckerrohrbagasse (ZB)	37
4.3	Aschegehalt der Proben H, HP1, HP2 und HP3 in Abhängigkeit der Haltezeit bei 550°C	42
4.4	Aschegehalt der Proben MK, MS, OB und ZB in Abhängigkeit der Haltezeit bei 550°C	42
4.5	Aschekomponenten der analysierten Proben	44
4.6	Aschekomponenten der analysierten Proben	44
4.7	Dreiecksdiagramm der aschebildenden Komponenten der analysierten Proben	45
4.8	Erhitzungsmikroskop	47
4.9	Probenhalter mit integriertem Thermoelement	48
4.10	Erweichungstemperaturen der Ascheproben	49
4.11	Fließtemperaturen der Ascheproben	50
4.12	Schmelzkurven der Ascheproben HP3	51
4.13	Schmelzkurven der Ascheproben MK	52
4.14	Schmelzkurven der Ascheproben MS	53
4.15	Schmelzkurven der Ascheproben OB	54
4.16	Aufnahmebilder Ascheprobe OB, Veraschungstemperatur 710 °C	55
4.17	Schmelzkurven der Ascheproben ZB	56
4.18	Charakteristische Temperaturen der Ascheproben MK mit Additiven	58
4.19	Schmelzkurven der Ascheproben MK mit Additiven	59
4.20	Ascheproben MK nach dem Versuch	59
4.21	Charakteristische Temperaturen der Ascheproben MS mit Additiven	60

4.22	Schmelzkurven der Ascheproben MS mit Additiven	61
4.23	Charakteristische Temperaturen der Ascheproben OB mit Additiven	62
4.24	Schmelzkurven der Ascheproben OB mit Additiven	63
4.25	Ascheproben OB nach dem Versuch	63
4.26	Probe OB-850°C-CaCO ₃ nach der Veraschung	64
4.27	Ascheproben OB-850°C im Vergleich mit und ohne Kaolin	64
4.28	Charakteristische Temperaturen der Ascheproben ZB mit Additiven	65
4.29	Schmelzkurven der Ascheproben ZB mit Additiven	66
4.30	Ascheproben ZB nach dem Versuch	66
4.31	Dreiecksdiagramm Ascheproben mit Additiven	67
4.32	Aschegehalt der Proben mit und ohne Additiven im Vergleich	69
B.1	Ascheproben HP3, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C	82
B.2	Ascheproben MK, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C	82
B.3	Ascheproben MS, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C	83
B.4	Ascheproben OB, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C	83
B.5	Ascheproben ZB, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C	83
B.6	Aufnahmebilder MK, Veraschungstemperatur 550 °C	84
B.7	Aufnahmebilder MS, Veraschungstemperatur 550 °C	85
B.8	Aufnahmebilder OB, Veraschungstemperatur 550 °C	86
B.9	Aufnahmebilder ZB, Veraschungstemperatur 550 °C	87

Tabellenverzeichnis

3.1	Bestandteile anorganischer Komponenten in Pflanzen nach [29]	8
3.2	Physio-chemische Eigenschaften von Biomassen nach [32]	10
3.3	Umwandlungsprozesse nach [30]	21
4.1	C-H-N Analyseergebnisse der Biobrennstoffe	38
4.2	Gesamtgehalt an Chlor und Schwefel	39
4.3	Wassergehalt der Proben	40
4.4	Vergleich der Erweichungstemperatur zwischen Modell- und Messwert	68
C.1	Aschegehalt aller Proben	88
C.2	RFA Ergebnisse der Ascheproben	89
C.3	Charakteristische Temperaturen der Ascheproben	90
C.4	Charakteristische Temperaturen der Ascheproben mit Additiven	91

Anhang A

Abkürzungen

H Holzspäne

HP1-3 Holzpellets 1-3

MK Maiskolben

MS Maisstroh

OB Olivenbagasse

ZB Zuckerrohrbagasse

A Erweichungstemperatur in °C

B Kugeltemperatur in °C

C Halbugeltemperatur in °C

D Fließtemperatur in °C

ΔH Reaktionsenthalpie in kJ/mol

M_{ad} Wassergehalt in %

A_d Aschegehalt in %

m_1 - m_3 Masse in g

SOT Erweichungstemperatur in °C

c(.) Anteil in Massen%

Anhang B

Bilder



Abbildung B.1: Ascheproben HP3, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C



Abbildung B.2: Ascheproben MK, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C



Abbildung B.3: Ascheproben MS, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C

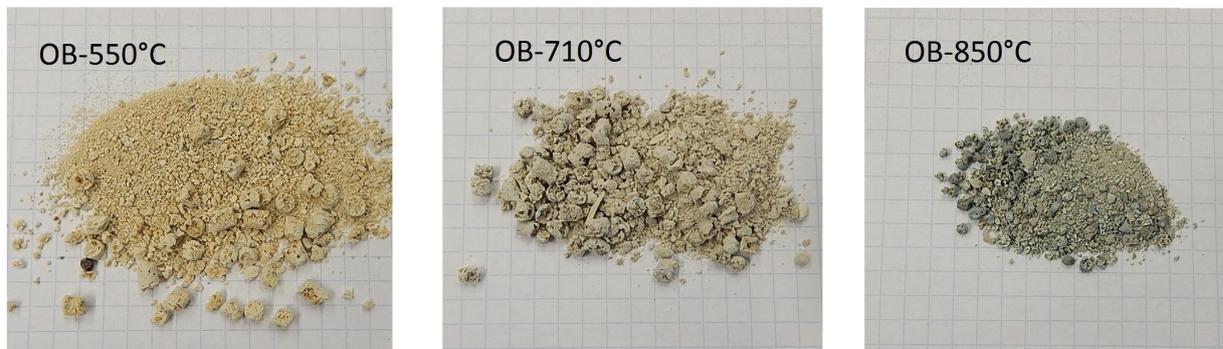


Abbildung B.4: Ascheproben OB, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C



Abbildung B.5: Ascheproben ZB, Veraschungstemperaturen 550 °C, 710 °C und 850 °C

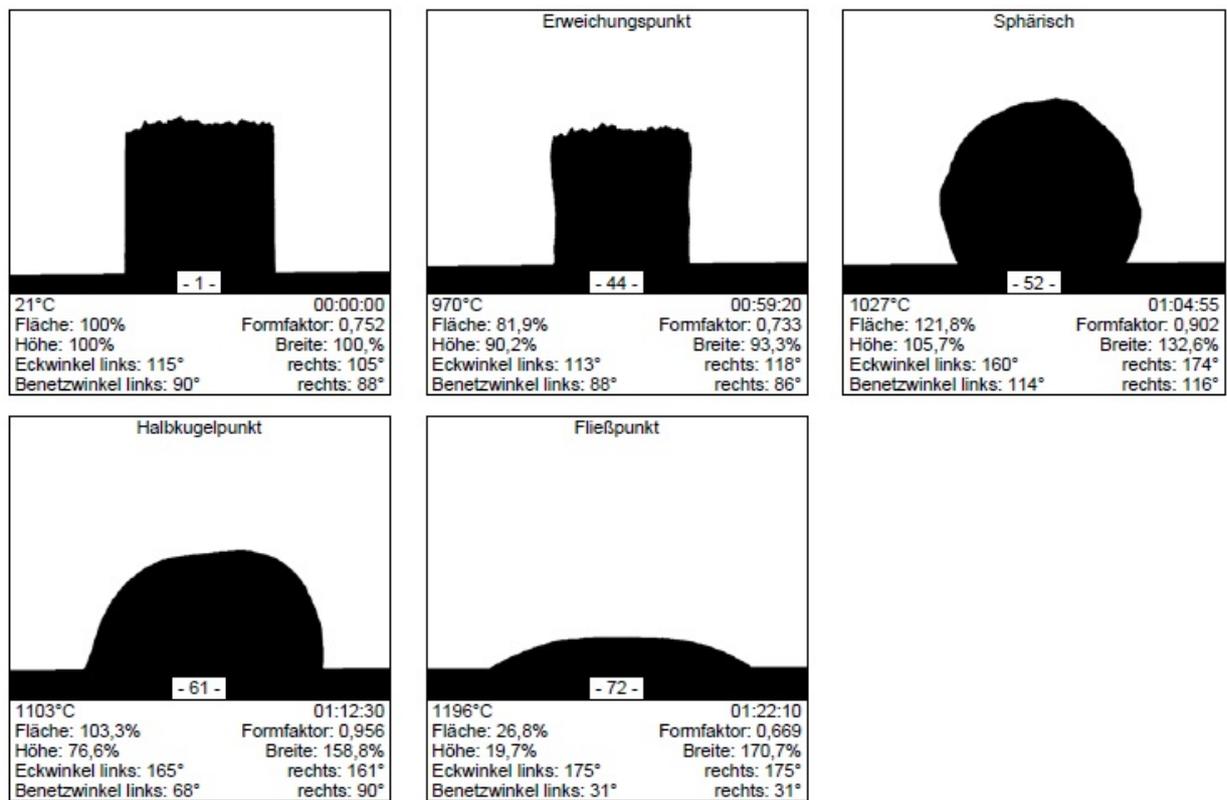


Abbildung B.6: Aufnahmebilder MK, Veraschungstemperatur 550 °C

ANHANG B. BILDER

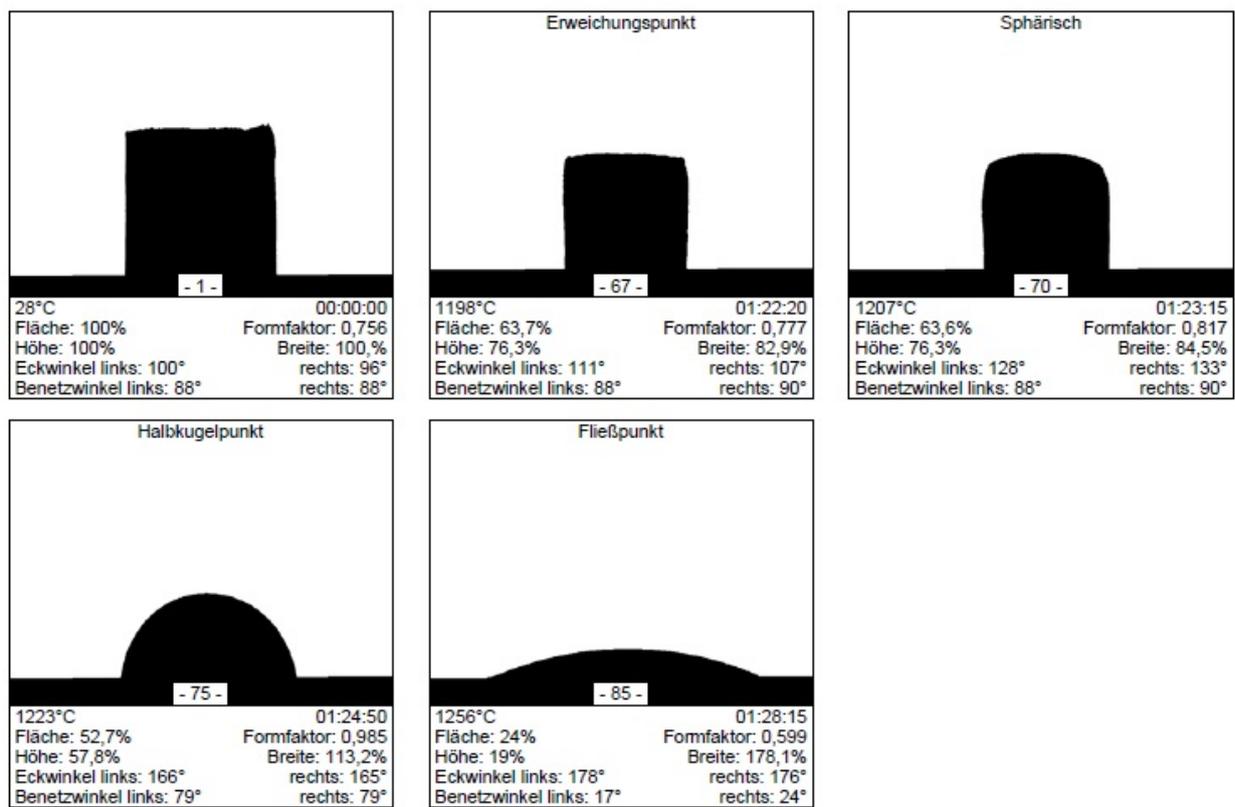


Abbildung B.7: Aufnahmebilder MS, Veraschungstemperatur 550 °C

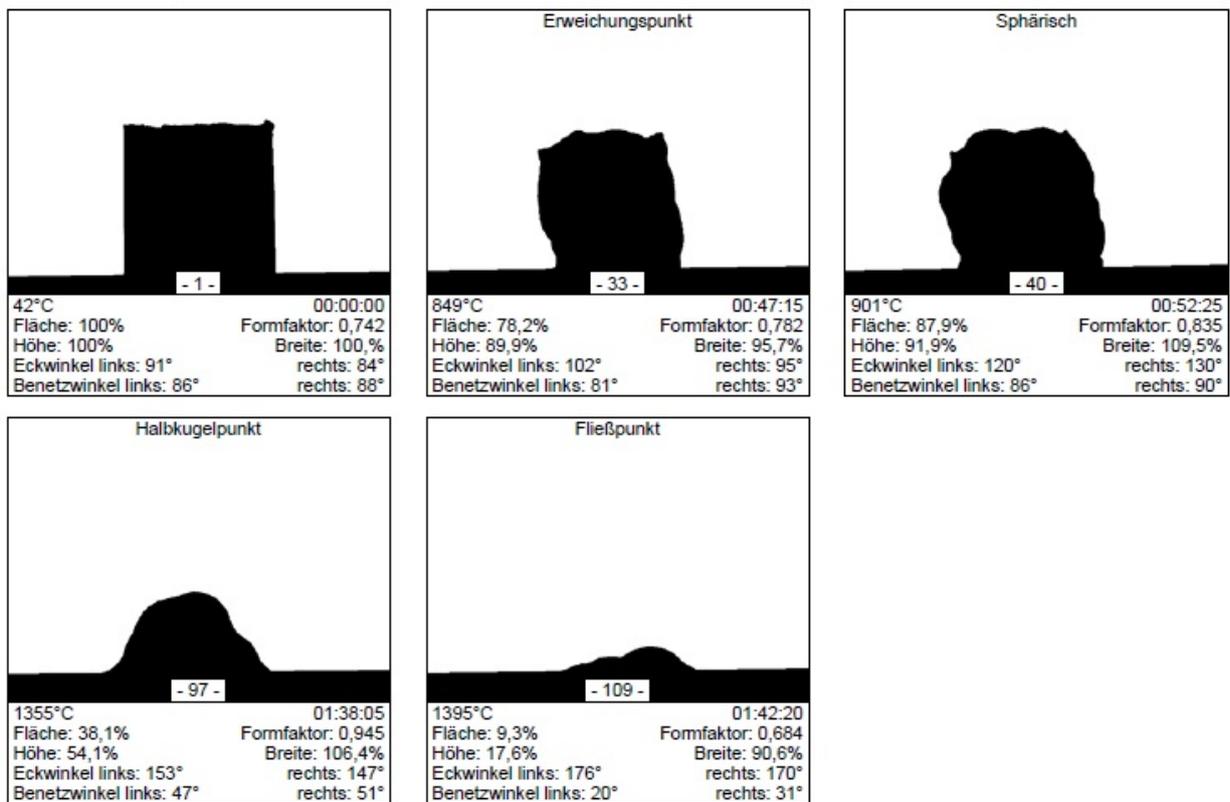


Abbildung B.8: Aufnahmebilder OB, Veraschungstemperatur 550 °C

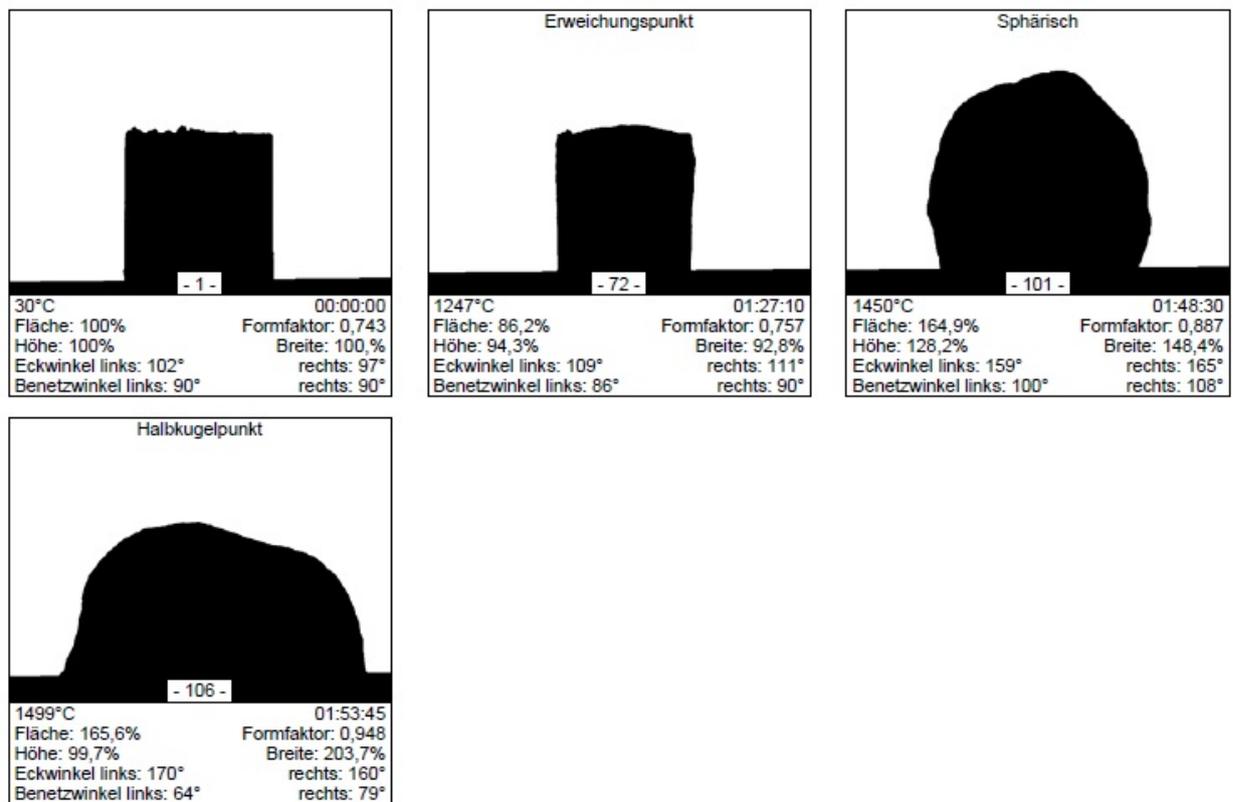


Abbildung B.9: Aufnahmebilder ZB, Veraschungstemperatur 550 °C

Anhang C

Messergebnisse

Tabelle C.1: Aschegehalt aller Proben

	2h	4h	6h	mit CaCO ₃ 4h	mit Kaolin 4h
H	0,33	0,33	0,35	-	-
HP1	0,28	0,31	0,29	-	-
HP2	0,32	0,31	0,31	-	-
HP3	0,29	0,31	0,30	-	-
MK	3,28	2,90	2,52	3,38	4,57
MS	7,71	7,98	7,72	-	10,00
OB	7,52	7,67	7,52	-	10,19
ZB	8,22	8,29	8,27	-	9,97

in Massen% Trockensubstanz

Tabelle C.2: RFA Ergebnisse der Ascheproben

	HP1	HP2	HP3	H	MK	MS	OB	ZB
MoO₃	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Nb₂O₅	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
ZrO₂	0,02	0,03	0,02	0,02	0,08	0,06	0,01	0,09
SrO	0,47	0,35	0,39	0,27	0,05	0,11	0,01	0,08
PbO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
As₂O₃	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
ZnO	0,59	1,01	0,53	0,49	0,11	0,04	0,07	0,09
CuO	0,11	0,06	0,07	0,07	0,07	0,04	0,57	0,02
NiO	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,19	0,01
Co₃O₄	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,41	0,00
Fe₂O₃	0,91	3,24	2,01	1,67	3,55	2,28	1,19	2,07
MnO	5,44	4,09	3,71	4,80	0,10	0,13	0,04	0,26
Cr₂O₃	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,53	0,04
V₂O₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
TiO₂	0,12	0,19	0,20	0,17	0,57	0,44	0,08	0,52
CaO	55,16	41,26	46,98	42,65	5,63	10,87	11,86	4,48
K₂O	13,40	12,83	13,58	13,56	26,43	14,23	42,51	5,91
Cl	0,01	0,07	0,12	0,19	1,21	1,30	3,54	0,03
SO₃	2,95	2,48	3,69	3,09	1,68	2,87	5,28	2,92
P₂O₅	3,07	4,06	3,29	3,71	3,80	3,25	8,07	2,15
SiO₂	6,19	16,68	12,03	16,45	41,05	46,79	12,92	70,79
Al₂O₃	1,63	3,79	2,69	3,31	9,37	6,07	2,47	5,59
MgO	8,35	8,44	9,16	7,76	5,01	10,19	6,08	4,26
Na₂O	1,07	1,33	1,44	1,72	1,19	1,29	4,12	0,66

in Massen% Trockensubstanz

Tabelle C.3: Charakteristische Temperaturen der Ascheproben

	A	B	C	D
	°C	°C	°C	°C
H-550°C	1470	1470	1480	1490
H-710°C	1460	-	-	-
H-850°C	1480	-	1490	1490
HP1-550°C	1440	-	-	-
HP1-710°C	1410	-	1460	1470
HP1-850°C	1370	-	1420	1440
HP2-550°C	1400	-	1470	1480
HP2-710°C	1460	-	1460	1470
HP2-850°C	1470	-	1470	1480
HP3-550°C	1450	-	1460	1470
HP3-710°C	1460	-	1460	1470
HP3-850°C	1460	-	1470	1490
MK-550°C	980	1030	1080	1170
MK-710°C	1050	1070	1150	1210
MK-850°C	970	1040	1090	1120
MS-550°C	1200	1210	1220	1260
MS-710°C	1190	1200	1220	1260
MS-850°C	1210	1210	1230	1280
OB-550°C	850	900	1350	1390
OB-710°C	1140	-	1360	1390
OB-850°C	1240	1320	1330	1340
ZB-550°C	1250	1450	1500	-
ZB-710°C	1230	1450	1490	-
ZB-850°C	1340	1470	-	-

A = Erweichungs-, B = Kugel-, C = Halbkugel-, D = Fließtemperatur

Tabelle C.4: Charakteristische Temperaturen der Ascheproben mit Additiven

	A	B	C	D
	°C	°C	°C	°C
MK-550°C	980	1030	1080	1170
MK-550°C-CaCO₃	1410	-	-	-
MK-550°C-Kaolin	1460	1470	1490	-
MK-850°C	970	1040	1090	1120
MK-850°C-CaCO₃	-	-	-	-
MK-850°C-Kaolin	1410	1430	1460	-
MS-550°C	1200	1210	1220	1260
MS-550°C-CaCO₃	1200	1230	1240	1250
MS-550°C-Kaolin	1260	-	1290	1420
MS-850°C	1210	1210	1230	1280
MS-850°C-CaCO₃	1210	1220	1230	1240
MS-850°C-Kaolin	1230	1250	1260	1400
OB-550°C	850	900	1350	1390
OB-550°C-CaCO₃	710	730	790	-
OB-550°C-Kaolin	1330	-	1460	1490
OB-850°C	1240	1320	1330	1340
OB-850°C-Kaolin	1460	-	1480	1490
ZB-550°C	1250	1450	1500	-
ZB-550°C-CaCO₃	1250	1260	1270	1350
ZB-550°C-Kaolin	1280	1420	1460	-
ZB-850°C	1340	1470	-	-
ZB-850°C-CaCO₃	1240	1250	1270	1400
ZB-850°C-Kaolin	1320	1460	-	-

A = Erweichungs-, B = Kugel-, C = Halbkugel-, D = Fließtemperatur