



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Dissertation

Untersuchung der Bildungsmechanismen von Agglomeratenkörper im Bettmaterial eines Biomasse-Wirbelschichtkessels

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
technischen Wissenschaften unter der Leitung von

a.o. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Winter

Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek

E 166

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der
Technischen Universität Wien

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Alexander Pesek

Matr.Nr.: 7425356

Anschrift: Castellezgassee 28//1/8, 1020 Wien

Wien, am 7.8.2015

.....

Inhaltsverzeichnis

<u>Abschnitt</u>	<u>Seite</u>
1	-1-
1.1	-4-
A	-5-
Grundlagen, Randbedingungen, Ausgangszustände	
A.1	-5-
A.2	-6-
A.3	-8-
A.4	-12-
A.5	-13-
A.6	-15-
A.6.1	-15-
A.6.2	-17-
A.6.3	-18-
A.6.3.1	-18-
A.7	-19-
A.7.1	-19-
A.7.2	-21-
A.7.3	-21-
A.7.4	-22-
A.8	-30-
A.9	-32-
A.10	-33-
A.11	-34-
A.11.1	-41-
B	-44-
Quantitative Erfassungen und Betrachtungen	
B.1	-44-

<u>Abschnitt</u>	<u>Seite</u>
B.2	Ascheanalyse -50-
B.3	Quantifizierung der Massenströme vor dem Kesseleintritt (Mengengerüst) -53-
B.4	Schwefel und Chlor -54-
B.5	Thermischer Bereich im Kessel in dem Schmelzen existieren können -55-
C	Postulierung über die Klumpenbildung im Wirbelbett -57-
C.1	Mögliche Abläufe im Sandbett -58-
C.2	Quarzglas -58-
C.3	Überlegungen zu Kontraindikationen der postulierten Behauptungen. -61-
C.3.1	Abgrenzung zu anderen Phänomenen der Kesseltechnik -61-

D	Fremduntersuchungen / Studien -63-
D.1	Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized- Bed- Combustion of Biomass Fuels -63-
D.1..1	Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized Bed Boilers -65-
D.1.2	Experience with Biomass and Waste in CFBs -67-
D.1.3	Testing Procedures for refractory material in bottom grid of biomass/waste- fired CFBs -68-
D.1.4	Ascheproblematik in biomassegefeuerten Wirbelschichtanlagen -70-
D.1.5	Aufbau von Coatingschichten in bei anderen Biomasse Verbrennungen -70-
D.1.6	Influence of Sand Contamination on Slag Formation during Combustion of Wood Derived Fuels -73-
D.1.7	Reactions between trace elements and sand bed particles in fluidized bed combustion of biomass and waste based fuels -74-
D.1.8	Löslichkeit diverser Oxide im Silizium-Sandbett -77-
D.2	Nachweis verschiedener Silikate in Schlacken und Bettaschen -78-

<u>Abschnitt</u>	<u>Seite</u>	
E	Nachweis verschiedener Silikate in Schlacken und Bettaschen	-79-
E.1	Analysen des Brennstoff	-79-
E.1.2	Auswertung der Brennstoffanalysen	-83-
E.1.3	Standardisierung der Brennstoffqualität durch die Silokreisläufe	-88-
E.1.4	Analysen der Kessel-Bodenaschen	-90-
E.1.5	Detaillierte Gesteungsszenarien der Agglomeraten im Kessel	-92-
E.1.6	Sandverklebungen durch Ascheschmelze	-93-
E.1.7	Agglomeratenkeimbildung	-94-
E.2	Brennstoffreinheit	-94-
E.2.1	Sortieren des Brennstoffes	-94-
E.2.2	Waschen des Brennstoffes	-95-
E.2.3	Co-Firering	-95-
E.2.4	Entrinden des Holzes vor dem Häckseln	-96-
E.3	Bettsand, mögliche Alternativen zum SiO ₂	-96-
E.3.1	Art des Bettmaterials und der darin enthaltenen Verbindungen	-96-
E.3.2	Feldspate	-97-
E.3.3	Olivin als Bettmaterial	-98-
E.3.4	Dolomite	-100-
E.3.5	Basalt und Basaltsand	-101-
E.3.6	Hüttenschlacke, Hüttensande	-102-
E.4	Art der Betriebsführung des Kessel samt Prozessparametern	-104-
E.5	Möglichkeiten der Zugabe von Stoffen (Additive) zum Brennstoff	-105-
E.5.1	Additiv zur Bindung der Alkalien durch Zugabe von Chloriden	-106-
E.5.2	Additiv: Kaolin und Flugaschen	-107-
F	Laboruntersuchungen der Probenkörper	-108-
F.1	TGA und DTA	-108-

<u>Abschnitt</u>	<u>Seite</u>
F.2	Kristallographische Analyse -112-
F.2.1	Cristobalit -116-
F.2.2	Systemeigene Quelle von Cristobalit -119-
F.3	EDX-Untersuchung und Materialbestimmungen -119-
F.3.1	Untersuchung einzelner Körner und der Matrix -121-
F.3.1.1	Bedingungen die zum Springen und Reissen von Siliziumreinkristallen führen -123-
F.3.1.2	Untersuchung der Matrix, eingeschlossener Sandpartikel und Holzreste -131-
F.3.1.3	EDX Meßdaten der Matrix -131-
F.3.1.3.a	Eine Analogie zur Feldspatmischungslücke -134-
F.3.2	Die Analogie zur Eutektik, amorphe Schmelze und rasche Erstarrung -134-
F.3.3	Quellen der Verunreinigungen -136-
F.3.4	Phasenumwandlungen des Silizium des Sandbettes -136-
F.4	Fazit der Untersuchungen -138-
G	Zusammenfassung der Erkenntnisse -138-
H	Lösungsaspekte -139-
	Anhang -141-
a1	Abkürzungsverzeichnis -143-
a2	Literaturübersicht -144-
a3	Literaturreferenzen -145-
a4	Lebenslauf -146-

Kurzfassung

Die Arbeit wurde durch das Auftreten von Agglomerationen im Kessel eines mit reinem Waldhackgut gefeuerten zirkulierenden Wirbelschichtkessels eines Kraftwerkes angeregt. Zur Entstehung und den Möglichkeiten der Vermeidung der Agglomeraten lagen nur wenige fundierte Erkenntnisse, jedoch viele Spekulationen vor. Die chemische Analytik war zur Abdeckung der Belange der Umweltschutzgesetzgebung ausgerichtet, jedoch nicht als umfassende Prozessbegleitung. Als Brennstoff wurde und wird unverfälscht reines Holz eingesetzt. Dies bedeutet aber, dass nicht nur die Energieträger: Zellulose, Lignin, Harze und Fette, sondern die holzartigen Pflanzen gesamthaft geschreddert und verbrannt werden.

Aus gezogenen Proben von Agglomeraten wurden jene ausgewählt die von einer glasartigen, adhäsiven Schichte massiv überzogen und durchtränkt waren. Weiters wurden in den Probekörpern Kavernen entdeckt, die ebenfalls mit dieser Schicht ausgekleidet sind, aber schwarz gefärbt waren. Zur methodischen Untersuchung wurden die Stoffströme um den Kessel erstellt und bilanziert. Es wurden die Analysen aller Stoffe erfasst und beurteilt. Damit konnte gezeigt werden, dass sich der Prozess kontinuierlich durch Erst- und Nachdotierung von Sand und Brennstoff selbst mit Fremdstoffen versorgt. Nun konnte in Kenntnis der Fremdstoffe postuliert werden, dass Reaktionen vom Bettsand mit den anderen Störstoffen und Verunreinigungen zur Bildung von Schmelzen mit geringem Schmelzpunkt führt. Die gefundene amorphe Form der Schmelze ist nur durch ausreichende rasche Abkühlung im Kesselinneren möglich. Es konnte keine kristalline Form festgestellt werden. Dass es sich um Tieftemperaturschmelzen handelt, ergibt sich aus der Tatsache, dass der Schmelzpunkt der gefundenen Schmelzprodukte im Betriebstemperaturbereich des Kessels liegen muß. Weitere Ergebnisse erbrachten die kristallografische Analyse, DTA und EDX Untersuchungen. So wird das SiO_2 im Zuge des Verbrennungsprozesses zu beta-Cristobalit umgewandelt, wobei die Umwandlung als Feststofftransformation abläuft. Bei absinkender Temperatur vollzieht sich die weitere Umwandlung in alpha-Cristobalit. Unabhängig davon, aber gleichzeitig, entsteht bei Kesseltemperaturen eine Si-reiche Schmelze. Diese wird erst durch das Vorhandensein der Beimengungen ermöglicht. Cristobalit entsteht während des Kesselbetriebes einerseits durch Umwandlung, andererseits durch Neukristallisation aus der geschmolzenen Matrix und, zu einem kleinen Teil, aus Abrieben der feuerfest Auskleidung. Dass die Schmelze amorph bleibt zeigt, dass es eine äußerst rasche Abkühlung im Kessel geben muss (Strähnen oder Betriebsende). Das Fehlen von Entglasungserscheinungen weist darauf hin, dass der Zusammenbruch der Luftströmungen im Kessel rasch nach Bildung der Agglomeraten erfolgt (keine mehrfache Aufheizung). Als Conclusio gilt, es ist alles zu tun ist um die als Verunreinigungen und Verschmutzungen auftretenden Reaktionspartner von der Brennkammer fernzuhalten. Das wäre primär durch Entrinden des Brennstoffes erreichbar, sowie durch den Einsatz von Reinsand hoher Qualität. Da das Kraftwerk den Brennstoff bezieht, wären die Lieferanten dringend in den Prozess mit einzubeziehen. Ziel sollte es sein die Energieträger Cellulose und Lignin aber mit geringen Anteilen an Rinden, Borken u.ä. zu verbrennen. Die Anwendung einer Reinform des Quarzsandes ist weniger eine technische denn eine Frage der Kostenrechnung.

Abstract

The work was inspired by the appearance of agglomerations in the CFB boiler of a power plant, fired with pure wooden chips. On the origin and the possibilities of avoiding the agglomerates few experiences, but a lot of speculation was available. The chemical analysis was aimed to cover the interests of environmental protection legislation, but not as a comprehensive process support. Fuel was and is chopped in the woods, shipped to a facility next to the power plant. There the trees are shredded and delivered to be burnt. However, this means that not only the energy carriers -cellulose, lignin, resins and fats-, but the woody plants totally are shredded and burned overall. Samples taken from those agglomerates some were selected that were massively exaggerated and imbued with a glassy, adhesive layer. Furthermore caverns have been discovered within the test specimens, which are also lined with this layer, but were colored black. For methodological study the streams were created around the boiler and accounted for. All materials were collected and assessed and analyzed if they could be harmful or not. It was thus demonstrated that the process continuously supplied through first and refill of sand and fuel itself with foreign substances. Now the foreign matter was postulated informed that reactions leading from bed sand with the other impurities and contaminants to form melts with low melting point. Found the amorphous form of the melt is possible only by a sufficient rapid cooling in the boiler interior –or the end of the process. It could not be determined crystalline form. That it is low-temperature fusing from the fact that the melting point of the melting products found must be within the operating temperature range of the boiler. Other results provided the crystallographic analysis, DTA and EDX examinations. Thus, the SiO₂ converted in the course of the combustion process to beta-cristobalite, wherein the conversion takes place as a solid transformation. At sinking temperature the further conversion into alpha-cristobalite takes place. Regardless, but at the same time in the boiler at operating temperatures a Si-rich melt is formed. This is only made possible by the presence of impurities. Cristobalite occurs during boiler operation on the one hand by the transformation, on the other hand by new crystallization out of the molten matrix and, to minor part, from abrasions of the refractory lining. That the melt remains amorphous indicates that there must be an extremely rapid cooling in the boiler (strands or the end of operation). The absence of devitrification recalls that the collapse of the air currents in the vessel soon after the formation of the agglomerates took place (no multiple heating). As Conclusion applies, it's all to do is to the reactants occur as impurities and contaminants away from the combustion chamber. That would be primarily through the debarking fuels reachable, and the use of clean sand quality. Since the power plant refers to the fuel suppliers would be strongly involved in the process with. The goal should be, to gain fuels compositions with an high amount of cellulose and lignin with small amounts of bark. The application of a pure form of the silica sand is less a technical than a question of cost accounting.

1. Einleitung

Unter dem Oberbegriff „Biosphäre“ ist der räumlich abgegrenzte Bereich zu verstehen in dem Leben (in allgemeiner Form) vorkommt. Bislang ist der Lebensbegriff lediglich für unseren eigenen Planeten bekannt. Es konnten bislang zwar Himmelskörper gefunden werden die prinzipiell für Leben geeignet wären, nur konnte bislang nicht nachgewiesen werden, dass sich Lebensformen auf diesen Planeten gebildet hätten. Dieses weist auf die Einmaligkeit des Systems „Erde“ im Universum hin. Die Biosphäre wird sich als dünne Hülle gedacht, die einen äußeren Bereich der Erde durchsetzt. Der Bereich reicht ungefähr von 60 km über bis 5 km unter die Erdoberfläche, vom unteren Saum der Mesosphäre bis in die obere Lithosphäre.

Biosphären werden im Allgemeinen als offene Systeme verstanden die den Austausch von Energieflüssen und Stoffströmen zulassen. Es handelt sich je nach Betrachtungsweise um weltumspannende Systeme bis hin zu beliebig definierbaren Subsystemen und biologischen Teilsystemen in begrenzten Räumen. Im Folgenden sei als Biosphäre das gesamte von Lebewesen genutzte Volumen der Erdoberfläche gemeint.

Während seiner Entwicklungsgeschichte hat der Mensch gelernt Energien zu nutzen. Aus der Erfahrung vergangener Generationen wurde das Feuer mit Brennstoffen der natürlichen Umgebung, vornehmlich Holz, als wichtigster Energieträger als Wärmequelle erkannt. Mit Holz konnten erste vorindustrielle Prozesse bewerkstelligt werden. Es konnte Kupfer, später auch Eisen erschmolzen und gestaltet werden. Erst als der Energiegehalt von Holz nicht mehr ausreichte um den Gesamtbedarf der Menschen an Energie zu befriedigen begann der Siegeszug fossiler Energieträger.

Der spezifische Energieinhalt fossiler Energieträger, deren wesentlich angenehmere Lagerungsmöglichkeiten sowie vielfältige Möglichkeiten des Handling, bereitete die folgenden technischen Entwicklungen ideal vor. Zudem enthält ein fossiler Energieträger etwa die 2,8 fache Energie gegenüber reinem Holz:

Holz: H_u 15 MJ/kg

gegenüber

Petroleum: H_u 43,1 MJ/kg (z.B. zur Beleuchtung in Lampen)

Aufgrund scheinbar unbegrenzt vorhandener Primärenergieträger und der Leistungskraft menschlicher Ingenieurskunst entwickelten sich in rasantem Tempo Energieverbraucher in industriellem Maßstab um die Komfortansprüche des Menschen mit Produkten befriedigen zu können. Diese Welle unbefriedigter Gier nach Wirtschaftsgütern und der „Kleinigkeit an persönlichem Luxus“ die als Bedürfnisse, die nach außen getragen wurden, war durch die

Mangeljahre des Weltkrieges einerseits, andererseits durch die aus bereits höher industrialisierten Ländern herüberschwappende Werbung (USA) erklärbar. Als Beispiel kann der amerikanische Automarkt erwähnt werden:



Abb. 1 Ford- Werbeeinschaltung in einer Zeitschrift aus den 1950 er Jahren ¹

Abbildungen 1 und 2 zeigen im Stil der „heilen Welt“ die Vorzüge des Konsums und wecken die Bedürfnisse der Massen auf industriell gefertigte Produkte.

Die Reaktion der Biosphäre (=Natur) im Sinne schädlicher Prozesse für den Menschen war noch nicht ins Bewusstsein der Bevölkerung vorgedrungen und somit kein Argument für oder gegen Technologien.

Die moderne Umweltschutzbewegung begann mit der Gründung von Green-Peace 1971. Im Geiste der „Hippie-Bewegung“ verwurzelt, wurde aus einer Modebewegung die im harten Kern dem Aktionismus frönte, und durch spektakuläre Aktionen, die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit suchte. Die Umweltbewegung erweiterte ihren „Aufgabenbereich“ in örtlicher als auch fachlicher Hinsicht. Viele namhafte Experten schlossen sich der Bewegung an und begannen neben der Zivilisierung der politischen Ausdrucksweisen den Aktionismus politisch

¹ Bildquelle: :LOVEfords 2012 online unter <<http://forum.love-fords.org>>

zu etablieren und salonfähig zu machen. Es entstanden Parteien die schlussendlich in Volksvertretungen diverser Länder strandeten und heute ein eher karges Leben führen. Zurückgeblieben ist ein über alle Gebiete menschlichen Wirkens gültige Problemstellung: „Jede Veränderung an Parameter unseres Biotops verändert etwas an unserem Biotop selbst. Wie können wir etwas tun ohne nachhaltig die Auswirkungen unseres Tun und Handelns negativ ertragen zu müssen?“



Abb. 2 Werbefoto den 1950 er Jahren²

Der Wunsch „Zurück zur Natur“ entstand, als bereits die Auswirkungen vollindustrialisierter Gesellschaften in Industrienationen die Bevölkerungen zu Reaktionen zwang. Entsorgungsthemen wurden aufgeworfen, Recycling als ein Teil des Wirtschaftskreislaufes gesehen und es wurde versucht mittels Wiedergewinnung und Wiederverwertung die Prozesskreisläufe zu schließen.

In Zeiten in denen die Reaktionen unserer Biosphäre auf die Aktivitäten des Menschen bereits deutliche Einschränkungen unserer Handlungsfähigkeit zur Folge haben und beispielsweise die Konzentration an CO₂ in unserer Atmosphäre messbar und kontinuierlich zunimmt, hat man beschlossen als Entlastungsbeitrag zur CO₂ Gesamtemission des Landes ein Kraftwerk in Wien zu errichten das Holz verfeuert.. Dieses Kraftwerk arbeitet am Standort Wien Simmering im Verbund der Kraftwerksblöcke der WIENENERGIE.

Es handelt sich um ein Kraftwerk das per lege mit absolut reiner Biomasse (Waldhackgut) und in einem bestimmten, kleinem Maß mit Abfall (aber ebenfalls reines Holz) befeuert werden darf.

² Bildquelle : online unter <<http://www.mclellansautomotive.com>>

1.1 Die Eckdaten des Kraftwerkes, Einschränkungen

Der Arbeit zugrunde liegen Daten, Betriebsdaten, Pläne und Fakten der Jahre 2009 bis 2011. Die Erfahrungswerte resultieren aus der Tätigkeit des Betriebsleiters, die aus Gründen einer Erkrankung ab Mitte 2011 nicht weitergeführt werden konnte.

Änderungen im Betriebsregime sind daher ab Mitte 2011 nicht mehr berücksichtigt, da keine weiteren Informationen vorliegen.

Das Kraftwerk dient lediglich als Modell für Detailüberlegungen da die beschriebenen Problematiken grundsätzlich auf andere Anlagen übertragbar sind.

Chemische Analysen liegen seitens des WS eigenen Labors vor, Analysen der Lieferanten von Rohstoffen, sowie Nachweise aus behördlich vorgeschriebener Berichterstattung werden ebenso herangezogen. Abgerundet werden die Datenbestände durch Vergleichswerte aus Fremdstudien und weiterer Literatur. Umfassende Untersuchungen von Musterkörpern diverser Proben wurde durchgeführt.

Die Anlage des Kraftwerkes wurde im Verband großer Gasbefeuerter Kombi- und GuD Kraftwerksblöcke am Rand des Siedlungsgebietes der Stad Wien errichtet. Die technischen Eckdaten des beschriebenen Werkes sind:

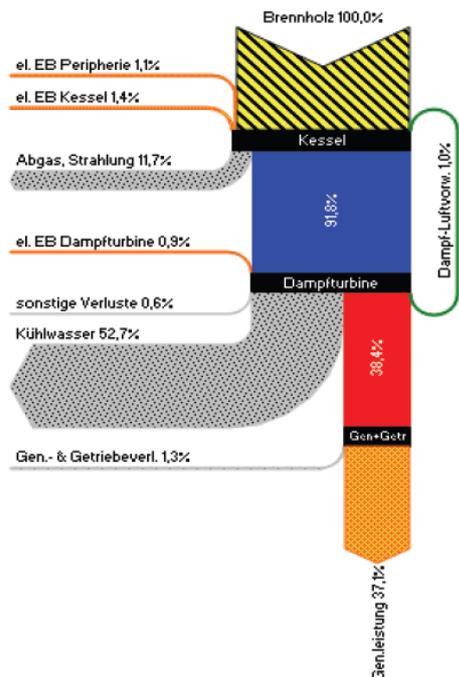
Eckdaten der Anlage:

Dampfprozess befeuert durch:

- Zirkulierende Wirbelschicht
- Brennstoffbedarf ca. 17-18 t/h (85 srm/h).
- Brennstoffvorrat im Werk ca.3 Tage (ca 7.500 m³).
- Brennstoffwärmeleistung: 65,7 MW (520 GWh/a).
- Heizflächen: 7.680m² (Verdampfer, Überhitzer, ECO, HD Überhitzer und ZÜ, Intrex)
- Entstickung :SCR
- Schwefel, Chlor, Fluor: vernachlässigbare Konzentrationen
- Staubabscheidung: Gewebefilter
- Elektrische Leistung Sommer :24,5 MW; Winter: 16,6 MW
- El. Wirkungsgrad bei reiner Stromerzeugung ca. 37%
- El. Wirkungsgrad bei reiner FW-Auskopplung ca. 25%

Die Wirkungsgrade der Hauptkomponenten der Anlage und deren Unterschiede zwischen Sommer- und Winterbetrieb ist folgend dargestellt:

Kondensationsbetrieb



Fernwärmebetrieb

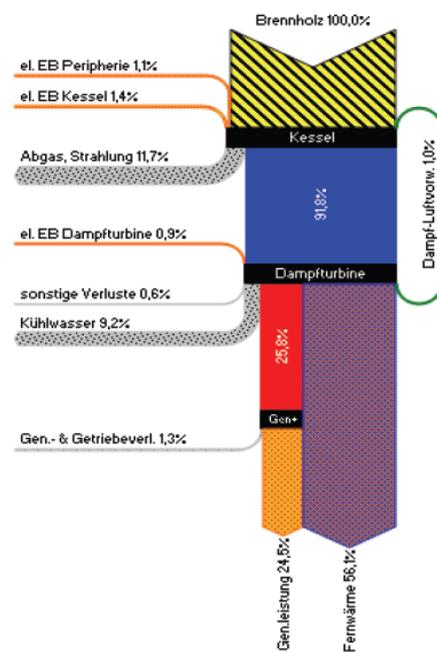


Abb. 3 Energieflußdiagramme für Sommer- und Winterbetrieb.³

A. Grundlagen, Randbedingungen, Ausgangszustände

A.1 Holz als Brennstoff

Die Planung des Kraftwerkes folgte einer Vorgabe des Eigentümers, im Raum Wien ein mit Biomasse befeuertes Kraftwerk zu errichten. Als generelle Randbedingungen galten stets die Prämissen der Sparsamkeit und des Kostenbewusstseins. Daher kamen zur Standortwahl nur bereits betriebseigene Grundstücke in Frage. Dies waren die Standorte KW- Leopoldau, KW Donaustadt und das KW Simmering. Das KW Leopoldau ist vom Flächenangebot her unzureichend, darüber hinaus war damals bereits die Absicht den Standort unbemannt zu betreiben. Das KW Donaustadt wurde aus innerbetrieblichen Gründen verschiedenster Natur abgelehnt. So verblieb der Großkraftwerksstandort in Wien Simmering.

Der Standort beherbergt traditionell Großkraftwerksblöcke zur kommunalen Energieversorgung (Strom und Wärme). Dies waren in der Vergangenheit

³ Quelle: S.ZAPREVA, Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit des größten Wald-Biomassekraftwerks Europas, Präsentationsunterlage, (Wien 26.09.2009) S12

Feststoffkesselanlagen (Kohle), sind heute Gaskesselanlagen teilweise mit der Option Ölbetrieb fahren zu können. Die Biomasse in jedweder Form stellt im Rahmen der vorhandenen Anlagenkonzeptionen einen Ausnahmefall dar. Beginnend mit Herausforderungen der Fördertechnik, über den Bereich Brennstoffhandling und Lagerung, bis zu Beschaffung und Logistik und zu Randthemen der sehr hohen Staub- und Schmutzbelastung durch Holzabfälle in sonst relativ reiner Umgebung (Filterhäuser der Gasturbinenanlagen) stellten das Kraftwerk stets vor die Sinnhaftigkeitsfrage. Tatsächlich mussten vom Lieferantenpartner des Brennstoff einige Vorleistungen erbracht werden um den Brennstoff aufzubereiten, zwischenzulagern und dem Werk "Just in Time" zuzuführen.

Trotz alledem hat man sich für "naturbelassenes Holz" als geeigneten Kompromiss und daher als Brennstoff entschieden.

A.2 Festlegung der Holzarten

Folgend ist in Auszügen der Bewilligungsbescheid für das KW angegeben der die verwendbaren Holzfraktionen wiedergibt:

B E S C H E I D S p r u c h

I .

Der Landeshauptmann von Wien erteilt die Genehmigung zur Errichtung und zum Betrieb des nachstehenden Biomasseheizkraftwerkes der Wienstrom GmbH im Standort Wien Simmering,

1. Haidequerstraße 1, zur Verbrennung von Biomasse, und zwar den in der Beschreibung näher angeführten nicht gefährlichen biogenen Abfällen gemeinsam mit Frischholz (vorwiegend Hackgut und Rinde aus dem Wald).

Die Genehmigung gilt nach Maßgabe der einen Bestandteil dieses Bescheides bildenden Beilagen Nr. 1 bis 100 und der unter II. genannten Auflagen.

Rechtsgrundlagen:

§ 37 Abs. 1 in Verbindung mit § 38 Abs. 1 bis 3, §§ 43 Abs. 1 und 3, 47 Abs. 1 und 3 Abfallwirtschaftsgesetz 2002 – AWG 2002, BGBl. I Nr. 102/2002 i.d.g.F., sowie § 78 Abs. 1 AWG 2002 in Verbindung mit der Abfallverzeichnisverordnung, BGBl. II Nr. 570/2003

.....

ff

.....

Beschreibung des Biomassekraftwerkes

Auf dem Kraftwerksgelände soll konkret auf dem Grundstück Gst-Nr. 1933/8, EZ 937, GB 01107 ein Biomasseheizkraftwerk zur Erzeugung von Strom und Fernwärme durch das Verbrennen der im Folgenden angeführten biogenen Abfälle gemeinsam mit Frischholz (vorwiegend Waldhackgut und die bei der Produktion von Frischholz vom Baumstamm abgetrennten Rinde) errichtet und betrieben werden:

<u>Schlüsselnummer</u>	<u>Abfallart</u>
17101	Rinde
17102	Schwarten, Spreißel aus sauberem, unbeschichtetem Holz
17201	Holzemballagen und Holzabfälle, nicht verunreinigt
17203	Holzwohle, nicht verunreinigt
91701	Garten- und Parkabfälle

Gemäß Abfallverzeichnisverordnung werden die obigen Schlüsselnummern ab 1.1.2005 den entsprechenden Abfallcodes des Europäischen Abfallverzeichnisses zuzuordnen sein, wobei sich folgende Abfallcodes ergeben:

Tabelle: Abfallcodes gemäß Abfallverzeichnisverordnung:

Abfallcode	Abfallart
020107	Abfälle aus der Forstwirtschaft
030301	Rinden und Holzabfälle
150103	Verpackungen aus Holz
191207 02	Holz mit Ausnahme desjenigen das unter 191206 fällt (nachweislich ausschließlich mechanisch behandeltes Holz)
191207 03	Holz mit Ausnahme desjenigen das unter 191206 fällt (behandeltes Holz, schadstofffrei)
200138 02	Holz mit Ausnahme desjenigen das unter 200137 fällt (nachweislich ausschließlich mechanisch behandeltes Holz)

200138 03	<i>Holz mit Ausnahme desjenigen das unter 200137 fällt (behandeltes Holz, schadstofffrei)</i>
200201	<i>kompostierbare Abfälle</i>

Abb.4 Auszug aus Genehmigungsbescheid MA 22- 2350/2004 ⁴

Das Kraftwerk wurde dimensioniert sowohl im Fernwärmebetrieb als auch im Kondensationsbetrieb arbeiten zu können und wurde daher für den permanenten Einsatz unter Vollastbedingungen geplant. Für Wartung und ungeplanter Maintenance wurden 500-700 Stunden vorgesehen.

Daraus ergibt sich der Brennstoffbedarf zu (Planwerte):

Brennstoffvorrat für ca. 20 min im Vorlagebehälter (Puffervolumen)

- Brennstoffmenge/Stunde:

ca. 75 – 80 srm/h (rd. 600.000 srm/a)

ca. 24t/h (rd. 190.000 t/a)

- Brennstoffwärmeleistung

65,7 MW ~ rd. 520 GWh/a

A.3 Holzlogistik

Zur Bewältigung der Planmenge an Brennstoff (ca. 600.000 SRM/ Jahr) ist eine spezialisierte Abteilung von Nöten die ständig in Kontakt mit Lieferanten steht und im Markt agieren kann. WIENSTROM als Betreiber von Gasanlagen war zunächst nicht in der Lage gewesen diese "artfremden" Aufgaben qualitativ und quantitativ zufriedenstellend zu bewältigen. Daher wurde die Kooperation mit einer Firma gewählt die über ausreichende Wirtschaftsstärke, einschlägigem Fachbackground und nationaler wie internationaler Reputation verfügt. Dies repräsentierten „Die österreichischen Bundesforste GmbH“ die nicht nur als Lieferant ins Boot geholt wurden sondern gleich als Teilhaber des Gesamtprojektes die Verantwortung für den gesamten Logistikbereiches übertragen bekamen. Damit war die Situation gegeben, dass für WIENSTROM der Verantwortungsbereich für Holz erst ab der Entladegasse des Holzes im Werksgelände begann und beginnt. Sämtliche Aktivitäten die mit dem Brennstoff zusammenhängen sind unter der Verantwortung der Bundesforste zusammengefasst und

⁴ Quelle : Genehmigungsbescheid des Landes Wien zur Errichtung des Kraftwerkes, MA22, (Wien 2004)

von WIENERENERGIE bis zum Zeitpunkt der Anlieferung nicht mehr beeinflussbar. Die Bivalenz der Aufgabenstellungen wurde durch die organisatorische Installation zweier Geschäftsführer unterstrichen.

Folgende Auszüge zweier Präsentationen [M.Bachhiesl; L.Gockner; S.Zapreva;M.Heinrici: Energetische Nutzung von Holz,... sowie: Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit des größten Wald-Biomassekraftwerkes Europas] zeigen schematisch den Materialfluß zum Kraftwerk:

Versorgung des Biomassekraftwerks Simmering

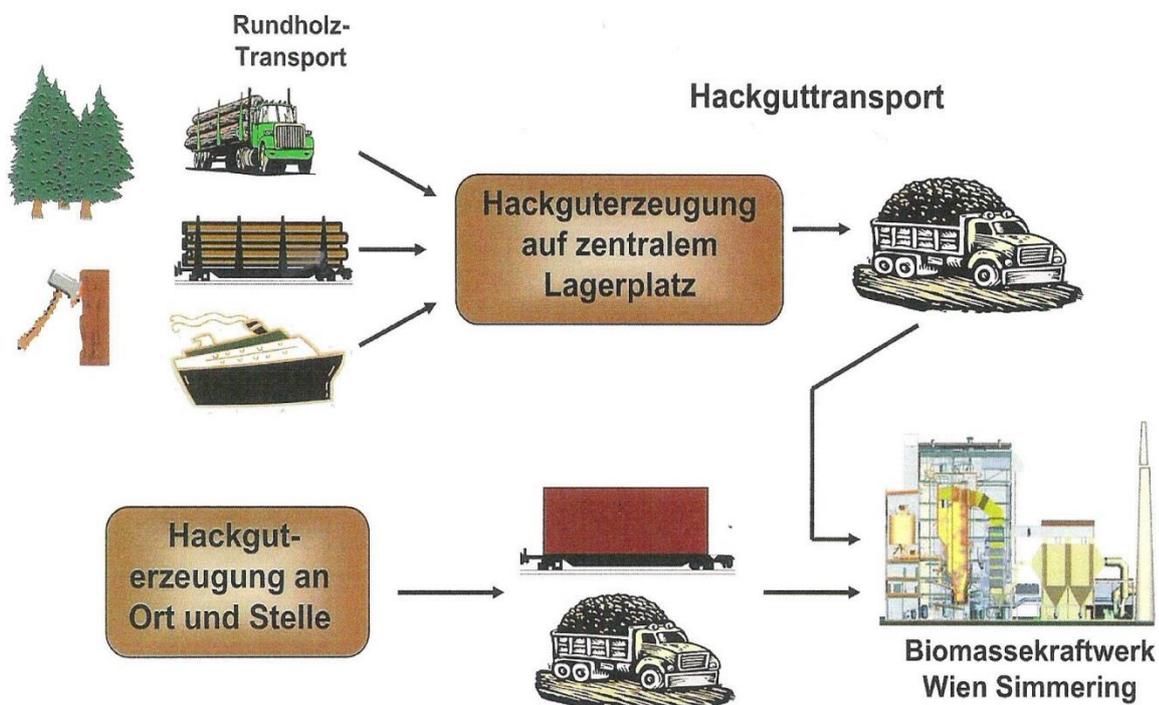


Abb.: 5 Darstellung der Versorgungswege des Kraftwerkes als Schema⁵

⁵ Bildquelle: Kurzbeleg :S.ZAPREVA, Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit...Präsentationsunterlage, (Wien 26.09.2009) S7

Holz (Art und Provenienz WIENENERGIE unbekannt) wird eingeschlagen, und mittels eines Transportmittels nach Wien verbracht. In Frage kommen der LKW Transport und der Schifftransport in den Albener Hafen in Wien. Der Bahntransport wäre grundsätzlich möglich, entfällt aber in der Praxis, da die Gleislage der ÖBB für diesen Fall die mehrfache Umkopplung der Züge, sowie schlussendlich den Einsatz einer Dieselschublock erforderlich machen würde und damit die Wirtschaftlichkeit des Vorhabens in Frage stellen würde.

Die Stämme werden auf dem zentralen Logistikbereich, dem „Hackplatz“ abgeladen, weiterbearbeitet und . Der Hackplatz wurde von den ÖBF eigens errichtet um folgenden Aufgabestellungen gerecht werden zu können:

- Zwischenlagern des Baumaterials bei Bedarf
- Schreddern der Stämme zu Hackgut
- Zwischenlagern der Hackschnitzel nach Bedarf
- Zusammenstellung des Materialmix um den Bedingungen des Liefervertrages zu entsprechen
- Beladen der LKW mit Hackgut zur Belieferung des Kraftwerkes
- Verwiegen der LKW zur Mengenbestimmung
- Entladen eventueller Rückweisungen und Entsorgung des Materials

Am Hackplatz sind weiters die Funktionen:

- LKW Einsatzsteuerung
- Regelmäßige ÖBF- interne Heizwertbestimmung
- Interne betriebstechnische Abläufe

integriert. Der Holzeinkauf wird jedoch von anderen Stellen der ÖBf durchgeführt.

Das Material wird jedoch nicht nur seitens ÖBF angeliefert, es werden auch Lieferanten beschäftigt deren Ladungen direkt im Wald und von privaten Kleinhäcklern hergestellt werden. Diese Lieferungen sollten nach dem Regelwerk zunächst an den Hackplatz geliefert werden, sodann verwogen, beprobt, gegebenenfalls vermischt werden um sodann das Kraftwerk zu erreichen. In der Praxis werden Lieferungen beobachtet die direkt aus einem Wald –ohne am Hackplatz gewesen zu sein- Material ablieferten das laut erstem Augenschein als problematisch und als nicht geeignet erschien. Daraufhin wurden Beurteilungen nach „Augenschein“ veranlasst. „Schlechtes Material“ bestand aus Holz dessen Struktur bereits aufgelöst erschien, zu Fasern zerfallen war oder einen ausgeprägten Geruch nach diversen Abbauprodukten aufwies. Weiters wurden Grünschnitte und Lieferungen mit deutlichem Gehalt an Staub, Eis oder Schnee als ungeeignet ins Protokoll aufgenommen. Ausgenommen waren Christbaumlieferungen die zur Erfüllung der Abfallentsorgungspflicht gemäß Bewilligungsbescheid erforderlich waren. Kontinuierlich erfolgte die Hu-Bestimmung sowohl von WIENENERGIE und ÖBF, deren Ergebnisse tendenziell voneinander abwichen.

Nach Abkippen in die Entladegasse des Kraftwerkes wird der Brennstoff nach übergroßen Stücken und Eisenteilen durchsucht und sodann in einen Silo (=Brennstoffvorrats Silo) gefördert.

Die Kapazität des Brennstoffsilo bietet Speichervolumen für rund 3 Tage (ca. 7.500 SRM max.) im Vollastbetrieb des Kessel. Es handelt sich um eine Betonröhre mit ca. 20 Meter Durchmesser und einer Bauhöhe von ca. 29 Metern. Das Material wird zum Dach des Silo gefördert und einfach in diesen abgeworfen. Das bedeutet, dass sich ein permanent wachsender Schüttkegel ausbildet der dem vorab gelieferten Hackschnitzel aufliegt. Eine Durchmischung mit schon lagernden Materials ist bis zu diesem Punkt nicht nachweisbar. Die Durchmischung kann nur innerhalb einer Lieferung durch die Einflüsse der Fördertechnik bzw. dem Abwurf in den Silo entstehen. Sonst ist das Material schichtenweise gelagert. Im Fall der längeren Lagerung infolge beispielsweise eines Defektes der Anlage muss das Lagergut umgeschichtet werden um Schwelbrände und Selbstentzündungen zu verhindern.

Der Silo verfügt über eine, um die Hochachse und gleichzeitig um die Längsachse rotierende Abkratzschnecke die den Brennstoff an der Unterseite des Silos nach innen abzieht und über weitere Förderbänder den Hubförderanlagen zuführt. Auf diese Weise kann eine gering gradige Durchmischung der Lieferungen erfolgen. Daraus kann abgeleitet werden, dass Lieferungen durch Umwälzbetrieb zwar in Schichten teilbar sind, Lieferungen untereinander aber nicht! Dies gilt für den Makrobereich. Im Mikrobereich werden sehr wohl kleinere Mengen Holzhackschnitzel untereinander ausgetauscht werden.

Für den Fall des Kesselbetriebes wird der Brennstoff aus dem Silo gefördert und über Förderbänder dem Kessel zugeführt. Zuvor ist noch eine kurze Verweilzeit im „Vorlagebehälter“ (mit einer Pufferwirkung von ca. 15 Minuten) und mehreren volumetrischen Vereinzeln (Mehrkammerschleusen) vorgesehen. Danach wird der Brennstoff mittels Sekundärluft und Schwerkraftwirkung in die Brennkammer des Kessel gefördert.

Folgende Grafik zeigt schematisch den Brennstoffweg von der LKW-Abladegasse im Kraftwerk bis zum Kesseleintritt.

➤ **Anlieferung**

- ◆ rund 2-3 LKW / h
- ◆ 20-25 Tonnen/LKW (rd. 70-80 t)

➤ **Brennstoffbunker**

- ◆ Länge 18m; Breite 7m; Höhe 3,9 m
- ◆ Fassungsvermögen: ca. 490 m³
- ◆ Förderung mittels Schubboden

➤ **Metallabscheider**

➤ **Scheibensichter**

- ◆ Abscheidung > 250 mm

➤ **Brennstoffsilo**

- ◆ Dimension: Ø 20 m; Höhe 29 m
- ◆ Fassungsvermögen: ca. 7.500 m³
- ◆ Vorrat für rund 3 Tage

Brennstoffmanipulation

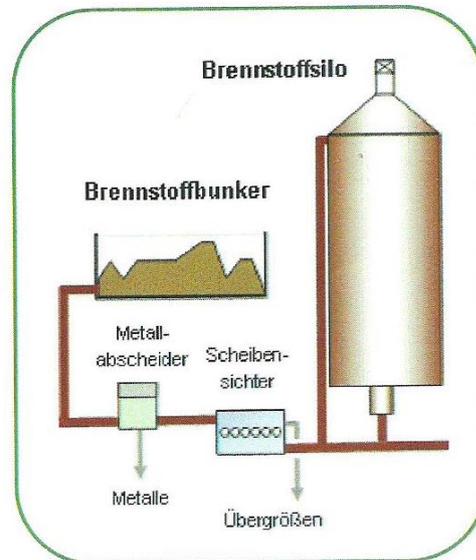


Abb.: 6 Brennstoffeinlagerung von Abladung bis Kesseleintritt und Eckdaten⁶

A.4 Holz, sein typischer Aufbau und seine Inhaltsstoffe

Der folgende Abschnitt dient zur Klärung grundlegender Fragen über den Brennstoff:

Ob reine Holzfraktionen (ohne Rinde oder Wurzelanteile sowie ohne Grünanteil) die Bildung von Verklumpungen des Bettsandes bei der Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschicht ermöglichen oder zumindest begünstigen können lässt sich ehesten verstehen wenn die chemische Zusammensetzung von naturbelassenem Holz betrachtet wird. Diese Untersuchungen wurden bereits oftmals mit guter Übereinstimmung der Analyseergebnisse durchgeführt.

Folgende Tabelle [1] listet die elementaren Bestandteile des Holzes nach chemischen Elementen auf. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf die Trockenmassen:

⁶ Quelle: : Kurzbeleg :S.ZAPREVA, Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit...Präsentationsunterlage, (Wien 26.09.2009) S8

	C %	H %	O %	N %	S mg/kg	Cl mg/Kg	Asche %
Fichtenholz	50,3	6,2	43,1	0,2	50	<30	0,4
Buchenholz	49	6,1	44,3	0,3	70	50	0,5
Fichtenrinde	52,6	6	39	0,6	630	90	1,8
Buchenrinde	50,1	5,8	40,9	0,5	790	160	2,6

Tabelle 1: Vergleich von Stickstoff, Schwefel und Chlor in Holz und Rinde

Rinden enthalten meist neben den äußeren Rindenschichten ebenso die Innenrinde samt Wachstumsschicht des Baumes. Dies erklärt warum der Gehalt an stoffwechselfertigen Elementen in den Rindenfraktionen des Brennstoffes stark erhöht sind. Das Gesamtvolumen von Rinde an einem Baum beträgt

A.5 Holzfeuchte und Wassergehalt des Brennstoffes

Naturlasches Holz zeigt einen ständig schwankenden Gehalt an Wasser das im wesentlichen auf drei verschiedene Arten im Holz gebunden sein kann:

- 1.) Adsorptiv im Holz gebunden¹⁾
- 2.) Freie Flüssigkeit in Zellen und Kapillaren
- 3.) Als wässrige Lösungen im Holzgewebe und in Hohlräumen

Frisch geschlagenes Holz kann gewichtsmäßig mehr Wasser als Holzgewebe enthalten. Durch die Unterbrechung der Wassertransportwege bei der Schlägerung und der anschließenden Lagerung der Stämme verliert das Gewebe die Feuchtigkeit, wobei der Anteil des adsorptiv gebundenen Wassers zunächst im Baum verbleibt. Als Resultat erhält man die „Gleichgewichtsfeuchte“ die in etwa der Umgebungsfeuchte entspricht. Diesen Holzzustand bezeichnet man als „Lutro“ (= Lufttrocken) und schwankt zwischen 15 bis 20 %. „Atro“ (=absolut trocken) wird erreicht wenn das Material infolge eines technischen Prozesses mit Wärme behandelt und somit künstlich getrocknet wird. Dieser Zustand ist aber nicht ein dauerhafter Zustand sondern wird durch Aufnahme von Wasserdampf der Umgebung wieder zu Lutro umgewandelt. Atro Gewichtsangaben erfolgen zum Beispiel zur Normierung der Heizwertberechnungen.

Die Holzfeuchte beschreibt die Differenz von Frischgewicht des Holzes (G_u) und dem Atro Gewicht (G_o) in % .

- 1) Wasser und andere Inhaltsstoffe sammeln sich an den Grenzschichten der verschiedenen Gewebsschichten des Holzes , nicht im Gewebe selbst

$$u = (G_u - G_o) / G_o \times 100$$

Mit: u =Holzfeuchte [%]

G_u ... Gewicht bei U % Feuchte

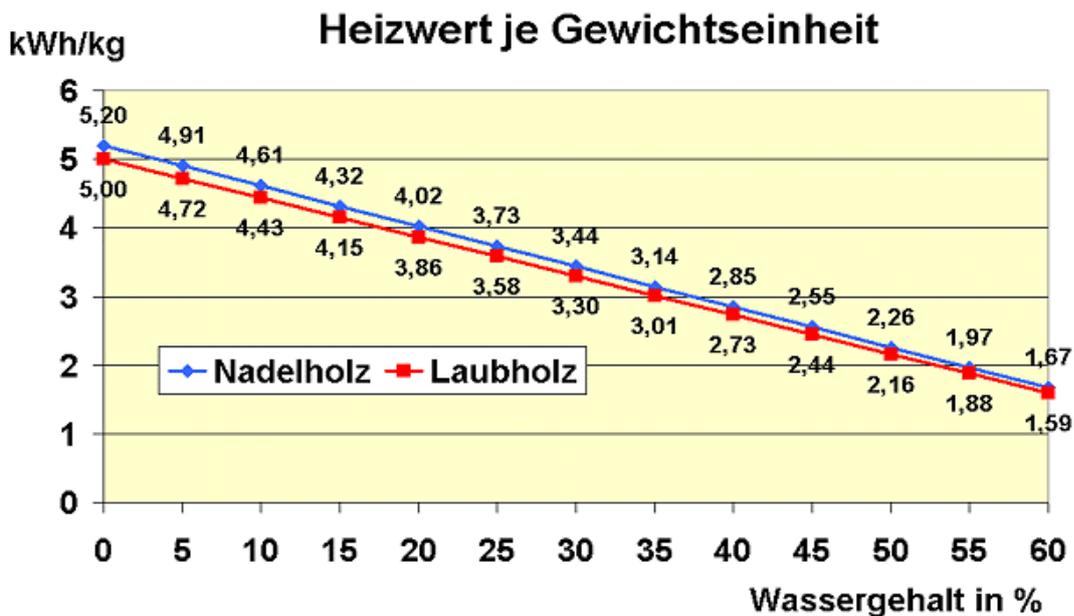
G_o ... Gewicht atro

Wird die Holzfeuchte auf das Frischgewicht bezogen erhält man:

$$x = (G_u - G_o) / G_o \times 100$$

Mit: x = Wassergehalt [%]

Folgende Abbildung veranschaulicht den Zusammenhang von Heizwert und Holzfeuchte:



Darstellung 1: Heizwert in Abhängigkeit vom Wassergehalt⁷

Für die weiteren Betrachtungen seien Rinden und alle anderen Randschichten des Baumes ausgeschlossen. Das reine –lignifizierte- Baumgewebe (=Holz) ist für die weiteren Betrachtungen zu bevorzugen, da es ein standardisiertes Material darstellt, das untereinander (Baumsorten) vergleichbar ist.

⁷ Bildquelle : Gerhard Elsner, Wikipedia, 15.11. 2006 Public Domain Lizenz: GFDL CC BY-SA 3.0 online unter <http://wikipedia.de/wiki/org>

A.6 Zusammensetzung von Holz

Zusammensetzung von Holz nach Bestandteilen	in % ca.
Cellulose	50
Hemicellulosen	25
Lignin	25
Extraktstoffe	<5
Aschenbildende Mineralstoffe	<1

Tabelle 2: Zusammensetzung von Holz⁸

Ebenso bedeutend ist der Aufbau von Holz nach seinen "konstruktiven" Bestandteilen von grundlegender Bedeutung. Dies um vor allem jene Bestandteile der Pflanzen zu identifizieren die Verdachtsstoffe für die Sandverklumpung eintragen könnten.

A.6.1 Cellulose, HemiCellulose und Lignin

Die Cellulose, als Bestandteil von Pflanzen ist der volumenmäßig größte Bestandteil der gesamten Biomasse der Erde. Der Grundbaustein von Cellulose ist die Glucose oder der Traubenzucker als das Monomer. Die Verkettung der Glucosemoleküle führt zur Bildung langkettiger Cellulosemolekülen.

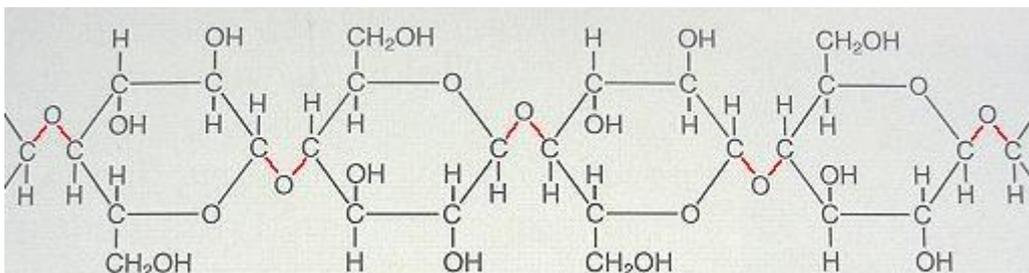


Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau von Cellulose. [1]

⁸ Quelle : K.SEEGER, R. MARUTZKY.: Energie aus Holz...(Leinfeld-Echterdingen 1999)S30

Die Hemicellulose bildet die nächste große Gruppe der Cellulosen. Die Hemicellulosen werden ebenfalls aus Glucosen gebildet, jedoch sind deren Zusammensetzung vielfältiger und der Polymerisationsgrad geringer als bei der Cellulose. Die chemischen Basisstoffe sind jedoch gleich.

Der „Zement“ zwischen Zellwänden, Zwischenräumen und Hohlräumen ist der Füllstoff „Lignin“. Das Lignin ist für die Verholzung der Pflanzenstrukturen zuständig und wird in die Zellwände eingelagert. Das Lignin in Verbindung mit den Faserstrukturen der Pflanzen ist für die Stabilität und Festigkeit von Holz verantwortlich. In Abb. 8 ist die Struktur von Lignin prinzipiell dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist Lignin von seinem Aufbau her ein hochmolekulares Polymer mit aromatischer Grundstruktur.

Zusammen ergeben Cellulose, HemiCellulose und Lignin etwa 95% der Holzmasse.

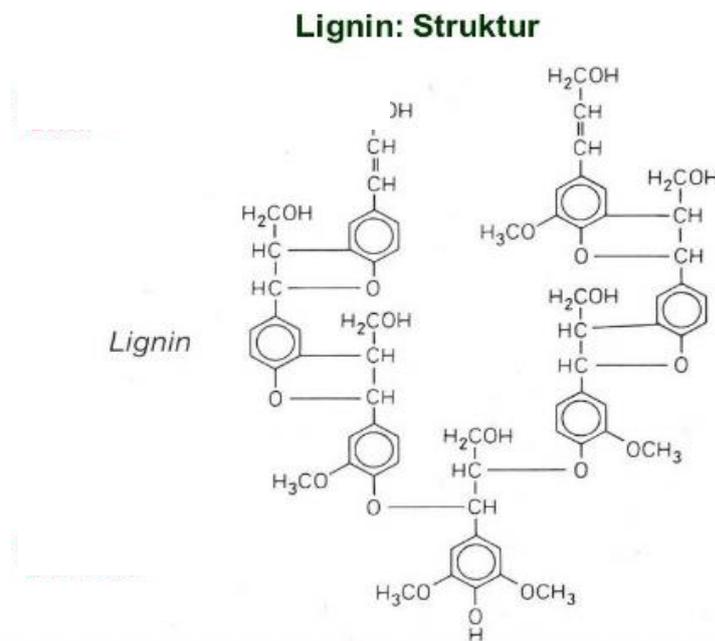


Abb.: 8 Die Ligninstruktur der Cellulose ⁹

Alle Bestandteile des reinen Holzes (Waldhackgut), die aus dem Shredder laufen und dem Kessel als Brennstoff zugeführt werden, bestehen in ihren chemischen Zusammensetzungen aus diversen Zucker, die ihrerseits aus den Elementen Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff bestehen. Die Verbrennung dieser Stoffe wandelt die Bausteine des Holz in Wasser, in CO bzw. CO₂ um. Störstoffe bzw. kontaminierende Stoffe aus der Gruppe der Alkalien und Erdalkalien sind in Splintholz und Kernholz nicht zu finden. Ausgenommen sind die Substanzen die in den horizontalen Transportadern des Baumes bewegt werden. Jedoch

⁹ Bildquelle: Thomas Boller, Pflanzenphysiologie, Präsentation, online unter: <http://www.plantbiology.unibas.ch/teaching/pflanzenphysiologie/index.htm>

sind diese Mengen im Vergleich zu Gesamtpflanze unvergleichlich klein. Gleiches gilt für die Gruppe der HemiCellulosen und der Lignin Bestandteile im Material.

Als Eintragsmöglichkeit bleibt nur die Möglichkeit der Verschmutzung und der Eintrag parallel zum Holz im Zuge der Anlieferung des Brennstoff mit verschmutzten Transportbehältnissen oder die Zumischung zum reinen Holz.

Holz stellt im Allgemeinen einen sehr reinen Stoff dar.

A.6.2 Extraktstoffe

Unter der Überschrift „Extraktstoffe“ werden Wachse, Fette, Proteine, Aminosäuren, Stärken und mineralische Stoffe sowie Harz zusammengefasst. Verbrennungstechnisch sind Harze, Wachse und Fette von Bedeutung, da deren Heizwert bei etwa 38 MJ/kg gegenüber reinem Holz mit 11 - 18 MJ/kg ähnlich hoch dem reinen Lignin gelegen ist. Das Gesamtvolumen der Harze eines Baumes beträgt 1 – 3 %. Es sind Harzvorkommen zu unterscheiden die in den Parenchymzellen des Baumes vorkommen als auch das Harzvorkommen das in den radial angelegten Harzgängen zu finden ist. Es handelt sich um funktional unterschiedliche Harzarten. Die in den Parenchymzellen vorkommenden Harze sind im wesentlichen Triglyceride, Fettsäuren, Harzsäuren, Sterolen und Sterolestern. Damit legt der Baum Nahrungsreserven an und speichert Nährstoffe. Die Harze in den Harzgängen unterscheiden sich sowohl in ihrer Zusammensetzungen und vor allem in ihren physikalischen Eigenschaften. Es handelt sich überwiegend um Harzsäuren und Terpenen und dienen dem Wundverschluss des Baumes.

Der Verbrennungsprozess nutzt im Gegensatz zu anderer industriellen Verwertung des Baumes das volle Harzangebot (innere und äußere Lagerorte) des Baumes.

Der gesamte Anteil an Extraktstoffen eines Baumes wird mit etwa 5% abgenommen.

Somit verbleiben gesamt etwa 2 % für die verbleibenden Stoffe wie etwa Fette, oder mineralische Stoffe.

Alkalien, Erdalkalien oder chemische Verbindungen die Alkalien in ihrer Struktur eingebaut haben sind, falls dies vorkommen sollte, bei den Extraktstoffen mengenmäßig vernachlässigbar.

A.6.3 Aschenbildende Mineralstoffe

Aschenbildende Mineralstoffe wie zum Beispiel: Schwefel, Halogene und Schwermetalle sind auf Grund ihrer geringen Menge (<1%) pro Baum nicht relevant.

A.6.3.1 Rinde

Als Rinde wird umgangssprachlich der sichtbare, oberirdische Teil eines Baumes bezeichnet. Die Rinde eines Baumes umfasst jedoch weiters:

- .) Borke als Abschlußschicht und Schutz gegen Umwelteinflüsse
- .) Die Bastschicht (darunterliegend).
- .) Das Kambium (Wachstumsschicht; erzeugt Holzzellen und Bastschicht).

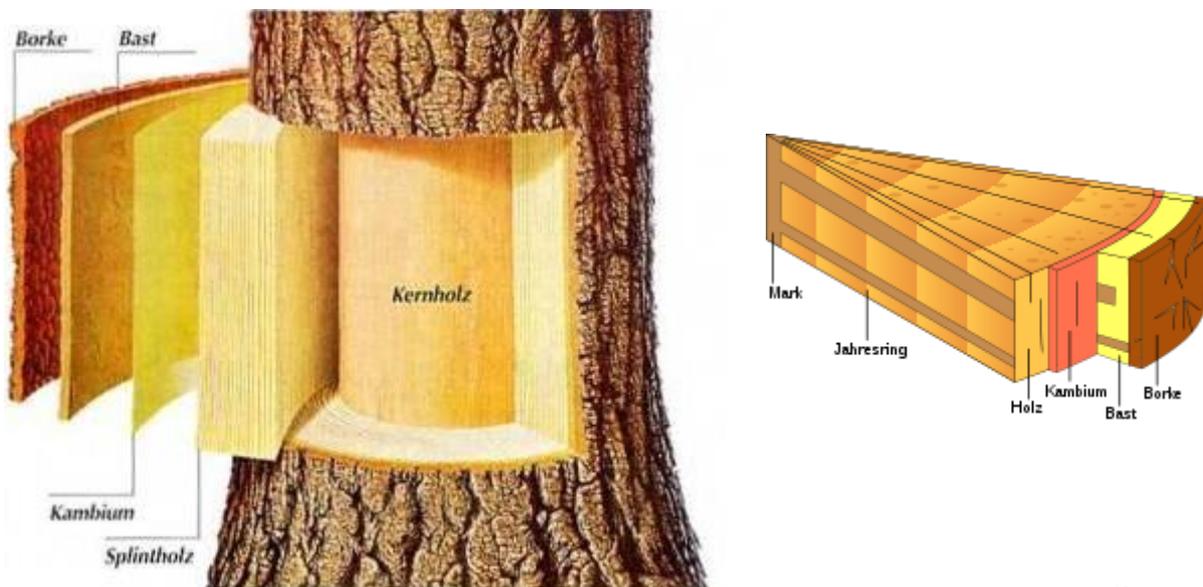


Abb.: 9 Gewebearten eines Baumes¹⁰

Der Rindenanteil beträgt etwa 5 – 10 % der Baummasse. Das Kambium ist das Stoffwechselzentrum des Baumes und durch die angelegten Transportwege zwischen Wurzel und Blattwerk relativ feucht. Weiters hat die Rinde Speicher- und Zwischenspeicherfunktionen. Die Rinden sind im Allgemeinen reicher an Kohlenstoff als Holz, enthalten vermehrt Schwefel, Chlor und Stickstoff. Bedingt durch die Fähigkeit der Speicherung von Elementen können zudem Schwermetalle, Chlor, Chrom, Fluor, Arsen und Kupfer in Spuren nachgewiesen werden.

Der Baum nimmt somit an seinem Standort auf was er, in gelöster Form, mit dem Wurzelwerk aufnehmen kann und speichert Nährstoffe im Bereich des Kambium bzw.

¹⁰ Bildquelle : online unter <<http://www.baumpflege-henken.de>>

Bastgewebe. Dies erklärt auch Schwankungsbreiten in den Elementaranalysen an festgestellten Elementen, da die Aufnahme von z.B. Alkalien vom Angebot des jeweiligen Standortes abhängen.

A.7. Verbrennung von Holz

A.7.1 Chemie der Verbrennung

Die Vorgänge bei der atmosphärischen Verbrennung von Holz sind hinreichend bekannt. Der folgende Abschnitt soll der Abrundung des Themas dienen und die Randbereiche der Verbrennungstechnologie beleuchten. Dabei wird nicht nur die Wirbelschichttechnologie betrachtet, vielmehr wird die Verbrennung konventionell beleuchtet. Es soll das Gefühl für den Brennstoff gefördert werden und Problembereiche diskutiert werden.

Die Prozessschritte bei der Verbrennung von Holz

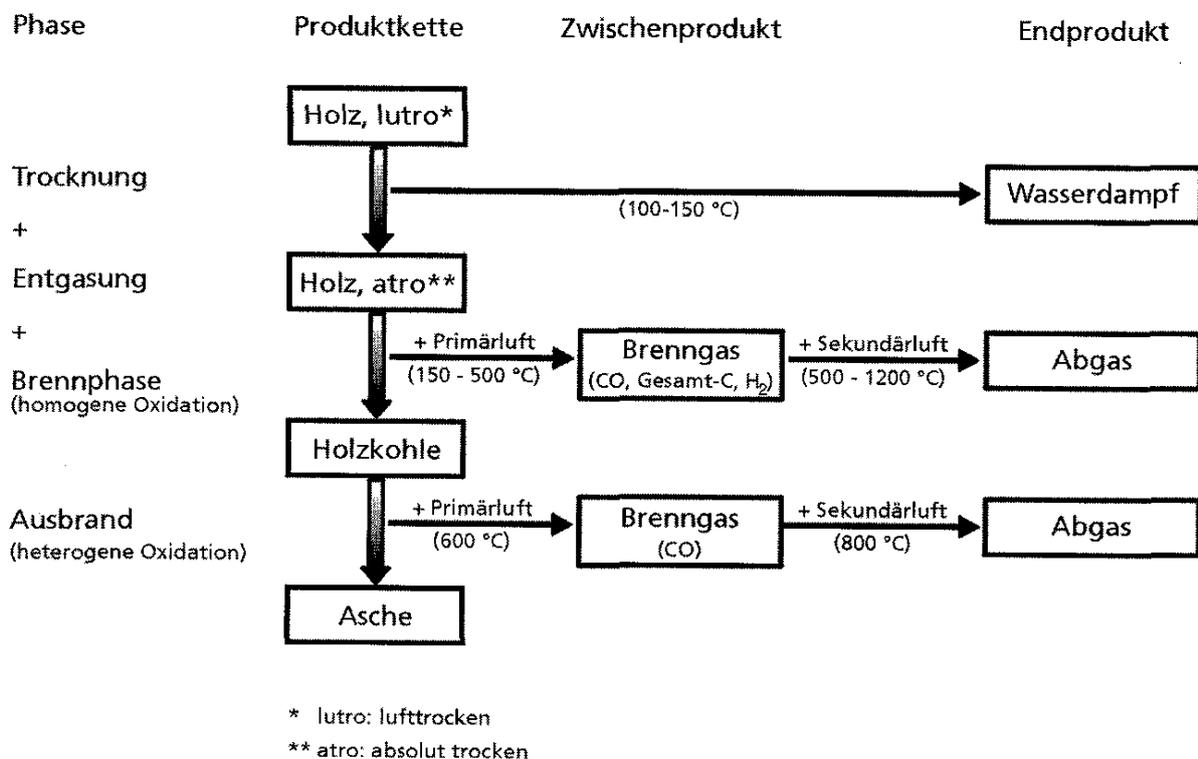


Abb.10: Die 3 Phasen der Verbrennung¹¹

Die Verbrennung von Holz kann in Form eines dreiphasigen Modells dargestellt werden:

Phase 1: Die Feuchtigkeit die im Holz gespeichert ist wird reduziert (ca. 15 bis 20 % der trocknen Masse). Die Energie für die Verdampfung des Wassers reduziert den Heizwert des Holzes und wird von der Strahlungswärme der umgebenden Brennraumwände und – sofern vorhanden – des Rostes zur Verfügung gestellt. Die Temperatur des Holzes übersteigt in dieser Zeit zufolge der Verdampfungsenthalpie des Wassers kaum 100 °C. Erst wenn das Holz sämtliches Wasser aus Hohlräumen und Zellen verdampft hat steigt die Temperatur. Ab 60 °C beginnt die Abgabe von organischen Abbauprodukten. Ab etwa 160 °C spricht man vom Bereich der Pyrolyse. Das Holz beginnt massiv zu entgasen. Bei steigenden Temperaturen erzeugen die Holzgase mehr Wärme als sie zur Freisetzung benötigen.

Diese Phase dauert bis etwa 600 °C an. Das Holz hat dann ca. 85% der Masse abgegeben (Wasser, CO₂, Holzgase). Es verbleibt Holzkohle als energiereicher Feststoff.

Während der Entgasung werden beim Holzfeuer etwa 70% des Heizwertes freigesetzt.

An die Entgasung schließt die Verbrennung der freigesetzten Holzgase an. Unter der Zugabe von weiterer Luft entwickelt sich ein sehr reaktives Gasgemisch in dem CO₂, H₂O und diverse Reaktionsprodukte der organischen Verbindungen des Holzes unter weiterer Abgabe von Wärmeenergie gebildet werden. Äußeres Zeichen der Reaktionen ist die deutliche Flammenbildung.

Werden die Verbrennungsvorgänge an dieser Stelle vorzeitig gestört, z.B. durch

Wärmeentzug, entsteht ein schadstoffreiches und geruchsintensives Gas, das außerdem mit schwer flüchtigen, organischen Verbindungen wie Russ und Teer beladen ist.

A.7.2 Energieinhalt von Holz

Der Energieinhalt vom Brennstoff Holz ist über den Heizwert H_u definiert der die gewinnbare Energiemenge darstellt. Der Wassergehalt im Rauchgas liegt wieder als Flüssigkeit (Kondensat) vor. Für Laubhölzer rechnet man mit einem Energieinhalt von 18,1 MJ/kg, Nadelhölzer liefern ca 19 MJ/kg.

Wie aus Abbildung 10 ersichtlich nimmt bei steigender Holzfeuchte der H_u ab. Ursächlich für steigende Feuchtigkeiten im Brennstoff sind zumeist unsachgemäße Lagerung des Materials (Nässe durch Regen). Der reale Energieinhalt errechnet sich über die Formel:

$$H_u = \{H_{u, \text{atro}} - [2.5 \cdot u[\%]/100]\} / (1 + u[\%]) \quad (\text{MJ/kg})$$

¹¹ Quelle und Bildquelle : Soutschek GmbH online unter <<http://ofenfeuer.de/global/pdf>>

Der Einfluß des Unterschiedes von hartem Laubholz (höhere Dichte daher höherer Energiegehalt) und Nadelholz verschwindet relativ rasch, werden Mischungen der Holzsorten hergestellt.

A.7.3 Die Verbrennung

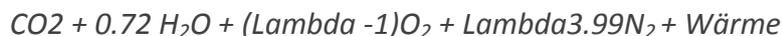
Für die Verbrennung wird der Idealfall der Verbrennung von reinem, unbehandeltem Holz herangezogen. Es wird vorausgesetzt, dass Störstoffe wie Schwefel oder Stickstoff nur in vernachlässigbaren Konzentrationen vorkommen und somit vernachlässigt werden können.

Holz enthält durchschnittlich ca. 50% (Gewichts%) Kohlenstoff, ca. 6% Wasserstoff, sowie 44% Sauerstoff. Dies entspricht der Summenformel: $CH_{1.44}O_{0.66}$. Die Verbrennung des gegebenen Materials mit idealisierter Luft (21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff) und einer üblichen Luftüberschußzahl von Lambda 1,5 bis 2,5 kann beschrieben werden:



Ergibt über die Bildung von Zwischenprodukten wie z.B. C, CO, H₂, C_m, H_n,...

zu:



A.2.2 Anlagen und Einrichtungen zur Verbrennung von Holz

Unter Biomasseanlagen sind einerseits Anlagen zur reinen Nutzung des Abwärmestroms zu reinen Heizzwecken einzelner Gebäude oder zur Speisung lokaler Nahwärmeinseln zu verstehen, wie auch andererseits Anlagen, die im Rahmen eines Verstromungskonzeptes den Energiegehalt von Biomasse zu elektrischer Energie umwandeln. Auf der Seite von Heizanlagen sind eher kleine dezentrale und privat betriebene Kleinkesselanlagen zur Verbrennung von Holzpellets zu finden. Auf der „Verstromungsseite“ sind Kesselanlagen in industriellem Maßstab zu finden die als Brennstoff zerkleinertes Holz (und eventuell andere Abfälle oder Biomassen) verwenden. An diese Kesselanlagen werden dann Generatoranlagen angeschlossen die mittels Abdampf des Kessels, meist über Turbinen angetrieben, Strom erzeugen. In kleinem Maßstab wurden auch Dampfmaschinen in Versuchsanlagen eingebaut. (z.B. Energieversorgungskonzept in Dürnkrot NÖ, 2005)

Bei Großfeuerungsanlagen realisiert man Feuerungen beispielsweise als:

- Rostfeuerungen
- Drehrohröfen
- Schleuderrad-Feuerung (Beschickungsvariante)
- Unterschubfeuerung
- Wirbelschichtfeuerung
- Wirbeldüsenfeuerung
- Einblasfeuerung
- Staubbrenner

Rostfeuerungen

Seit jeher verwendet die Menschheit Feuerstellen zur Nutzung des Feuer als Herd-, Koch-, und Wärmestelle. Die Problematik lag und liegt darin, dass in der Feuerstelle Brennmaterial, Asche und Schlacke zusammentreffen und im Betriebsfall der Feuerstelle kaum oder nur schwer voneinander trennbar sind. Somit beeinträchtigen sich die drei Stoffe laufend. Die Verbesserung dieser Situation und somit die älteste Lösung des Problems stellt die Rostfeuerung dar. Der Rost wird als Träger des Brennmaterials genutzt. Dadurch erfolgt die leichtere Durchströmung des brennenden Materials mit Frischluft. Die Lochung des Rostes bzw. die durchlässige Konstruktion desselben ermöglicht es den Brennstoff von allen Seiten her mit Luft zu versorgen. Die Aschen und Schlacken können vom Feuer getrennt und abgezogen werden. Im einfachsten Fall kann ein Schürhaken (Schüren des Feuers) Verwendung finden, im industriellen Maßstab wird der Rost bewegt und die Bewegungen alleine genügt zur Abtrennung von Aschen vom Feuer.

Roste werden nach seiner Bewegungsmöglichkeit im Wesentlichen unterschieden in:

Planrost

Als unbeweglicher Rost trägt der Rost lediglich den Brennstoff. Eine automatische Schürung des Feuers ist nicht vorhanden.

Anwendung in heutiger Zeit:
Kaminöfen.



Schmiedeessen, Kamine oder

Abb.:12 Beispiel eines Planrostes¹²

¹² Bildquelle: Werbedarstellung online unter <<http://www.hood.de>>

Wanderrost

Als Wanderrost wird eine Einrichtung bezeichnet die ähnlich einem Förderbande aus einer geschlossenen Kette beweglicher Glieder besteht und , einstellbar, kontinuierlich durch den Feuerraum mittels Kettenantrieb bewegt wird. Werden die tragenden Roststäbe beim Rücklauf zur Entaschung aufgestellt oder abgeklappt (siehe Abbildung) spricht man vom Klapprost. Der Rost wird aufgrund der begrenzenden Biegefestigkeit der Roststäbe bis zu 70m m² Rostfläche gebaut. Rostfeuerungen wurden bis etwa 1970 in Kraftwerkskessel mit einer Leistung von 150 MW eingesetzt. Heute findet man Rostfeuerungen speziell bei Hackschnitzelfeuerungen und leistungsschwächeren Müllverbrennungsanlagen.

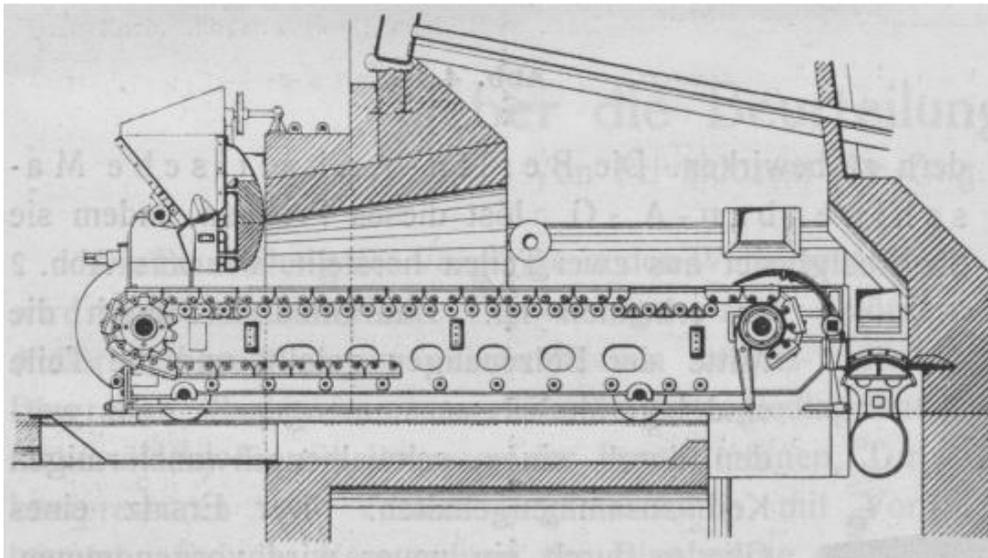


Abb.: 13 Schnittzeichnung eines Wanderrost¹³

Treppenrost

Treppenroste werden dadurch treppenähnliche Anordnung einzelner rechteckiger Rostflächen realisiert. Der Vorschub des Brennstoffes durch die Brennkammer erfolgt durch Vor- oder Rückbewegung jeweils des zweiten Rostgledes. Somit wird der jeweils aufliegende Brennstoff vorwärts bewegt und somit für die Schürung des Feuers gesorgt. Die Aschen und Schlacken werden am Ende des Rostes in Aschen- oder

¹⁵ Bildquelle: F. GEORGIUS, Moderne Wanderrostfeuerungen, Polytechnisches Journal, Band 328 (1913) 753–755
online unter <<http://dingler.culture.hu-berlin.de/article/pj328/ar328200>>

¹³ Bildquelle : online unter <<http://www.dingler.clre.hu-berlin.de>>

Schlackencontainern abgeschieden. Die Neigung des Rostes beträgt durchschnittlich 8 – 15 Grad.

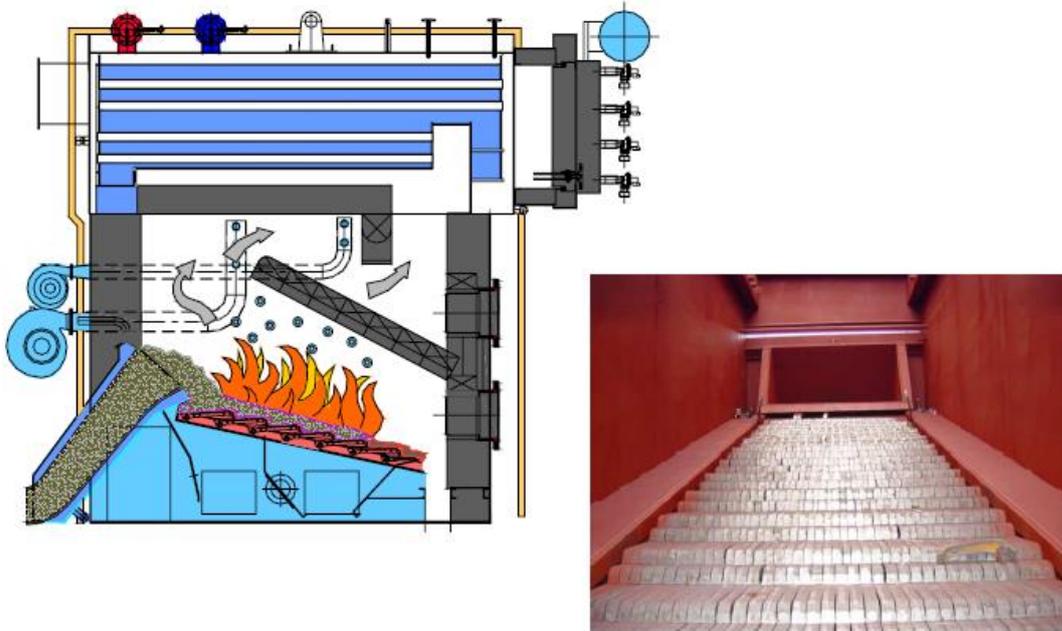


Abb. 14, 15: Prinzip des Treppenrostes

Walzenrost

In diesem Fall besteht der Rost aus großen Stahlwalzen deren Oberfläche mit Mitnehmerkrallen oder Dornen versehen sein kann. Diese Dornen reißen die Müllauflage ständig auf und transportieren diese durch den Brennraum. Diese Bauart der Rosttechnik findet überwiegend bei Müllverbrennungen Anwendung.



Abb.:16 Ansicht eines Walzenrostes¹⁴

¹⁴ Bildquelle : online unter: <<http://www.komati.de>>

Drehrohröfen

Die Drehrohröfen sind als liegende Zylinder konstruiert die zumeist mit geringer Neigung montiert werden. Diese dient zum Transport des (Brenn-) Materials im Ofen. Das Drehrohr liegt zumeist auf Walzen auf die das Rohr um seine Längsachse drehen. Sie werden als direkt beheizte Öfen oder indirekt beheizte Varianten hergestellt. Bei den direkt beheizten Öfen befinden sich die Brennersätze innerhalb des Drehrohres. Die Produkte des Ofens können mit den Rauchgasen direkt in Kontakt und in Wechselwirkung treten. Bei indirekt beheizten Öfen wird unter dem Drehrohr eine Wärmequelle montiert.

Die Drehrohröfen werden überwiegend in der Zementindustrie, Kalkherstellung, Schmelzen, aber auch bei der Müllverbrennung eingesetzt.



Abb. 17 Abschnitt eines Drehrohröfens mit Antriebswalzen¹⁵

Schleuderrad-Feuerung (Beschickungsvariante)

Auch als Wurfbeschickung bei Feuerungen bekannt dient dazu den Brennstoff möglichst homogen auf das Bett eines z.B. Wander- oder Treppenrostes aufzugeben. Es handelt sich um eine Variante der Aufgabemöglichkeiten und sei somit der Vollständigkeit halber erwähnt. Darüber hinaus sind auch Beschicker mit pneumatischer Funktion im Einsatz.

¹⁵ Bildquelle : Zementmuseum Hemmoor, online unter <<http://www.wikipedia.org>>

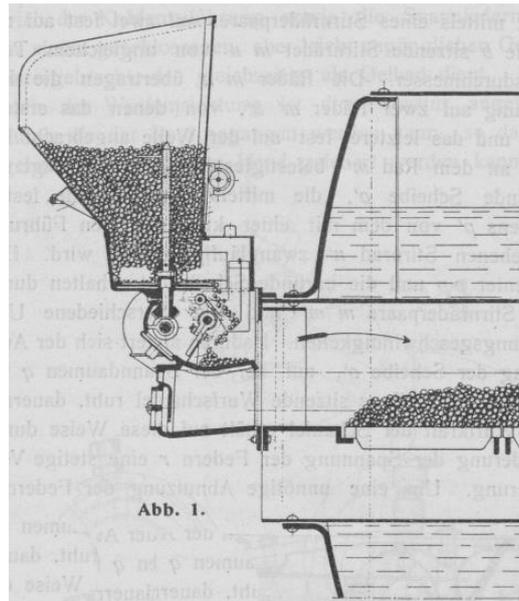


Abb.: 18 Schnitt durch eine Wurfbeschickung eines Wanderrostkessels¹⁶

Unterschubfeuerung, Querschubfeuerung

Feuerungen für kleine und kleinste Leistungen von ca. 6 bis ca. 15MW_{therm}. Diese zumeist mit Pellets oder Sägespänen als Energieträger befeuerte Zentralheizungen verbrennen zumeist auf einem Brennteller der mittels einer Förderschnecke von unten bzw. von der Seite her mit Brennstoff bedient wird. Die Menge des geförderten Brennstoffes entspricht dem Wärmebedarf der zu heizenden Raumkubatur. Diese Anlagen sind nicht in großindustriellem Maßstab zu finden.



Abb.: 19 Ansicht einer Unterschubfeuerung¹⁷

¹⁶ Bildquelle : F.GEORGIUS, Modernemechanische Wurfffeuerungen, Band 329 (1914) 602–607 online unter <<http://dingler.culture.hu-berlin.de/article/pj329/ar329137>>

¹⁷ Bildquelle :online unter <<http://www.rentz-transporte.de/Pellets-Heizen.html>>

Wirbelschichtfeuerung

1922 wurde von Fritz Winkler für BASF ein solcher Reaktor zum ersten Mal für die Kohlevergasung entwickelt. Durch die Anwendung der Wirbelschicht in den Vereinigten Staaten für das katalytische Cracken von Mineralölen in den vierziger Jahren erfolgten rasch umfangreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen des Fließbettes. In den 1960er Jahren wurde im damaligen VAW-Lippewerk in Lünen das erste Kraftwerk mit zirkulierender Wirbelschicht zur Verbrennung ballastreicher Steinkohlen gebaut, später für die Kalzinierung von Aluminiumhydroxid. Inzwischen werden Wirbelschichtanlagen für viele verschiedene Zwecke benutzt.

Die Wirbelschichtfeuerung geht auf den verfahrenstechnischen Ansatz zurück einen geeignet kleinstückigen Feststoff mit einem Bettmaterial das durch Einleitung eines Gases (Luft) fluidisiert wird und somit eine sehr große Oberfläche zu schaffen die sich positiv auf verschiedene Prozessschritte (z.B. Oxidation, Mischungen usw.) auswirkt. Die durchdringende Gasströmung sorgt für einen sehr guten Austausch physikalischer Größen z.B. von Impulsen oder auch Wärme. Die große Reaktionsoberfläche sorgt für guten Ausbrand des Brennstoffes bei Anwendung als Kesselfeuerung. Wichtig für alle Arten von Feuerungen ist, dass sehr geringe Stickoxidemissionen eingehalten werden können. Da eine relative niedrige Verbrennungstemperatur ohne Temperaturspitzen gefahren werden kann eignet sich die Wirbelschicht besonders. Niedrige Verbrennungstemperaturen haben den Vorteil, dass das relativ stark gebundene Stickstoffmolekül der Verbrennungsluft nicht dissoziiert, wodurch die Bildung von thermischem NO_x verhindert wird.

Das Durchdringen der Verbrennungsluft durch das Bettmaterial, sorgt für eine sehr schnelle Durchmischung des Bettmaterials einerseits, andererseits, bei zirkulierender Wirbelschicht, für eine stark turbulente Gasströmung im Kessel.

Verfahrenstechnische Unterscheidung:

Stationäre Wirbelschicht

In diesem Fall wird das Bettmaterial durch Einleitung eines Gases, für den Kesselbetrieb überwiegend Luft, verflüssigt. Die Aschen und Fremdstoffe können durch Abscheider das Bett verlassen. Das Material bleibt im Reaktionsraum des Kessels. Durch Wahl der Brennstoffmenge wird die Reaktionsraumtemperatur geregelt. Die entsprechende Wahl der Einblasgeschwindigkeit der Luft in das Bettmaterial ergibt verschiedene Bettzustände. Diese reichen von „Bubbling Bed“ bei dem diskrete Kavernen im Bett aufsteigen bis zur:

Zirkulierenden Wirbelschicht

Hierbei ist die Strömungsgeschwindigkeit der einströmenden Primärluft bereits so hoch gewählt, dass das Bettmaterial nicht nur durchgewirbelt wird sondern auch in die Höhe gerissen wird. Es entsteht eine extrem verwirbelte Gasströmung in der das Brennmaterial sofort mit dem heissen Bettmaterial vermischt. In diesem Wirbel gast der Brennstoff aus und wird danach verbrannt. Unverbranntes und Störstoffe werden ebenfalls, wie im Fall der stationären Wirbelschicht, durch Abscheider aus dem Bett ausgeschleust.

Der bei der zirkulierenden Wirbelschicht aus dem Bett gerissen Bettsand bildet den Sandkreislauf. Dazu wird der Bettsand über Zyklonabscheider vom Rauchgas getrennt und über einen Syphon als Kesselverschluß sowie einem Feststoffüberhitzer (INTREX)¹⁸ dem Kessel und dem Reaktionsraum rückgeführt. Der Sand befindet sich im Kreislauf. Die starke turbulente Strömung hat einen sehr guten Impuls- und Wärmeaustausch zur Folge, so dass eine gleichmäßige Temperatur in der Wirbelschicht herrscht. Die Verbrennungstemperatur kann durch den eingebrachten Brennstoffmassenstrom bestimmt werden. Die Temperatur wird so eingestellt, dass die Bildung schädlicher Gase (CO, NOx) möglichst gering ist. Bei der Wirbelschichtfeuerung können sehr geringe Stickoxidemissionen eingehalten werden, da eine relative niedrige Verbrennungstemperatur ohne Temperaturspitzen gefahren werden kann. Niedrige Verbrennungstemperaturen haben den Vorteil, dass das relativ stark gebundene Stickstoffmolekül der Verbrennungsluft nicht dissoziiert, wodurch die Bildung von thermischem NOx verhindert wird.

Folgend ist ein verfahrenstechnisches Schnittbild dargestellt das den Wirbelschichtkessel als Herzstück der Biomasseverbrennungsanlage darstellt.

18) Intrex ist eine Markenbezeichnung des Patentinhabers Foster Wheeler für einen Feststoffüberhitzer bei Zirkulierenden Wirbelschichtkesseln.

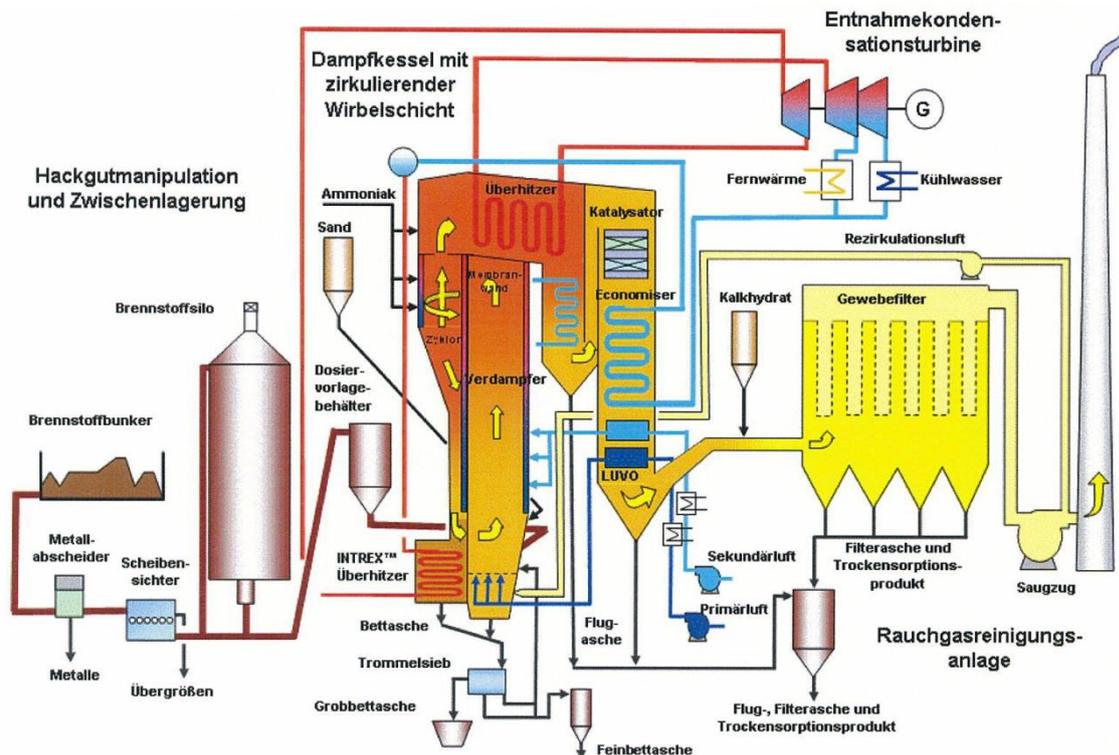


Abb.:20 Verfahrenstechnische Skizze der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung des KW Wien Simmering.¹⁹

Man erkennt den Kesselzug 1 mit den Windkästen sowie dem INTREX, den Reaktionsraum darüber, den Zyklonabscheider der den Bettsand vom Rauchgas trennt, den thermischen Wasserüberhitzer der in den zweiten Kesselzug führt. Dort wird ebenso Asche und mitgerissener Sand weiter vom Rauchgas getrennt. Danach wird das Rauchgas in den dritten Kesselzug geführt der die kesseltypischen Heizflächen eines Kessels beherbergt. Links vom Kessel sind die brennstofflogistischen Bauteile eingezeichnet, rechts vom Kessel die Rauchgasreinigungsanlagen angedeutet.

Wirbeldüsenfeuerung

Die Wirbeldüsenfeuerung findet bei Kleinf Feuerungen kleiner Leistung Anwendung (max. 20 MW) Anwendung. Der Brennstoff wird ohne Bettmaterial direkt auf den Düsenrost aufgebracht der starr montiert ist. Der Brennstoff wird durch eine starke Luftströmung durch Kavernen zur Verwirbelung gebracht. In dem Wirbel entgast der Brennstoff und verbrennt. Die technischen Leistungsgrenzen liegen bei ca. 40 MW. Diese Art der Anlagen wurde bislang noch nicht oft realisiert, die Erfahrungen sind hinsichtlich der aufgetretenen Emissionen und den Kosten des Anlagenbetriebes eher günstig.

¹⁹ Bildquelle : Kurzbeleg: S.ZAPREVA, Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit...Präsentationsunterlage, (Wien 26.09.2009) S4

Einblasfeuerung und Staubbrenner

Beide Feuerungstypen gelten als technische Speziallösungen für Problemstellungen im Heizungsbereich bei kleinen Leistungen. Beide Systeme sind für die gegenständliche Fragestellung nicht relevant und sollen nicht weiter behandelt werden

A.8 Problembeschreibung - Verklumpungen im Wirbelschichtkessel

Nach planerischer Abwägung der für das Projekt relevanten Faktoren wurde entschieden das "Biomassekraftwerk" der Wienstrom am Gelände des Kraftwerk Simmering mit zirkulierender Wirbelschicht als Kesselanlage auszustatten. Folgende Abbildung zeigt die wesentlichsten Parameter deren Abwägung zur Entscheidung geführt haben, wobei das Thema der Anbackungen auf Grund anfallender Alkalien diskutiert wurde. Es wurde aber Entscheidung getroffen, dass in zirkulierenden Wirbelbetten das Phänomen der Verklumpungen weitaus geringer zu bewerten wäre als beispielsweise bei stationären Wirbelbetten.

Da bislang lediglich Betriebserfahrungen aus Gaskraftwerken vorlagen waren Skills und Methoden zu dieser Zeit noch nicht vorhanden um die Prozesse die bei der Bildung von Agglomeraten ablaufen, abschätzen zu können.

Folgende Tabelle zeigt nach welchen Kriterien die Anschaffung der zirkulierenden Wirbelschicht beschlossen wurde:

Eigenschaft	Zirkulierende WS (ZWS)	Stationäre WS (SWS)
Abscheidung von Schwefeldioxid (SO ₂)	+	-
Vermeidung von Stickoxiden (NOx)	+	-
Vermeidung von Kohlenstoffmonoxid (CO)	+	-
Wirkungsgrad	+ +	-
Temperaturkontrolle im Feuerraum	+	-
Anbackungen aufgrund Alkalien	+ +	-
Korrosionsrisiko Verbrennung von Cl-haltigen Brennstoffen	+ +	-
Investition	-	+

Tabelle 3: Bewertungskriterien zur Auswahl der Kesseltechnologie im Planungsstadium²⁰

²⁰ Quelle: M.BACHHIESL, L.GOCKNER, Energetische Nutzung von Holz im größten Wald-Biomasse Kraftwerk Österreichs, Präsentation (Wien 10.7.2006)S8.

Ein “+” ist im Sinne einer Bewertung für die jeweilige Technologie zu verstehen, ein “-“ spricht eher dagegen. Es sei noch festgehalten, dass die Bewertung aus rein planerischer Sicht erfolgte, und mehr eine starke Erwartungshaltung als Erfahrungswerte hinter den “Punktevergaben” stand.

Nach relative kurzer Betriebsdauer des Kessel wurde festgestellt, dass überraschend viele Klumpen an Bettmaterial (Quarzsand) auftraten. Es konnten Materialklumpen nicht nur lose im Bettsand liegend sondern an den Inneneinrichtungen des Kessel angebacken aufgefunden werden. Besorgnis erregte die Tatsache, dass die Häufigkeit der Funde stetig zunahm und schluß endlich der Kesselbetrieb zusammenbrach nachdem der Sandkreislauf zum Erliegen kam. Ursächlich konnte festgestellt werden, dass eine Vielzahl unterschiedlich großer und verschieden geformter Agglomerate die Sandkanäle des Kessel verstopft haben, wie auch das Wirbelbett soweit gestört hatten, sodass die Fluidisierung des Bettsandes nicht mehr funktionierte.

A.9 Betriebsparameter der Kesselanlage bei festgestellter Agglomeratenbildung

Extreme Agglomeratenbildung wurde bei folgenden wesentlichen Ausprägungen der Kesselparameter nachgewiesen:

Brennraum-Bettmaterial:	Quarzsand 98% rein, 0,7 mm Körnigkeit
Brennraum-Bettdruck (im Mittel):	34 mbar
Brennkammertemperatur (im Mittel)	790 °C (bis 820 °C)
Sandinhalt im Kesselkreislauf ca.:	18 to
Sandaustauschrate:	8 – 10 to/Tag
Primärluft:	<110 mbar
NOx im Rauchgas:	>150 mg/m ³
CO im Rauchgas:	~ 30mg/m ³

Tabelle 4: Parameter des Brennkammerbetriebes vor Verbesserungsmaßnahmen²¹

²¹ Quelle : eigene Betriebsdaten

Auffällig bei dieser Aufstellung ist die sehr geringe Temperatur in der Brennkammer des Kessel. Dazu passend wurden deutliche Überschreitungen der Grenzwerte für NO_x in den Rauchgasen festgestellt.

Da der CO-Wert in Folge gesetzlicher Grenzwerte (mg/m³) als kritisch für den Betrieb einzuschätzen war, wurde der Beschluss gefasst die Brennkammertemperatur anzuheben. Dies wurde durch eine zusätzliche, adiabate Ausmauerung eines Teiles der Brennkammerwände erreicht.

In dieser Zeit führte die Bildung von Agglomeraten zum Zusammenbruch des Sandkreislaufs im Kessel nachdem die Sandanbackungen große Bereiche der Sandkanäle im Kessel verlegten. Es brach weiters die Fluidisierung des Bettes zusammen, nachdem durch die Agglomerate der Düsenboden in seiner Funktion völlig gestört wurde.

A.10 Krisenmanagement im Fall des Zusammenbruches des Bettedrucks

Ein Krisenfall kündigte sich durch Abweichungen des Bettedrucks an. Der Druck des Bettes wurde auf ca. 43 mbar eingestellt. Bei diesem Druck wurde im Regelbetrieb der Bettsand sicher verflüssigt und aus dem Bett in den Sandkreislauf ausgetragen. In der Realität wurden Krisenfälle durch Störungen der Brennstoffversorgung ausgelöst. Fällt die Holzversorgung teilweise oder gänzlich aus (wegen Störungen eines Vertikalförderers zum Beispiel) muss die Kesselleistung zumeist auf ein Minimum gedrosselt werden (ca. 60% load). Darüber hinaus erlischt die Dampfproduktion und der Kessel müsste gänzlich abfahren werden. Für den Kesselstart wie auch für den Fall, dass der Kessel in geringsten Lastbereichen „am Leben erhalten“ werden soll existiert je ein Satz Gasstützbrenner die die Eigenschaft besitzen den Mindestwärmebedarf in den Kessel zu bringen um nach Ende der Krisensituation kontinuierlich mit Festbrennstoff hochfahren zu können. Diese befinden sich, baulich gesehen, unter den Startbrennern, werden zu den Startbrennern parallel in den Kessel eingefahren und das Gas elektrisch entzündet.

Folgende Tabelle zeigt die Unterschiede der Start- und Stützbrenner:

ALLGEMEINE BESCHREIBUNG DES SYSTEMS

Die Gasbrenner GL-350 und GL-450 des Wirbelschichtkessels sind an Wänden des Kessels untergebracht. Die Ventilgruppen und Schaltschränke sind in der Nähe der Brenner angeordnet.

Der Brenner ist mit einem örtlichen Schaltschrank sowie Ventilgruppe zur Steuerung von Brennstoff und Zündmedium für den Brenner versehen.

AUSLEGUNGSDATEN

Technische Daten:

Brennstoff / Brenner:	<u>Anfahrerbrenner GL-450</u>	<u>EU-Brenner GL-350</u>
	Erdgas	Erdgas
- Qualität:		
- Verbrauch:	max. 1350 m ³ /h min. 270 m ³ /h	max. 650 m ³ /h min. 130 m ³ /h
- Versorgungsdruck, Ventilgruppe:	3,0 bar g	3,0 bar g
- Versorgungsdruck, Brenner:	1,8 bar g	1,8 bar g
- Temperatur:	+20°C	+20°C
Instrumentenluft zum Brenner:		
- Versorgungsdruck:	6,0 bar g	6,0 bar g
- Temperatur:	+20°C	+20°C
- Menge:	max. 30 m ³ /h	max. 30 m ³ /h
Verbrennungsluft / Brenner:		
- Verbrauch:	max. 15 000 m ³ /h min. 3 000 m ³ /h	max. 7 500 m ³ /h min. 1 500 m ³ /h
- Druckverlust über Brenner:	25 mbar g	25 mbar g
- Temperatur:	+190°C	+190°C

Tabelle 5: Auslegungsdaten der Brennersätze der Fa. OILON²²

Da sowohl Start- als auch Stützbrenner statisch auf je einen Punkt ausgerichtet sind, ist jeweils eine Flamme auf je einen Punkt ausgerichtet. Es hat sich daher bei dem Betriebspersonal die irrtümliche Meinung durchgesetzt, dass zufolge starrer Brennerausrichtung der Bettsand an dieser Stelle bei Einsatz der Stützbrenner überhitzen könnte.

Die Annahme es könnte die Ausbildung von Hot Spots im Sandbett des Kessel zur Überhitzung des Bettmaterials (Quarzsand) und weiters zur zerstörerischen Klumpenbildung durch Ascheschmelze und Verschmelzung des Sandes führen, stand der Ausbildung einer Notprozedur bei Eintritt des Krisenfalles Pate:

Es wurden daher als Gegenmassnahme und im Frühstadium des Krisenfalls:

-) der Wärmeaustrag aus dem Kessel erhöht (Erhöhter Sandaustrag)
-) Förderleistung des Frischlüfters möglichst erhöhen (soferne das Setting dies ermöglicht)
-) Zufuhr von Frischsand erhöhen (Bettrückstände verdünnen z.B. Unverbranntes)

²² Quelle : OILON ENERGY OY, Power Plant and Process Burners, Technische Daten, (Finland 2009,ff) online unter <http://www.oilon.com/uploadedFiles/Oilon/Materials/Oilon_6_20%EN.pdf>

-) Mindestleistung einhalten (um Wärmeeintrag der Brenner zu reduzieren)

Diese Massnahmen zur Verhinderung der Agglomeratenbildung sind unter Betreibern ähnlicher Wirbelschichtanlagen oft gehandeltes Wissen, ob dies sogar kontraproduktiv sein kann, wird zu untersuchen sein.

A.11 Festgestellte Formenvielfalt der Agglomerate (Proben)

Die Agglomeration im Reaktionsraum des Kessel bedeutet, dass sich hochschmelzender Quarzsand (Schmelzpunkt ca. 1200 °C) in verschiedenen Stufen zu verschiedenen Formen verklumpter Körper zusammenfindet und massive Sandformen bildet. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass sich das einzelne Sandkorn mit einer eher durchsichtigen Schicht umgibt, die offenbar starke adhäsive Fähigkeiten hat. In der vorhandenen Literatur ist dieses Phänomen ungenügend beschrieben worden. Lediglich „Coating“ kommt dem Effekt nahe da Sandkörner mit einer / mehreren Schichten umhüllt werden. Hier hingegen werden die Sandpartikel mit einer durchsichtigen Schicht umgeben, nahezu getränkt, und besitzen somit die Eigenschaft weitere Partikel durch Adhäsion an sich zu binden und somit weiter zu wachsen. Als potentielle Einflußfaktoren werden angenommen:

- .) die Umgebungstemperatur im Reaktionsraum
- .) der Gehalt an Elementspuren im Brennstoff und somit in der Asche
- .) die Verweilzeit der Elemente im Reaktionsraum.

Folgende Bilder zeigen den Effekt des Umhüllen an Hand von Beispielen aus dem Wirbelschichtkessel :



Abb.21.: Nach einem Kesselzusammenbruch ein Teil der entfernten Menge an Agglomeraten die u.a die Zirkulationswege im Inneren des Kessel verlegt hatten. Glatte Flächen deuten darauf hin, dass der Agglomerat an Wänden/Einbauten angehaftet war.

Ein Taglichtmikroskop zeigt völlig durchtränkte Sandkörper in denen einzelne Sandpartikel in glasartiger Substanz eingebettet sind. Unregelmässige Kavernen befinden sich in den Sandkörpern.

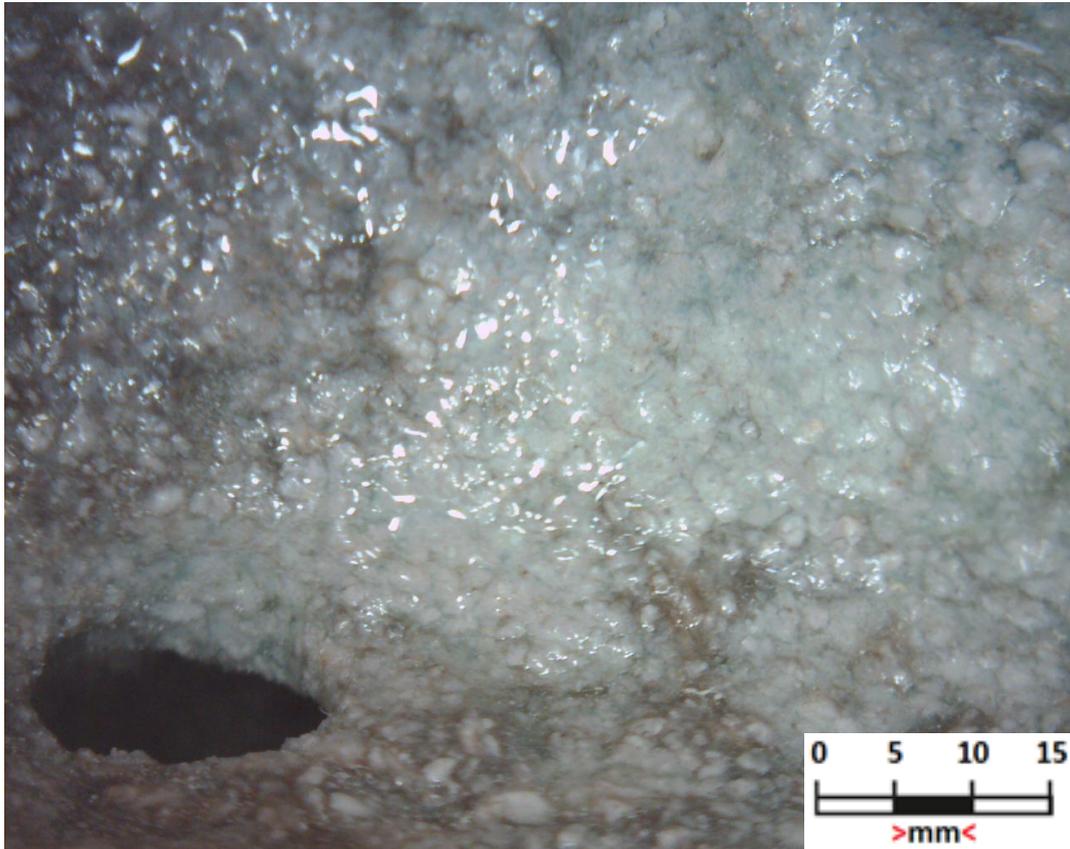


Abb.:21a Oberfläche eines Agglomeraten mit Kaverneneingang

Abbildung 21a zeigt den vollständigen Überzug einer Fläche, wobei der Überzug eine beachtliche Dicke aufweist. Die Schichtdicke kann grob abgeschätzt werden indem ein Sandkorn am unteren Bildrand als Referenz herangezogen wird. Die Dicke eines Sandkornes beträgt im Mittel 0,7 mm. Die Schicht bedeckt die Sandkörner vollständig. In der Bildmitte ist die Schichtdicke deutlich mächtiger als das Sandkorn, sodass mit Schichtstärken bis zu 2,1 mm geschätzt werden kann. Besonders zu beachten ist die Ausformung des Loches zu einer weiteren Kaverne. Im Bereich des Loches sind massive Überzüge festzustellen mit etwa 3 Sandkörnern an Stärke.

Eine Agglomeratenprobe aus obig erwähntem Kessel zeigt den schichtenweisen Aufbau des Gebildes. Die Aussenseite die an Broccoli oder Karfiol erinnert besteht aus reinem Sand der schwach haftend verklebt ist.

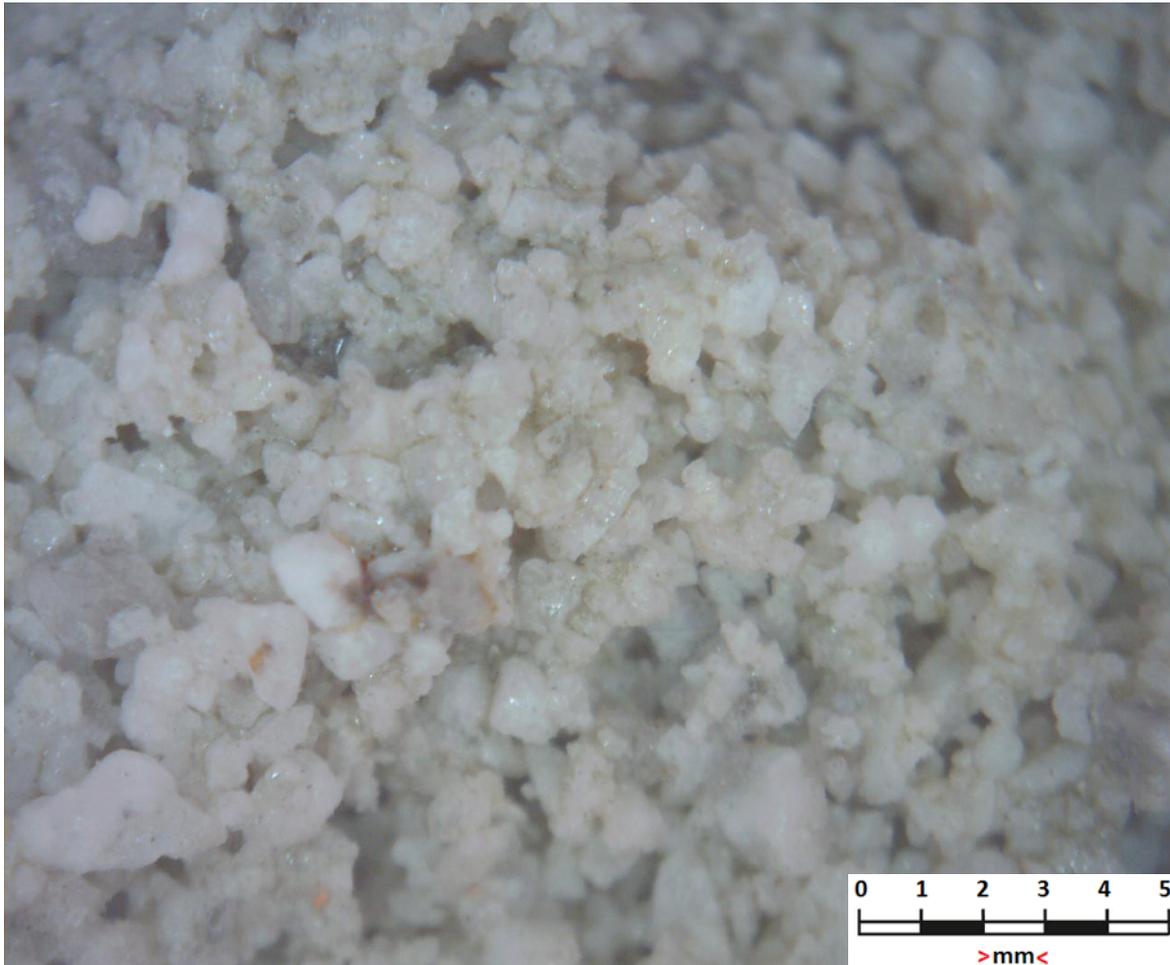


Abb.21b: Geringgradige Verklebung an der Aussenseite einer Agglomeration²³

Weiter nach Innen wird die lockere Bindung durch engeres Zusammenrücken der Sandkörner und dadurch größere Kontaktflächen untereinander ersetzt. Daher erzielt der „Klebstoff“ größere Haftkraft:

²³ Bildquelle : Eigene Aufnahme (2009)

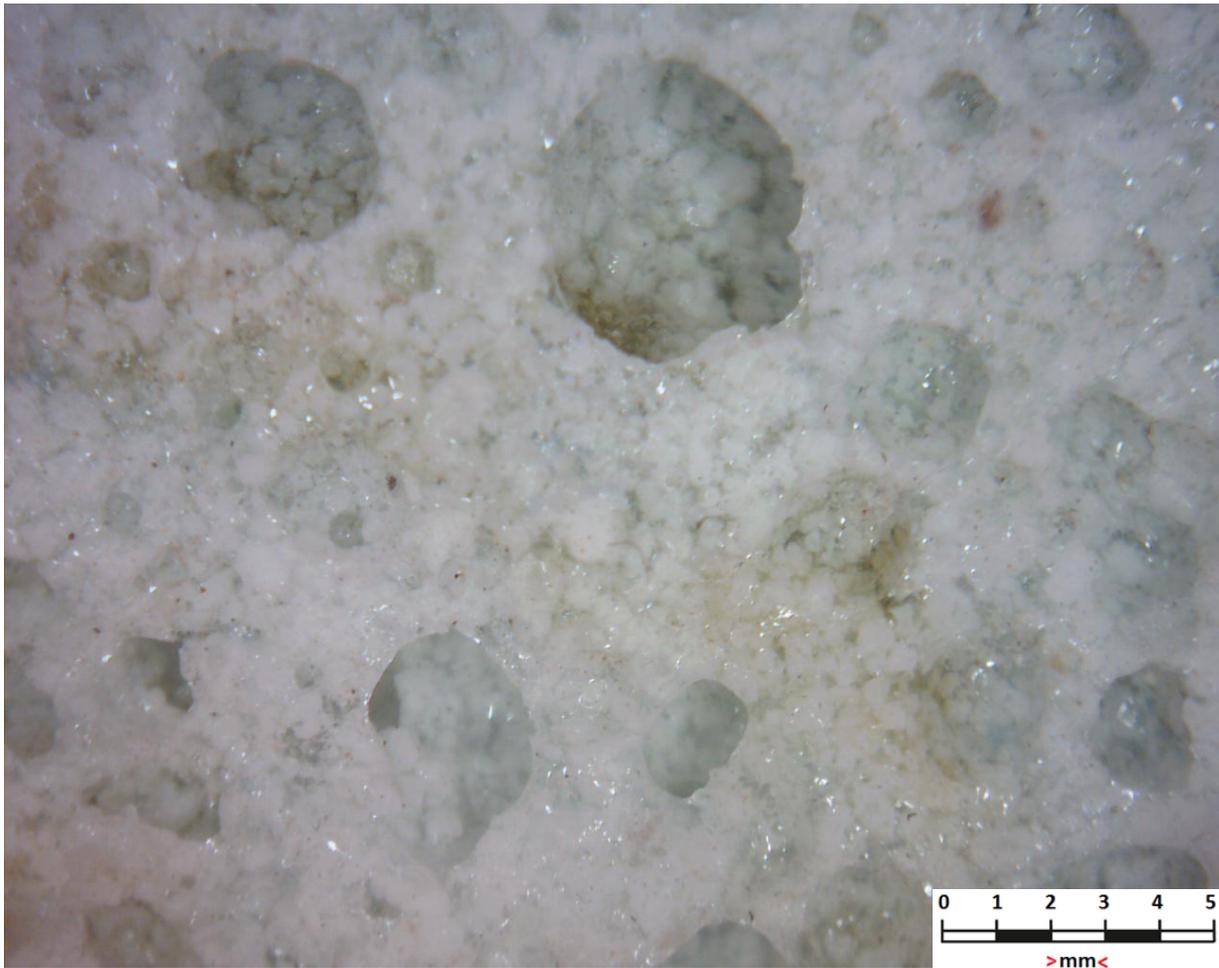


Abb.21c: Enger stehende Körner und deutlich ausgeprägte Matrix, aus der Mitte eines Agglomeraten²⁴

Gegen das Zentrum des Agglomeraten findet man Kavernen die durch eine glasige Schicht ausgekleidet ist. Die Kaverne kann vollständig oder nur teilweise ausgekleidet sein. Die Kaverne scheint nach deren Bildung durch Änderungen der umgebenden Bedingungen (z.B. Temperaturabfall) „eingefroren“ worden zu sein. Auffällig ist die Färbung der Oberflächenschicht der Kaverne. Diese Schicht ist Asche-/ Rußfarben im Gegensatz zur umgebenden Sandmasse die nahezu naturfarben und hell ist:

²⁴ Bildquelle : Eigene Aufnahme (2009)

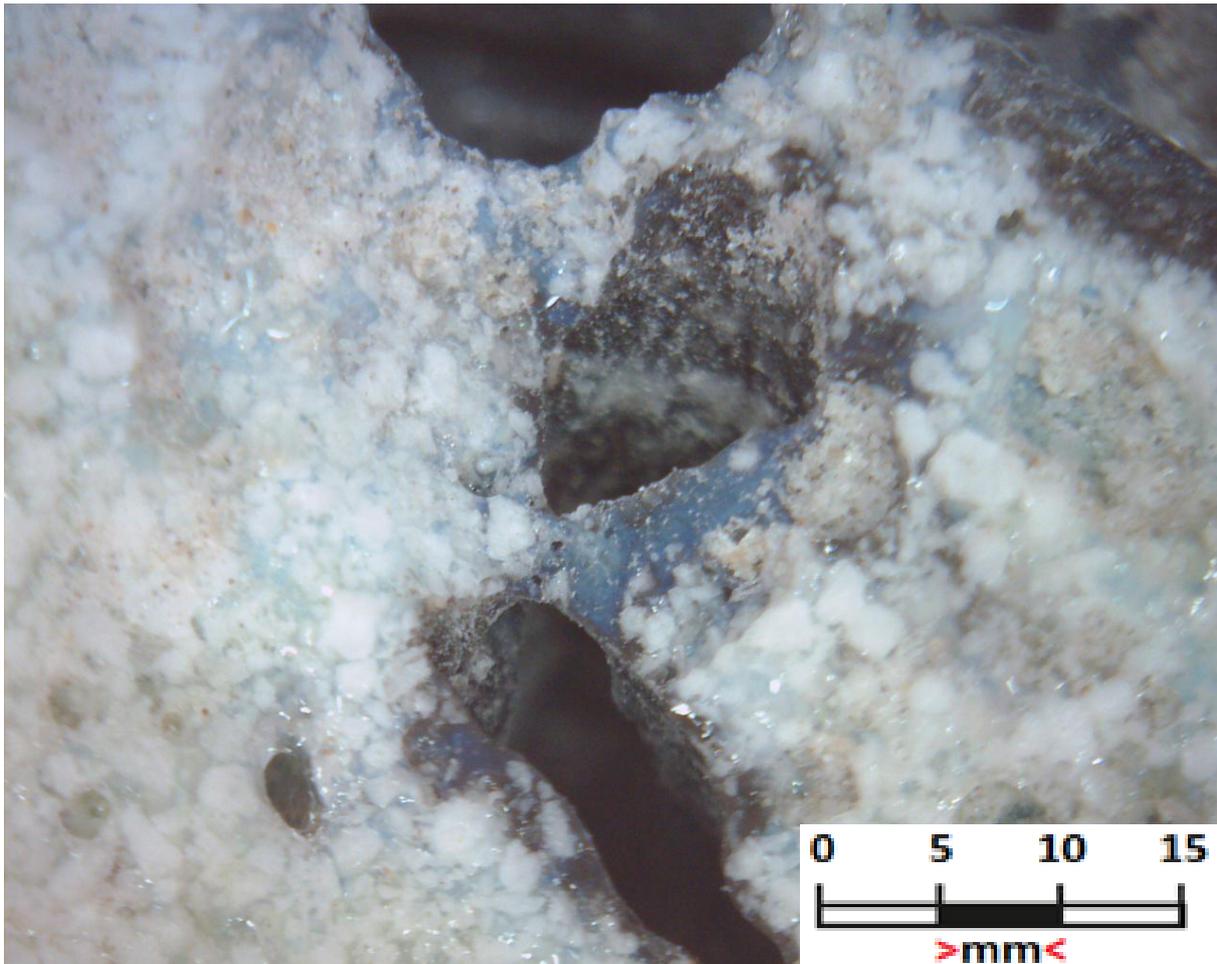


Abb.21d Kavernen innerhalb eines Agglomeraten.²⁵

In der Abbildung 21d ist weiters die große Masse an jener Substanz zu erkennen die den Sand bindet, hier bläulich hervortritt und sogar Brücken bilden kann. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Masse hohe Viskosität besitzt.

Weiters ist zu erkennen, dass sich die Kavernen deutlich von der umgebenden Sandmasse abheben. Es ist kein kontinuierlicher Übergang zu erkennen.

In folgender Abbildung 21e ist nochmals der Mechanismus der Klebstoffmasse bei der Bildung von Klumpen verdeutlicht. Ein Tropfen des Klebstoffes ist mit Sandpartikel durchsetzt. Auffällig ist die Größe des Tropfens der eine Menge Partikel überschwemmt. Man kann deutlich erkennen, dass Zuwächse am Klebstoff von außen aufgelagert werden. Weiters sind die Sandpartikel stets bündig mit der Oberfläche gelegen. Es ist kein Partikel zu sehen, dass aus der Oberfläche des Tropfen heraussteht. Es ist daher zu schließen, dass die Dichte des Tropfens der Dichte des Sandmaterials nahekommen entsprechen müsste.

²⁵ Bildquelle : Eigene Aufnahme (2009)

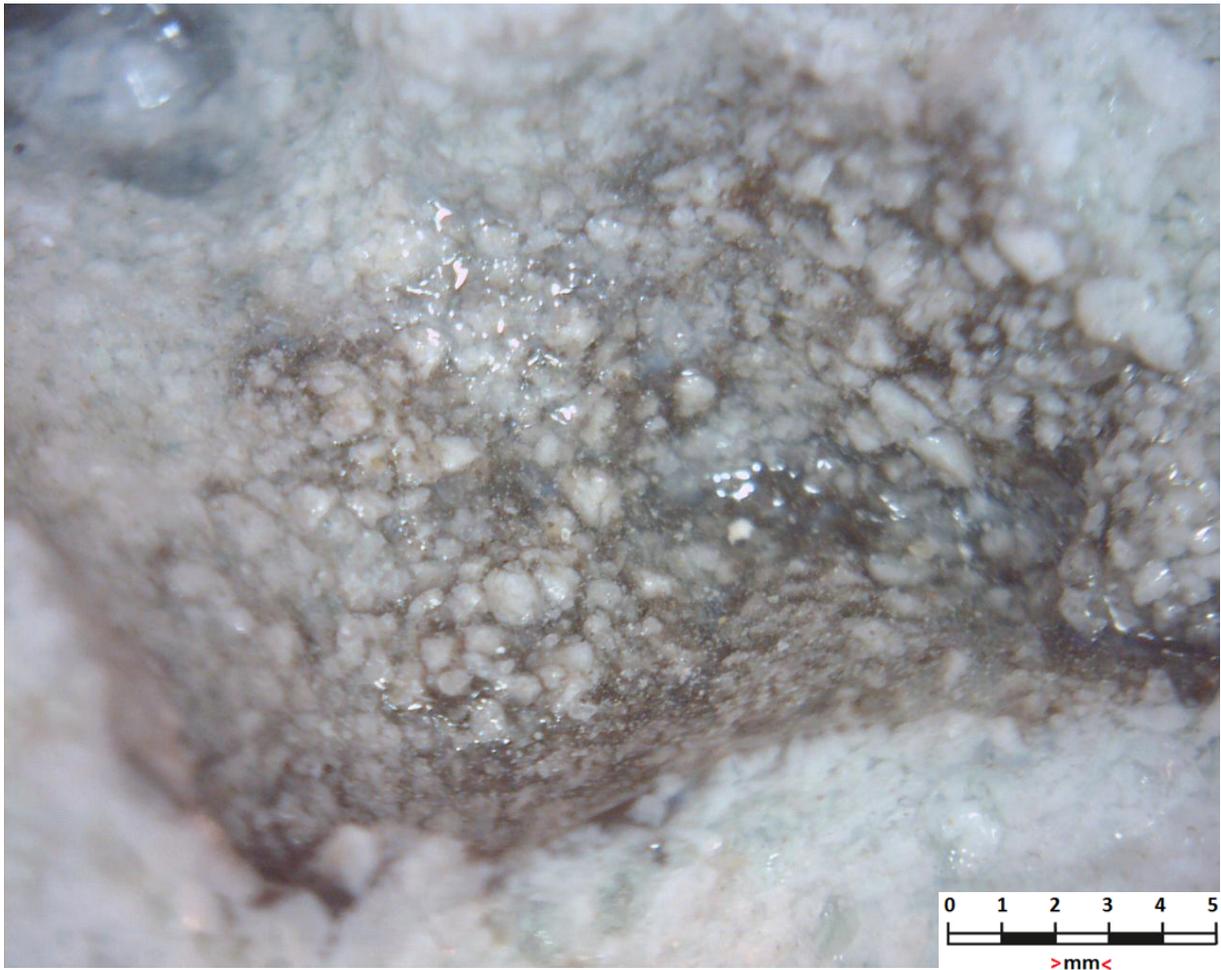


Abb.: 21e Sandkörner in Matrix eingebettet²⁶

Das Sand-/ Schmelzegemisch tritt nicht nur in ebener Form auf, es ist in der Lage 3 -
dimensionalen Formen zu folgen als auch welche zu bilden. (Abb.21)

²⁶ Bildquelle : Eigene Aufnahme (2009)

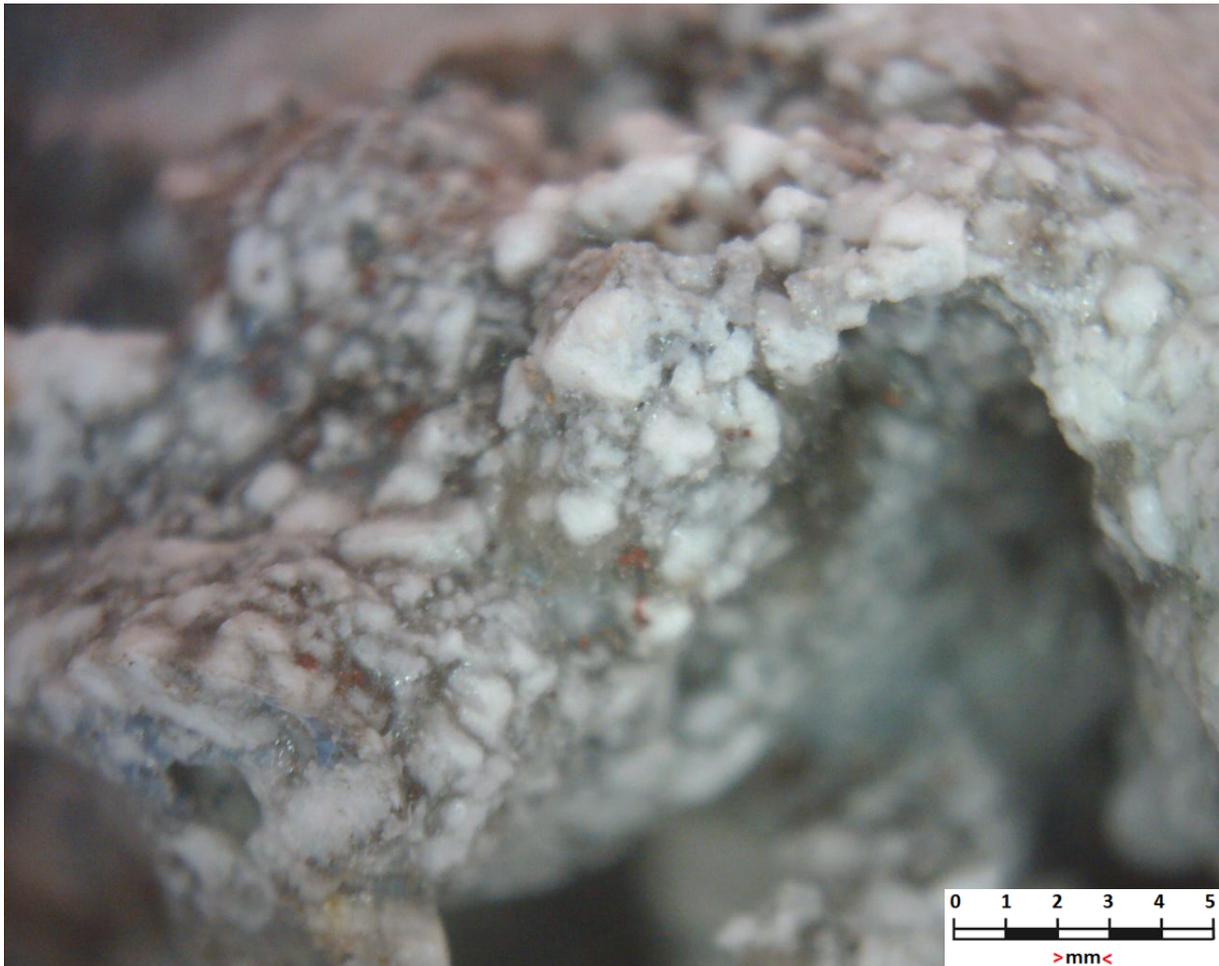


Abb. 21f 3 dimensionale Form eines Sand-/ Matrixgemisches²⁷

In der Abbildung 21f ist nochmals die scharfe Abgrenzung der dunklen Spalte (unvollständig ausgebildete Kaverne) gegenüber des hellen, durchtränkten Sandmaterials zu sehen.

²⁷ Bildquelle : Eigene Aufnahme (2009)

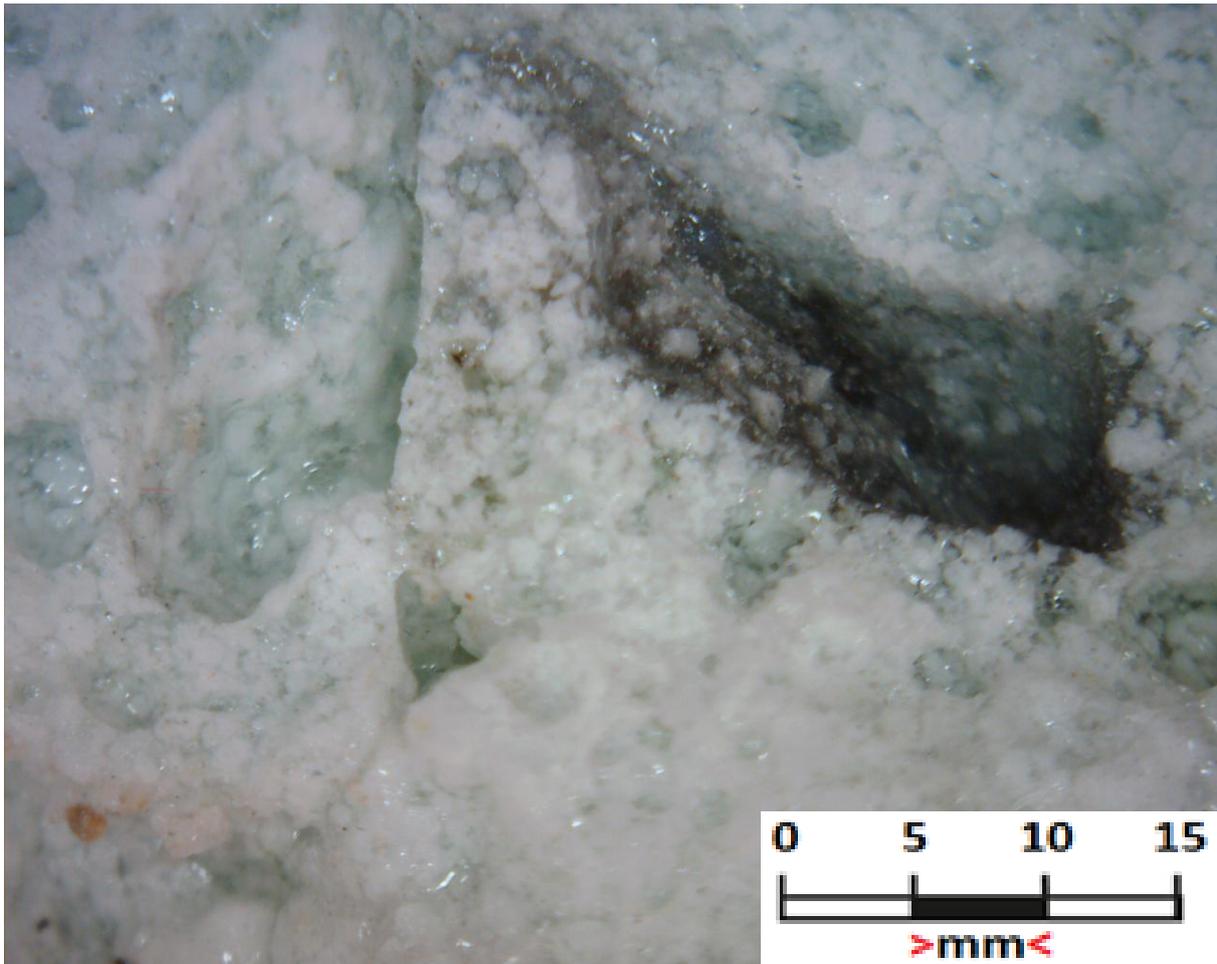


Abb 21g: unvollständig entstandene Kaverne im Sandmaterial²⁸

A.11.1 Weitere Erscheinungsformen

Neben den zuvor erwähnten blasigen Gebilden mit sandender Oberfläche und eingeschlossenen Kavernen wurden weitere Ablagerungen gefunden, die eher den Anschein gesinterter Schichten erwecken. Es handelt sich um Körper deren Sandkörner sehr eng stehen und keine sichtbaren Reste adhäsiven Materials zwischen den Sandpartikel erkennen lassen. Die Porigkeit ist minimal, nur einzelne Poren sind unter dem Mikroskop erkennbar. Ein großer Unterschied stellt die Färbung der Klumpen dar. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Agglomeraten sind die Sinterungen grau gefärbt und verfügen über gleichmäßig eingestreute schwarze (Asche-?) Partikel.

²⁸ Bildquelle : Eigene Aufnahme (2009)

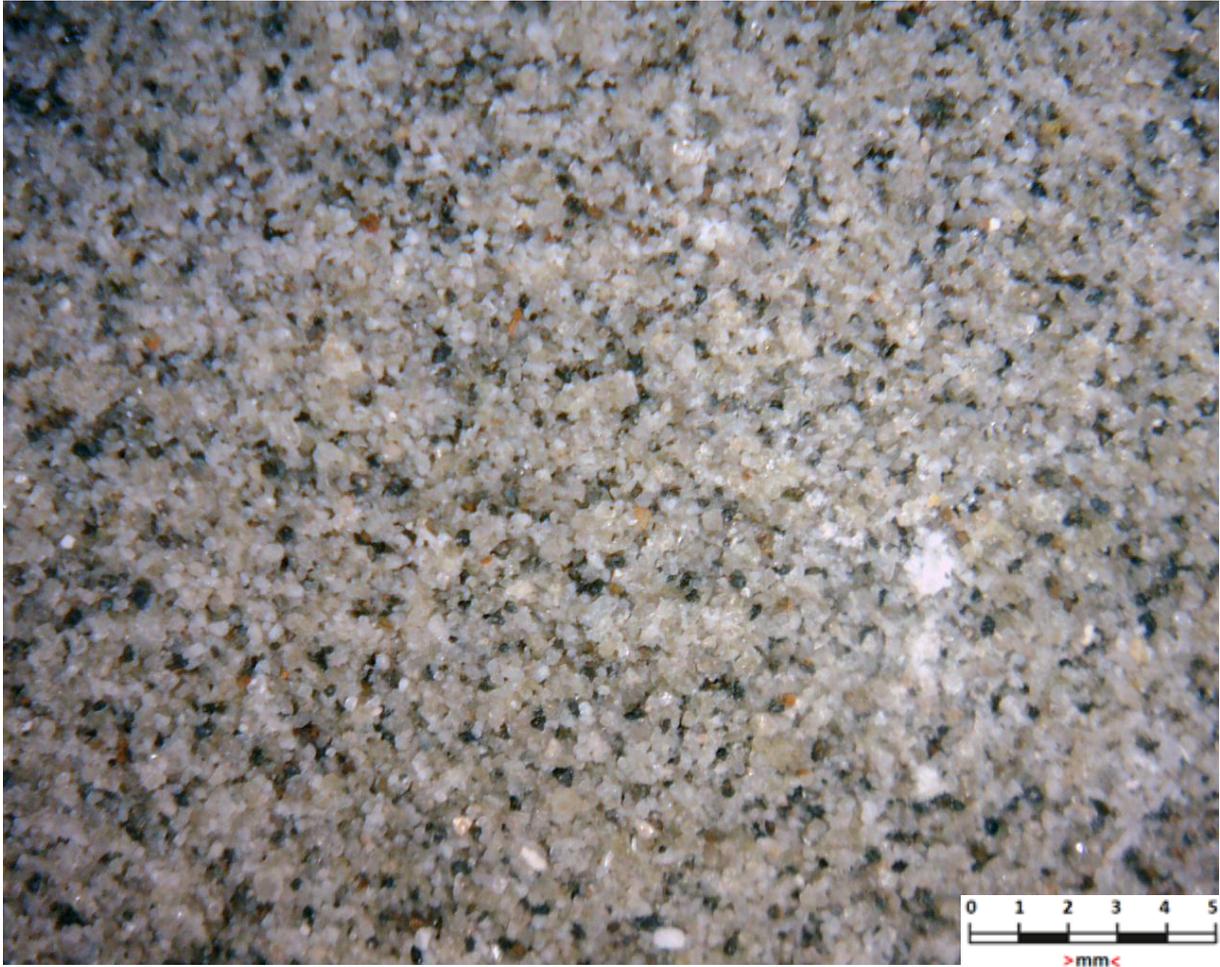


Abb.21h: Oberfläche eines „gesinterten“ Sandkörpers²⁹

Ein gefundener Körper ist jedoch deutlich rötlich-violett gefärbt. Er hat ebenfalls sehr dichte Struktur. Der Aufbau der Körper ist (zumeist) schichtenweise erfolgt. Bei dem Letztgenannten „Sinterstein“ sind schlecht gebundene weißlich-beige bis rein schwarze dünne Schichten in der rötlich-violetten Masse des Körpers eingelagert.

²⁹ Bildquelle : Eigene Aufnahme (2009)

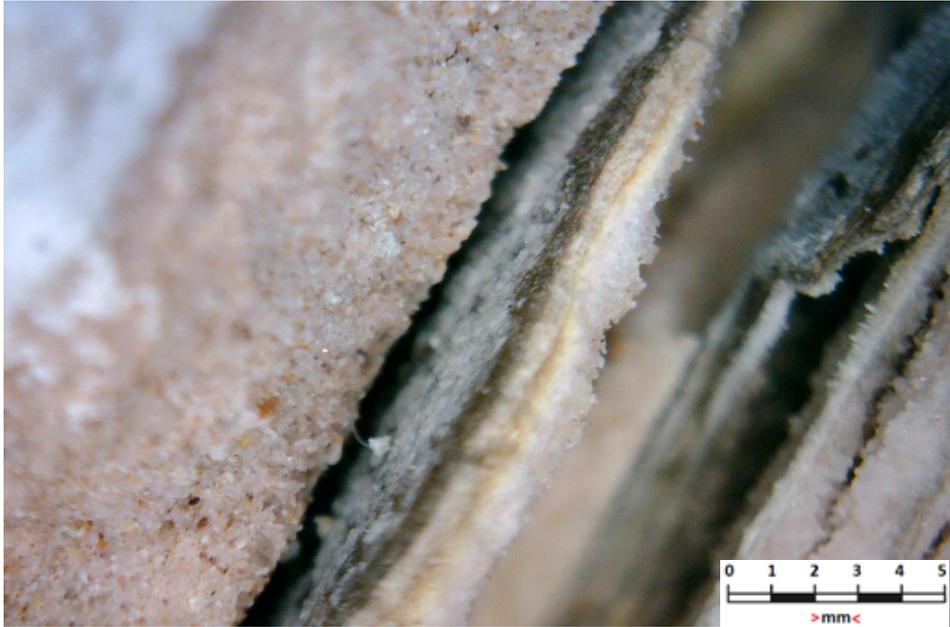


Abb.21i und



Abb.21j: Schichtungen in den „Sinterungen“³⁰

Die Schichtungen legen den Schluss nahe, dass verschiedene Betriebszustände oder verschiedenes Brennmaterial unterschiedliche Ablagerungen verursacht haben könnte.

³⁰ Bildquelle : Eigene Aufnahme (2009)

B. Quantitative Erfassungen und Betrachtungen

B.1 Stoffströme um den Kessel; Bilanzhülle

Da die Funktionalität der Ascheschmelze alleine nicht ausreicht um eine hinreichend befriedigende Lösung für das Problem zu liefern ist zu überprüfen welche Elemente dem Kessel im Betriebsfall zugeführt werden und welche den Kessel verlassen. Dazwischen können und werden Produkte gebildet, die am Ende des Prozesses feststellbar werden. Dazu wird die Bilanz erstellt:

Dem Kessel fließen zu:

- Holz als Brennstoff.
- Erdgas (nur streckenweise zur Stützung des Prozesses) und als Sekundärbrennstoff
- Luft (Primärluft, Sekundärluft)
- Sand SiO₂ als Bettmaterial
- Fremdstoffe zumeist als Fracht des Brennmaterials

Holz (Schreddermaterial)

Die Frage ob reine Holzfraktionen die Bildung von Verklumpungen des Bettsandes bei der Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschicht ermöglichen oder zumindest begünstigen können, kann am ehesten geklärt werden, wenn die chemische Zusammensetzung von naturbelassenem Holz untersucht wird. Diese Untersuchungen wurden bereits oftmals mit guter Übereinstimmung der Analyseergebnisse durchgeführt. Folgende Tabelle listet die elementaren Bestandteile des Holz nach chemischen Elementen auf. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf die Trockenmassen. Tabelle 6 zeigt, dass in denn Rindenfraktionen Stickstoff, Schwefel und Chlor signifikant höher vertreten sind als in reinem Holz jeweils bezogen auf die Trockenmassen.

	C %	H %	O %	N %	S mg/kg	Cl mg/Kg	Asche %
Fichtenholz	50,3	6,2	43,1	0,2	50	<30	0,4
Buchenholz	49	6,1	44,3	0,3	70	50	0,5
Fichtenrinde	52,6	6	39	0,6	630	90	1,8
Buchenrinde	50,1	5,8	40,9	0,5	790	160	2,6

Tab. 6 Elementarbestandteile von Holz und Rinden (Fichte und Buche)³¹

³¹ Quelle : Auszug einer Tabelle aus : Kurzbeleg *K.SEEGER, R. MARUTZKY*.: Energie aus Holz...(Leinfeld-Echterdingen 1999)

Rinden enthalten meist neben den äußeren Rindenschichten ebenso die Innenrinde samt Wachstumsschicht des Baumes. Dies erklärt warum der Gehalt an stoffwechselfypischen Elementen in den Rindenfraktionen des Brennstoff stark erhöht ist. Das Gesamtvolumen von Rinde an einem Baum beträgt 5 bis 10 Prozent der Baummasse.

Zum Holz gehörend : die Rinde

Als Rinde wird umgangssprachlich der sichtbare, oberirdische Teil eines Baumes bezeichnet. Die Rinde eines Baumes umfasst jedoch weiters:

- .) Borke als Abschlußschicht und Schutz gegen Umwelteinflüsse
 - .) Die Bastschicht (darunterliegend).
 - .) Das Kambium (Wachstumsschicht; erzeugt Holzzellen und Bastschicht).
- [siehe auch Abb. 7]

Der Rindenanteil beträgt etwa 5 – 10 % der Baummasse. Das Kambium ist das Stoffwechselzentrum des Baumes und durch die angelegten Transportwege zwischen Wurzel und Blattwerk relativ feucht. Weiters hat die Rinde Speicher- und Zwischenspeicherfunktionen. Die Rinden sind im Allgemeinen reicher an Kohlenstoff als Holz, enthalten vermehrt Schwefel, Chlor und Stickstoff. Bedingt durch die Fähigkeit der Speicherung von Elementen können zudem Schwermetalle, Chlor, Chrom, Fluor, Arsen und Kupfer in Spuren nachgewiesen werden.

Der Baum nimmt somit an seinem Standort auf was er, in gelöster Form, mit dem Wurzelwerk aufnehmen kann und speichert Nährstoffe im Bereich des Kambium bzw. Bastgewebe. Dies erklärt auch Schwankungsbreiten in den Elementaranalysen an festgestellten Elementen, da die Aufnahme von z.B. Alkalien vom Angebot des jeweiligen Standortes abhängen.

Somit besteht der Verdacht, dass der Baum auch Natrium-, und Kalium ob elementar oder chemisch gebunden aufnimmt und im Laufe der Zeit in seinem Zellgewebe des Bastgewebes zumindest temporär aufkonzentriert. Da das Rindengewebe wie oben erwähnt 5 – 10 % des Baumgewebes ausmachen kann könnte diese Menge ausreichen um bei der Verbrennung des Materials den auslösenden Faktor zur Bildung von beispielsweise Eutektika darzustellen.

Erdgas

Der Biomassekessel verfügt über insgesamt 4 Stück Gasbrenner mit den Aufgaben als Unterstützungsfeuer Wärme in den Kessel einzubringen, sowie andererseits den Kesselstart und damit die erste Dampfproduktion zu ermöglichen. Werden Unterbrechungen in der

Brennstoffzufuhr gemeldet, kann durch Einsatz der Gasbrenner die Dampferzeugung auf Minimallast zurückgefahren werden und der Kessel soweit warm gehalten werden (60% der Kesselnennlast) bis weiterer Vollbetrieb durch den Primärbrennstoff wieder möglich ist.

Die Gasbrenner der Type OILON GL-450 und OILON GL-350 werden mit Erdgas der Handelsqualität H – G 20 befeuert.

Die Komponenten des Erdgas sind folgend aufgelistet:

Komponente	Vol%
CH ₄	96,91
C ₂ H ₆	1,12
C ₃ H ₈	0,32
i-C ₄ H ₁₀	0,04
n-C ₅ H ₁₂	0,06
i-C ₅ H ₁₂	0,01
n-C ₅ H ₁₂	0,01
C ₆ H ₁₄	0,01
CO ₂	0,53
N ₂	0,93

Tab.7: Zusammensetzung des Erdgas Typ "H" lt. Wienenergie Gasnetz Staatl.Akkr. Prüf.- und Versuchsanstalt.³²

Aus der Tabelle 7 ist ersichtlich, dass es sich um ein Gemisch diverser Kohlenwasserstoffe handelt die bei Verbrennung zu Wasser und CO bzw. CO₂ zerfallen.

Das bedeutet, dass, unabhängig der erreichbaren und erreichten Brenntemperaturen und in Folge der maximalen Brennraumtemperatur keine Störstoffe freigesetzt werden die zur Bildung von unbekanntem Stoffen führen können. Die Kombination von SiO₂ (Bettsand) und dem Gasbetrieb kann daher in diesem Kontext als unkritisch betrachtet werden. Auch spielt die An- oder Abfahrtsrampe wie auch die Zeiten zur Abkühlung des Kessel oder die Zeit die der Kessel benötigt, um seine ursprüngliche Leistung wieder zu erreichen keine Rolle.

³² Quelle : Wienenergie Gasnetz, Gasanalyse Sim. Süd, Erdgas H – G20, (Wien 2007)

Eine landläufige Meinung besagt, dass bei Gasbetrieb die Brenner definierte Flecken des Bettsandes lokal so stark erwärmen, dass sich an diesen Stellen Agglomerate zufolge Sandüberhitzung bilden können. Diese Ereignisse fanden bei relativ geringen Reaktionsraumtemperaturen von ca. 730 °C statt. Dies stellt eine Temperatur dar bei der keine Sand schmelzen kann. Bettsand als reines SiO₂ schmilzt erst bei deutlich höherer Temperatur von ca. 1100 °C. Somit muss die Ursache der Zusammenballung des Sandes und seine massive Verklumpung an Verunreinigungen geknüpft sein, die durch den Stoffstrom des Brennstoffes in den Kessel eingetragen werden.

Luft

Die Bilanzgrenzen der den Kessel überschreitenden, relevanten Luftströme sind die Primärluft als Luftstrom der das Wirbelbett durchdringt und für die Verwirbelung des Sandes im Ersten Kesselzug sorgt, sowie die Verbrennungszone bedient.

Die Inhaltsanalyse von Luft zeigt:

<u>Gas</u>	Formel	Volumenanteil	Massenanteil
Hauptbestandteile der <u>trockenen Luft</u> auf Meereshöhe (1.013,25 hPa)			
<u>Stickstoff</u>	N ₂	78,084 %	75,518 %
<u>Sauerstoff</u>	O ₂	20,942 %	23,135 %
<u>Argon</u>	Ar	0,934 %	1,288 %
Zwischensumme		99,960 %	99,941 %
Gehalt an <u>Spurengasen</u> (eine Auswahl)			
<u>Kohlenstoffdioxid</u>	CO ₂	0,038 % oder 380 ppm	0,058 %
<u>Gas</u>	Formel	Volumenanteil	Massenanteil

<u>Neon</u>	Ne	18,180 ppm	12,67 ppm
<u>Helium</u>	He	5,240 ppm	0,72 ppm
<u>Methan</u>	CH ₄	1,760 ppm	0,97 ppm
<u>Krypton</u>	Kr	1,140 ppm	3,30 ppm
<u>Wasserstoff</u>	H ₂	~500 ppb	36 ppb
<u>Distickstoffoxid</u>	N ₂ O	317 ppb	480 ppb
<u>Kohlenstoffmonoxid</u>	CO	50–200 ppb	50–200 ppb
<u>Xenon</u>	Xe	87 ppb	400 ppb
<u>Dichlordifluormethan (CFC-12)</u>	CCl ₂ F ₂	535 ppt	2200 ppt
<u>Trichlorfluormethan (CFC-11)</u>	CCl ₃ F	226 ppt	1100 ppt
<u>Chlordifluormethan (HCFC-22)</u>	CHClF ₂	160 ppt	480 ppt
<u>Tetrachlorkohlenstoff</u>	CCl ₄	96 ppt	510 ppt
<u>Trichlortrifluorethan (CFC-113)</u>	C ₂ Cl ₃ F ₃	80 ppt	520 ppt
<u>1,1,1-Trichlorethan</u>	CH ₃ -CCl ₃	25 ppt	115 ppt
<u>1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b)</u>	CCl ₂ F-CH ₃	17 ppt	70 ppt
<u>1-Chlor-1,1-difluorethan (HCFC-142b)</u>	CClF ₂ -CH ₃	14 ppt	50 ppt
<u>Schwefelhexafluorid</u>	SF ₆	5 ppt	25 ppt
<u>Bromchlordifluormethan</u>	CBrClF ₂	4 ppt	25 ppt
<u>Bromtrifluormethan</u>	CBrF ₃	2,5 ppt	13 ppt

Gehalt an radioaktiven Stoffen			
Radiokohlenstoff	$^{14}\text{CO}_2$	$10^{-13} \%$	
Radon	Rn	$10^{-19} \%$	
Gesamtmasse (trocken)			$5,135 \cdot 10^{15} \text{ t}$
Gesamtmasse (feucht)			$5,148 \cdot 10^{15} \text{ t}$

Tab.8 Inhaltsanalyse von Luft³³

Aus der Tabelle 8 ist ersichtlich, dass kein Stoff in nennenswertem Ausmaß in Frage kommt bei der Verbrennung von Holz zur Bildung von Störstoffen beizutragen.

Bettsand³⁴

In einem Wirbelschichtkessel wird Bettsand zunächst durch Eindüsung von Primärluft auf deren Weg durch das Wirbelbett fluidisiert, aus dem Bett hochgeschleudert und in Umlauf gebracht.

Bettsand besteht (durch Laborberichten des Lieferanten nachgewiesen) aus reinem (93 - 97 %) Quarzsand (SiO_2) mit Beimischungen von Al_2O_3 (2 – 4%) und Fe_2O_3 (0,1 – 0,5%)

Das eingesetzte Material ist Quarzsand ME 0,1 – 0,7 trocken. Die primäre Kesselfüllmenge beträgt etwa 20t Frischsand. Der laufende Umschlag an Sand beträgt etwa 8t – 10t Frischsand pro 24 Stunden Kesselbetrieb. Der Umschlag entsteht durch die automatisierte Reinigungsfunktion des Bettsandes durch die Verbrennungsrückstände und bzw. Verbrennungsprodukte die aus dem Kessel ausgeschleust werden. Der kontaminierte Bettsand wird durch Zugabe von Frischsand ständig „langsam verdünnt“ und somit betriebsfähig gehalten. Der Bettsand gilt generell als sehr stabil und gegenüber den Reaktionen im Kessel als inert.

Aber die Beimengungen von Aluminiumoxid und Eisenoxid können durchaus als “Verdachtsstoffe” in Frage kommen. Vor allem wird durch den ständigen und automatischen Sandaustausch für kontinuierlichen Nachschub gesorgt.

³³ Quelle : Wikipedia 10.11.2014, online unter <<http://de.wikipedia.org/wiki/Luft>>

³⁴ Quelle der Laborwerte: quarzwerke Österreich GmbH, Melk a.D

Fremdstoffe

Fremdstoffe gelangen zumeist mit dem Brennstoff –trotz vertraglich vereinbartem Verbotes– in den Stoffstrom des Kessel. Es sind, sofern es sich um Übergrößen handelt harmlose Beimengungen die von einem Scheibensichter ausgeschieden werden bevor sie weitere Einrichtungen der Kesselanlage erreichen. Andere Teile aus Holz oder aus nichtmagnetischen Metallen passieren den Magnetabscheider und gelangen in den Stoffstrom. Aber auch magnetische Teile wie etwa zu kleine oder im Material verankerte Metallpartikel (z.B. einzelne Nägel) werden vom Abscheider nicht ausgeschleust. Diese verbleiben schließlich in der Bettasche und werden von dort im Zug der Ascheumwälzung aus dem Kessel abgeschieden.

Zum überwiegenden Teil handelt es sich bei Fremdstoffen um metallischen Müll der, wird er nicht zuvor entdeckt, mechanische Schäden an diversen Einrichtungen der Anlage verursachen kann, nicht jedoch Verklumpungen des Bettsandes. Aus diesem Gesichtspunkt können Fremdstoffe nicht weiter beachtet werden.

Weitere Störstoffe

Vollständigkeitshalber sei erwähnt, dass es sich dabei um eine Aufstellung all jener Elemente handelt, die im Regelbetriebsfall in die Anlage eingebracht werden. Rinden, Grünschnitt und andere Stoffe werden als Teil des Brennstoffes berücksichtigt.

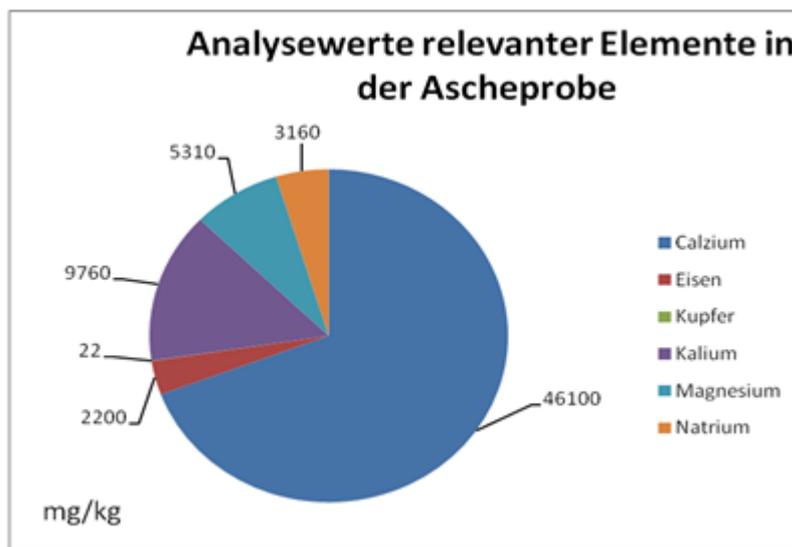
Da während des Verbrennungsprozesses keine Elemente erschaffen werden, sind im Bereich der Ascheanalyse nur Stoffe zu erwarten die entweder wieder elementar vorliegen oder Verbindungen aus schon zuvor bekannten Elementen. Die hier zugrunde liegende Analyse der Asche wurde im Jahr 2009 vom Umwelt Analytischem Labor durchgeführt:

Aus diversen Artikel der Literatur ist zu sehen, dass eine Reihe von Elementen – vornehmlich Alkalien und Erdalkalien- die einerseits für die Erweichung der Aschen sorgen, andererseits die Bildung von den unbekanntem Klebstoffen zumindest positiv unterstützen können.

B.2 Ascheanalyse

Die Bilanzierung der Stoffe hat natürlich auch die den Kessel verlassenden Stoffströme zu umfassen. Aus den “Prozessabfällen” sind wesentliche Hinweise zu erwarten, warum adhäsive Substanzen gebildet werden und woraus sie bestehen.

In folgender Aufstellung sind jene Elemente ersichtlich, die in relevanten Konzentrationen vorliegen.



Tab.9: Auflistung der Elemente die mit den Betriebsmittel den Kessel erreichen.³⁵

Zur Vervollständigung ist die komplementäre Tabelle angeführt. In dieser sind alle anderen untersuchten Elemente angeführt. Sie sind entweder in zu geringer Menge enthalten oder im Sinne der Fragestellung nicht relevant erscheinen.

Element nicht berücksichtigt	Grund
Aluminium	Nicht bestimmt, Konz. Irrelev.
Antimon	Nicht bestimmt, Konz. Irrelev.
Arsen	<5,0
Barium	zu wenig
Beryllium	zu wenig
Blei	<5,0
Bor	zu wenig
Cadmium	<0,5
Chrom	nicht relevant
Kobalt	<5,0
Mangan	nicht relevant
Molybdän	nicht relevant
Nickel	8,6
Quecksilber	nicht relevant
Selen	nicht relevant
Silber	nicht relevant
Thalium	<1,0
Vanadium	<5,0
Element nicht Berücksichtigt	
Zink	146
Zinn	<5,0

Einheiten: mg/kg Asche

Tab 10.: Stoffe nachgewiesen in der Bodenasche fein³⁶

³⁵ Quelle : Umweltanalytisches Labor, Prot.-Nr.:W-05535/09 "Abfall Gesamtbeurteilung" (Wien 2009)S4

³⁶ Quelle : Umweltanalytisches Labor, Prot.-Nr.:W-05535/09 "Abfall Gesamtbeurteilung" (Wien 2009)S4

Die erwarteten Übereinstimmungen der Elemente die wissenschaftlich zugeführt werden und jene die am Ende des Prozesses wieder nachgewiesen sind:

Aus dem Holz:

C	enthalten in	CO ₂ , CO, Unverbranntes, Aschen
K ₂ O, CaO	in	diversen Verbindungen
H	enthalten in	Wasserdampf im Rauchgas, OH-Gruppen diverser Verbindungen
O	enthalten in	CO ₂ , CO, OH-Gruppen, diverse Verbindungen
N	enthalten in	gasförmig im Rauchgas
S, Cl	enthalten in	Oxyde, gasförmig im Rauchgas. Jeweils nur in Spuren!

Aus dem Erdgas:

C_mH_n zersetzen sich in CO₂ und H₂O und werden mit dem Rauchgas abgeschieden.

N₂ und CO₂ werden mit dem Rauchgas abgeschieden.

Aus der Luft:

N ₂	enthalten im	Rauchgas
O ₂		Oxidans, als Restsauerstoff im Rauchgas
Ar	enthalten im	Rauchgas

Aus dem Bettsand

SiO ₂ }		
Al ₂ O ₃ }	in Aschen nachgewiesen
Fe ₂ O ₃ }		

Daraus folgt, dass eine Reihe von Elementen in der Asche nicht auf den Eintrag durch reines Holz zurückzuführen sind sondern aus anderen Quellen entstammen müssen. Zunächst sind die Elemente aufgelistet die zuerst in der Aschenanalyse sichtbar werden. Es sind:

Calcium, Eisen, Kupfer, Kalium, Magnesium und Natrium

Es handelt sich um all jene Elemente die in der Literatur als Aschebildner bekannt sind und jene Grundstoffe bilden, die für die Ausbildung der unbekanntenen Stoffe verantwortlich sein müssen.

Neben der Feststellung, dass die Elemente über den Brennstoff und Sand eingeschleppt werden ist die mengenmäßige Abschätzung wesentlich:

B.3 Quantifizierung der Massenströme vor dem Kesseleintritt (Mengengerüst)

Der Gesamtmassestrom von Brennmaterial in den Kessel beträgt bei Normalbedingungen (Vollast): ca. 80 SRM / h (Schüttraummeter)

Mit einer Dichte von 295 kg/SRM für Laubholz und
225 kg/SRM für Nadelholz

Bei einem Verhältnis von Nadelholz zu Laubholz³⁷

von:

Nadelholz: 72,3 % zu Laubholz 27,7 %

Ergibt sich ein gesamter Brennstoffbedarf von **22.048,80 kg/h**

Der gesamte Brennstoffbedarf setzt sich aus dem theoretischen Laubholzanteil von 27,7% und dem Nadelholzanteil von 72,3% zusammen. Daraus folgt der Gewichtsanteil der:

Laubholzfraktion : 4.986 kg/h

sowie der:

Nadelholzfraktion: 17.062,80 kg/h

Mit dem ausgewiesenen Anteil von Rinde am Gesamtvolumen des Brennstoffes von 5% (siehe 1.3.2.3 Aschebildende Mineralstoffe) kann der Brennstoffstrom aufgeteilt werden in:

95 Vol % Laubholzanteil	4.736,70 kg
5 % Vol % Laubholzrindenanteil	249,30 kg
95 Vol % Nadelholzanteil	16.209,85 kg

³⁷ Quelle : Bundesforschungszentrum f.d. Wald , "Die Österreichische Waldinventur 2007/2009", Handbuch als PDF, BfW Praxisinformation, (Wien 2011) Nr.24; online unter <<http://www.waldinventur.at>>

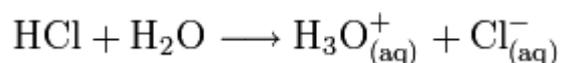
Da das Verhältnis von Laub- und Nadelholz im Holzmix auf der Annahme gemittelter Werte im lokalen Bereich von Niederösterreich basiert, andererseits Holz von weiter entfernt gelegenen Ursprüngen via Hackplatz zu uns gelangt und darüber hinaus Lieferungen direkt aus Wäldern der Slowakei und Tschechiens beim Abladen im Abladebereich des Kraftwerkes gesehen werden, wird der Streubereich obiger Massenangaben groß sein. Zudem werden die theoretischen Annahmen dadurch verfälscht, dass laut Aussagen der Österreichischen Bundesforste am Hackplatz Mischungen von Holz verschiedener Zustände (Qualitäten?) manuell hergestellt werden. Für die Suche nach jenen Elementen die für die Bildung von tiefschmelzenden Mischungen verantwortlich sind ist dieses Mischen unwesentlich, für weitere prognostische Untersuchungen hingegen sehr hinderlich.

B.4 Schwefel und Chlor

Schwefel und Chlor sei ein eigener Abschnitt vorgesehen, da die umweltpolitische Bedeutung dieser Stoffe einen breiten Stellenwert einnimmt und der Umgang mit deren Reaktionsprodukten auf Grund nachweislicher Konsequenzen in der Natur sehr verantwortungsvoll geschehen muß.

Der Schwefel kommt gegenständlich selbst nur in Spuren vor. Grundsätzlich bildet S mit Sauerstoff SO_2 und mit dem im Rauchgas enthaltenen Wasser H_2SO_3 und H_2SO_4 . Die Schwefelige Säure wie die Schwefelsäure wird gasförmig ausgetragen, kondensiert in einen flüssigen Aggregatzustand und kann bei entsprechender Konzentration als Tropfen aus dem Rauchgas ausfallen.

Chlor verlässt den Prozess ebenso gasförmig mit dem Rauchgas. Es tritt als HCl auf und reagiert mit der umgebenden Feuchte des Gases :



Wobei elementares Chlor an Festkörpern im Rauchgasweg abgelagert gefunden werden kann.

Bei regulärem Betrieb des Kessels unter stationären Bedingungen stellt sich ein quasistationärer Zustand ein bei dem im Kessel stets die gleiche Menge an Stoffen miteinander reagieren können. Zu jedem Zeitpunkt befindet sich eine gleiche Menge Reaktionspartner im Kessel, sodass die Mengenangaben in [kg/h] ermöglicht wird.

Reines Holz, Erdgas, Luft und SiO_2 vom Sandbett liefern keine Stoffe oder Elemente die Klebstoffe bilden können. Es verbleiben für weitere Betrachtungen somit die Rindenanteile, die das speicherfähige Gewebe des Baumes beinhalten und Beimengungen des Sandbettes.

Die jeweils 5% Laubholzanteil und 5% Nadelholzrindenanteil stellen somit **1.102,4 kg/h** Schadstoffträger dar,

Aus der Ascheanalyse sind wie in Abs. 4 [Analysewerte relevanter Aschenproben] ersichtlich folgende Elemente vorhanden:

Calcium	46.100	mg/kgTS
Eisen	2.200	mg/kgTS
Kupfer	22	mg/kgTS
Kalium	9.760	mg/kgTS
Magnesium	5.310	mg/kgTS
Natrium	3.160	mg/kgTS

Tab.9.1: Elemente aus der Ascheanalyse gemäß Abschnitt B.2

Da diese Elemente bei der Brennstoffzufuhr nicht vorhanden sind, sind somit diese Stoffe als unerwünschte Beimengungen identifiziert. Die Quelle dieser Beimengungen können nur Grünschnitt, Grünanteile und Rinden und Speichergewebe von Bäumen sein.

B.5 Thermischer Bereich im Kessel in dem Schmelzen existieren können.

Um dem Problem der Verklumpung näher treten zu können, ist die Klärung erforderlich, ob im Reaktionsraum Mechanismen wirksam werden die eutektische Phänomene hervorrufen könnten. Speziell ist die mögliche Herabsetzung der Schmelztemperatur der Stoffe ursächlich auf ein Phänomen zurückzuführen dass, im Falle von Zweistoffgemischen, unter dem Begriff der Eutektik bekannt geworden ist. Da der Begriff lediglich "leicht schmelzend" bedeutet kann er auch hier Anwendung finden. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird darunter aber im speziellen Binäre Systeme bezeichnet. Um der Verwirrung Einhalt zu gebieten werde ich künftig den Begriff durch "leicht schmelzend" ersetzen.

Unter dem Begriff der Eutektik versteht man das Phasengleichgewicht schmelzflüssig vorliegender Partner mit verschiedenen Eigenschaften.

Das Ergebnis des Abkühlprozesses der Materialmischung ist ein Materialmix mit eindeutig definiertem Schmelzpunkt (in Gegensatz zu den Materialpartnern die vor der gemeinsamen Schmelze zumeist grundsätzlich unterschiedliche Materialkenndaten haben können). Der neue gemeinsame Schmelzpunkt liegt zumeist deutlich tiefer als jener der beiden Komponenten. Diese Eigenschaft macht man sich großtechnisch zu Nutze um Materialien mit hohem Schmelzpunkten (Z.B. Wolfram) in Legierungen –auch mehrstufig- umzuwandeln, die weitaus früher schmelzen und somit handhabbar werden.

Im gegenständlichen Fall sind nicht nur zwei Partner an einem Schmelzvorgang beteiligt sondern unbekannt viele aber zumindest vier. Alle Beteiligten Stoffe schmelzen, jeder für sich, außerhalb des Temperaturfensters das im regulären Kesselbetrieb erreicht wird. Gemeinsam jedoch erzeugen diese Komponenten eine Schmelze deren Schmelzpunkt unter der regulären Betriebstemperatur des Kessel liegen muss.

Der Temperaturbereich in dem sich Albit und Orthoklas (von den Komponenten her gesehen stoffähnlich zu den im Kessel vorhandenen Stoffen) als leicht schmelzende Gemische bilden und existieren können ist in folgender Abbildung wiedergegeben und soll die Möglichkeit der Co-Existenz in kristallinen Phasen demonstrieren. Es handelt sich um eine Präsentationsfolie der Deutschen Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt.³⁸

Das Diagramm zeigt aber auch in welchen Temperaturbereichen Mischformen nebeneinander existieren können.

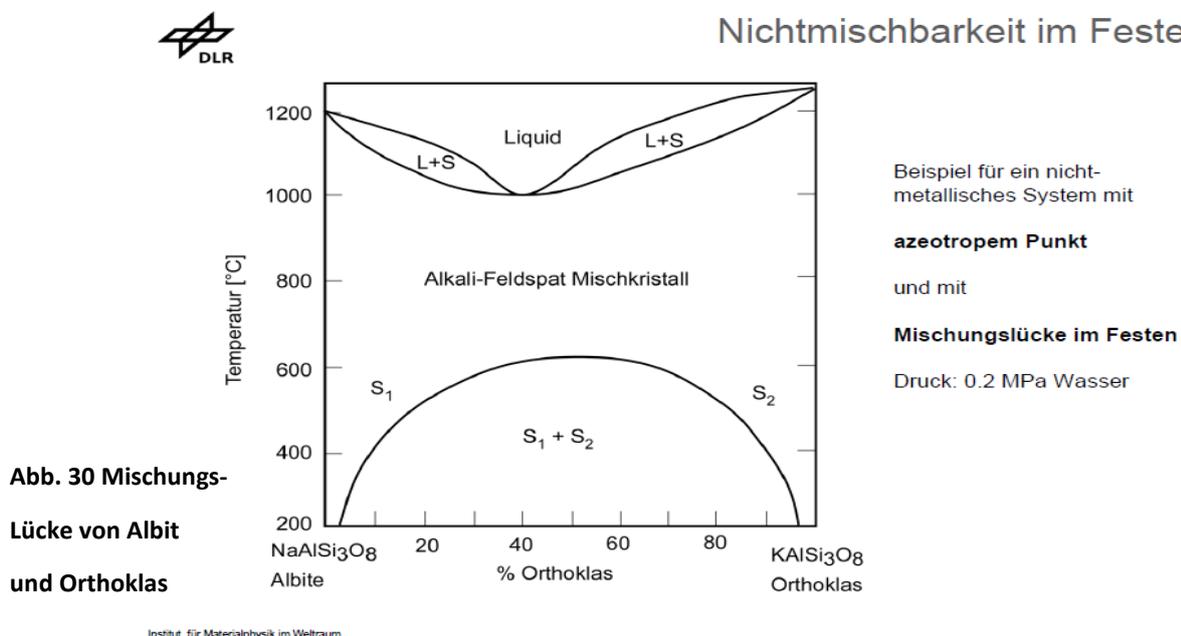


Abb. 30 Mischungslücke von Albit und Orthoklas

Es handelt sich um den Temperaturbereich unterhalb des azeotropen Punktes (< 1000°C) und oberhalb des Scheitelpunktes der Binodalen Linie (> 600°C)

In diesem Bereich ist das Vorkommen der flüssigen Phasen möglich.

Da der Kessel bei Nennlast nunmehr ca. 830°C als Arbeitstemperatur erreicht, und Heißgasströmen (>1000°C) als auch kalte Bereiche (<600°C) existieren müssen, arbeitet der Kessel in Temperaturbereichen die zur Bildung von Schmelzen mit Komponenten ähnlich den Feldspaten erforderlich sind.

³⁸ Quelle: DLR Institut für Materialphysik im Weltraum, Vorlesung 2 Stoffsysteme, Lehrveranstaltung Heterogene Gleichgewichte, Vorlesung vom 24.11.2014

C.) Postulierung über die Klumpenbildung im Wirbelbett.

Zusammenfassend obiger Aussagen kann postuliert werden woraus der adhäsive Stoff besteht der für die Durchtränkung des Bettsandes und damit für die Verklebung der Sandköner verantwortlich ist, und wie die Entstehung des Stoffes im Kesselprozess funktioniert.

- Der Brennstoff ist Lieferant von Alkalien. Dies geschieht abhängig von der Qualität des Brennstoffes ob und wieviel an Rinden, Rindenbestandteilen, Grünanteilen und Stoffen wie beispielsweise Wurzeln, Erdreich und "Waldkehrgut", sowie Kehrgutstoffe und Kehrstäube aus diversen Anlagenteilen dem reinen Holz beigemischt ist oder wird. Dieser Mix wird der Brennkammer, nach Zwischenlagerung, über die Beschickung zugeführt.
- Der weitere Lieferant störender Substanzen ist der Kesselsand selbst der Eisenoxid und Aluminiumoxid als natürliche Beimengung zum Siliziumoxid mitbringt.

Die weiteren Stoffe die dem Kessel zugeführt werden sind unbedenklich.

- Durch die Verbrennung in der Brennkammer verdampft speziell das Kalium (vergleiche Seite 67ff, Abschnitt D.1.4.1 "Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized- Bed- Combustion of Biomass Fuels") und wird durch Diffusion mit dem Bettsand vermischt. Unterstützt wird der Prozess durch die Eigenschaft der zirkulierenden Wirbelschicht den Bettsand hochzuschleudern.

Als dritter Reaktionspartner funktioniert der Grundstoff des Bettsandes - SiO_2 - selbst. Die Reaktionspartner sind durch Diffusion und Sandtransport ausreichend vermischt. Das Temperaturniveau der Brennkammer von ca. 830 °C reicht aus um Feldspatähnliche Schmelze zu bilden. Da in gewissen Gemischen die Schmelztemperaturen der teilnehmenden Partnersubstanzen reduziert sind, werden die erforderlichen Temperaturen mit entsprechender Sicherheit erreicht. Das Ergebnis liegt stets amorph vor. Dies bedeutet, dass der durchtränkte Sand rasch von der Bildungszone in andere (niedrigere) Temperaturzonen des Kessels – u.a. zufolge der Sandzirkulationsmechanismen- gelangt und amorph verfestigen kann.

Die Farbgebung der entstandenen Schmelzen entstammt unverbrannten Resten die vom Bett hochgeschleudert werden und mit den reagierenden Stoffen in Kontakt geraten. Ein rein zufälliger Prozess, der auch hinsichtlich des Prozessergebnisses keinerlei Einfluß hat.

C.1 Mögliche Abläufe im Sandbett

Die den Reaktionen zugrundeliegenden Stoffe sind:

Quarzsand	SiO_2	
Aluminiumoxyd	Al_2O_3	als dessen Verunreinigung

Eisenoxid	Fe ₂ O ₃	als dessen Verunreinigung
Kohlenstoff	C	vom Brennstoff
Kalium	KCl	auch als K ₂ O in den Pflanzen vorhanden

und weitere Elemente in Spuren.

Der Prozess der im Sand(-bett) stattfindet muss unter den bekannten Bedingungen die adhäsive Substanz in beachtlichen Mengen erzeugen können. Die Zutaten sind oben angeführt.

Das Gemisch aus Sand, und dem als "Glasmacher" bekannten Al₂O₃ könnte weitere Beimengungen enthalten –etwa K, Ca oder Na.

Das Ergebnis –die Schmelztemperatur muss durch eine der Komponenten auf eine erreichbare Temperatur abgesunken sein- ist die glasähnliche Schmelze die je nach Beimengungen starke Ähnlichkeiten zu Orthoklas (K[AlSi₃O₈]), Albit (Na[AlSi₃O₈]) oder Andesin (Ca[AlSi₃O₈]) besitzt.

Es ist derzeit noch nicht bekannt welche der Komponenten den tiefen Schmelzpunkt auslöst –es wird empirische Versuche benötigen dies zu besätigen- mit einiger Wahrscheinlichkeit ist es Al₂O₃ das unter Umständen eine katalytische Funktion ausübt. Somit ergäbe sich als Schmelzgut Quarzglas in das die Sandpartikel eingebettet werden.

C.2 Quarzglas.

In Abschnitt C wurde postuliert, dass die in den Materialproben aufgefundenen amorphen Strukturen, aus den Bestandteilen des Brennstoff (Alkalien,..), den Verunreinigungen des Bettsandes (Al₂O₃,...), sowie dem Sand selbst gebildet werden. Als Reaktionsergebnis wird ein dem Kalifeldspat (Orthoklas) ähnlicher Stoff postuliert, wobei die Reaktionen auf Grund des Zusammentreffens von SiO₂ und Al₂O₃ temperatursenkenden Mechanismen genügt, die die erforderlichen niedrigeren Bildungstemperaturen in einem Kessel ermöglichen. Die Schmelze erstarrt amorph

zufolge vorhandener Temperaturfelder (Heißgasstrahlen und kühle Temperaturzonen) in den Bereichen der Brennkammer und heißen Zonen.

Quarzglas ist ein "Einstoffglas" aus reinem SiO₂, ohne Beimengungen von Soda, Ca und weiteren Stoffen. Die Dichte von 2,20 g/cm³ entspricht somit jener des Quarzsandes mit 2,60 g/cm³. Das erklärt die Feststellung von Seite 39 Abb. 21e worin vermutet wird: Sand und adäsvie Masse müssten annähernd die gleiche Dichte besitzen, da kein Sandkorn deutlich

aus der umgebenden Substanz hervortritt. Quarzglas wird durch Aufschmelzen und Erstarren reinen SiO₂-Sandes hergestellt.

Folgende Tabelle gibt die technischen Daten von Quarzglas auszugsweise wieder:

Thermische Eigenschaften

Transformationsbereich: 1075 - 1210°C

Untere Entspannungsgrenze (Strain Point)

lg h (in dPas) = 14.5 ca. 1075 °C

Obere Entspannungsgrenze (Annealing Point)

lg h (in dPas) = 13.0

ilmasil[®] PN 1180 °C

ilmasil[®] PN 235 1165 °C

ilmasil[®] PN 350 1155 °C

ilmasil[®] PS 1170 °C

ilmasil[®] PI 1200 °C

ilmasil[®] PL 1210 °C

Erweichungsgrenze (Softening Point)

bei lg h (in dPas) = 7.6 ca. 1730 °C

Bearbeitungsbereich

bei lg h (in dPas) = 5 - 8 1700 -2100°C

Max. Gebrauchstemperatur

dauernd 1100 °C

kurzzeitig 1300 °C

Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient

(20-300°C) ca. 5,5 x 10⁻⁷ / °C

Abb.31: Auszug aus Datenblatt für Quarzglas(thermische/chemische Daten)³⁹

Gegen die Theorie des Quarzglas spricht das hohe Temperaturniveau bei Bildung und bei den Gebrauchsvorgaben von ca. 1.700°C für die Entstehung und als Dauergebrauchstemperatur: 1.100°C.

³⁹ QSIL GmbH Quarzschmelze Ilmenau, Gewerbering 8 D-98704 Langewiesen
Deutschland online unter <<http://www.qsil.com/de/material.html>>

Wenn Quarzglas im Kessel gebildet wird ist also, wie oben erwähnt, eigentlich nur die Funktionalität der leicht schmelzenden Mischungen vorstellbar, da, siehe Materialanalysen Abschnitt F, nur jene Stoffe gefunden werden die auch im Ausgangsprodukt- dem Sand- enthalten sind.

Somit kann für die amorphe Substanz, mit großer Sicherheit, angenommen werden:

SiO₂ gerät in Kontakt mit den Begleitstoffen wie etwa Al₂O₃, K,Ca, und anderen. Es tritt zufolge einer möglicherweise katalytischen oder vergleichsweise katalytischen Reaktion eine Reduktion der Schmelztemperatur des Sandes ein. Es steht im Sandbett genügend Material zur Bildung der adhäsiven Substanz zur Verfügung. In der entstehenden Masse wird K, Ca, oder beispielsweise Na miteingebunden. Entweder ist die Schmelze generell (großflächig) kontaminiert oder auch konzentrierter in Form unvermischter Strähnen. Die nicht verunreinigten Bereiche bestehen somit aus reinem SiO₂ und sind somit Quarzglas das bei niedrigen Temperaturen entstanden ist. In der Praxis kommt eine Reinform des Quarzglas nicht vor, da diverse Silikatphasen in der Ausgangsmischung enthalten waren und mit in die Schmelze eingegangen sind. Daher ist auch nicht von Quarzglas im strengen wissenschaftlichen Sinn zu sprechen sondern von einer "quarzreichen Schmelze mit Beimengungen verschiedener Silikate". Hier wurden im Sand nachgewiesen: Leucit und Sanidin.

Dass Feldspate im Kessel enthalten sind wird durch die chemischen Ascheanalysen nachgewiesen (siehe Abschnitt D.2 Nachweis verschiedener Silikate in Schlacken und Bettaschen, Seite 81). Diese sind bereits im Frischsand als Leucit und Sanidin im Rahmen der Kristallographischen Analyse nachgewiesen worden (siehe Abschnitt F.2)

Abb. 62 im Abschnitt F zeigt, dass Quarzglas –als unterkühlte Schmelze- im gesamten Temperaturband des Kessel existieren kann.

C.3 Überlegungen zu Kontraindikationen der postulierten Behauptungen.

Alle oben getroffenen Annahmen unterstützen die Behauptungen, dass im Kessel die vorhandenen Betriebs- bzw. Hilfsstoffe mit den eingeschleppten Verunreinigern reagieren, Quarzglas und/oder, je nach Verunreinigung, feldspatähnliche, jedoch amorphe Stoffe bilden. Rasche Abkühlung, sorgt dafür, dass amorphe Formen erstarren und daher den optischen Eindruck erwecken die Sandkörner zu ertränken.

Tatsächlich wurden noch nie Proben gefunden in denen kristalliner Feldspat nachgewiesen wurde. Dies kann dadurch bedingt sein, dass bislang noch niemand nach Kalifeldspat im gebrauchten Bettsand gesucht hat, oder die Brennstoffzusammensetzung anderer Anlagen lässt die Bildung dieser speziellen Feldpatsorte nicht zu.

Die Mechanismen dass Kalium dampfförmig in den Bettsand diffundieren kann, die Fähigkeit in Siliziumpartikel einzudringen und darin (!) strukturelle Schäden am Sand anzurichten sind durchaus bekannt und bereits oftmals dokumentiert. (siehe auch Abschnitte D.1.4.ff) . Der noch wenig erforschte Mechanismus bei welchen Temperaturen und bei Anwesenheit welcher Stoffe die Tieftemperaturschmelze des hochschmelzenden Silizium eintritt lässt ebenso Spekulationen zu wie ist die Frage ob temperaturabhängige Modifikationen des Silizium Einfluss auf die Schmelztemperatur haben könnten.

C.3.1 Abgrenzung zu anderen Phänomenen der Kesseltechnik

Die gegebene Agglomerationen sind nicht mit folgenden Phänomenen erklärbar die bislang zur Begründung landläufig herangezogen wurden:

- **Slagging (Schlacken) - Aschechmelze**

Als Schlacke wird in der Feuerungstechnik die Asche bezeichnet, wenn sie über ihren Erweichungspunkt erhitzt wurde, so dass sie nicht mehr körnig sondern weich bis flüssig vorliegt. Da es sich bei der Asche um Materialgemische handelt, erweichen diese über einen großen Temperaturbereich. Die Viskosität nimmt mit steigender Temperatur ab, die Asche wird klebrig, die feinen Aschekörner agglomerieren und versintern zu größeren Brocken, die Asche beginnt zu kriechen und schließlich sogar zu fließen.

Analog zu dem Verhalten von Glas kann man auch bei Asche verschiedene Kenntemperaturen definieren:

- Sintertemperatur
- Erweichungstemperatur
- Halbkugel-/ Schmelz- / Fließtemperatur

Die Messung der verschiedenen Temperaturen ist genormt, beispielsweise für Kohlenasche in der *DIN 51730* oder der *ISO 540*.^[1]

Der Erweichungspunkt liegt je nach Zusammensetzung der Asche zwischen etwa 900 und 1400 °C, der Sinterpunkt etwa 100 bis 200 K darunter, der Fließpunkt etwa 100 bis 200 K darüber.

Die oben genannten Temperaturen sind nur sehr ungenau vorherzusagen, da das Schmelzverhalten des Stoffgemisches außerordentlich komplex ist. Bereits kleinste Änderungen bei den Stoffanteilen können den Erweichungspunkt stark beeinflussen, wenn das Gemisch ein Eutektikum bildet. Einige Stoffe (etwa manche Kalium-, Aluminium-, Natrium-, Magnesium- und Siliziumverbindungen) sind dafür bekannt, dass sie den Erweichungspunkt massiv herabsetzen. Dies zeigt sich insbesondere bei halmgutartigen Biomassen (Stroh und Gras), die solche Stoffe in erhöhter Konzentration enthalten und die zu den Brennstoffen mit den niedrigsten Ascheerweichungstemperaturen gehört.

▪ **Fouling**

Bezeichnet im allgemeinen Verschmutzungen durch (biologische) Anlagerungen und Ablagerungen. Fouling wird häufig im Schiffbau für Anlagerungen an Schiffsrümpfen, bei wasserdurchströmten Rohren in der Wärmeübertragungstechnik und bei Kühlwasseranlagen verwendet. Daran angelehnt wird Fouling in der Kesseltechnik ebenso für Verschmutzungen durch Ablagerungen, jedoch an relativ kühleren Stellen eines Kessels, verwendet.

Die beobachteten Phänomene treten jedoch in hohen Temperaturbereichen des Kessels auf, sodass Fouling als Phänomen ausgeschieden werden kann.

▪ **Coating**

Coating bezeichnet die Umhüllung oder Ummantelung von beispielsweise Bettsandpartikel mit hier unerwünschten Stoffen, die bei der Verbrennung freiwerden oder vorhanden sind. In den meisten Fällen bezieht sich die Literatur auf Coating der Bettsandpartikel. Es kondensieren all jene Stoffe, die bei dem Verbrennungsprozess gasförmig vorliegen, auch an die Bettsandpartikel an und können somit in den schichtenweisen Ablagerungen nachgewiesen werden. Neben Aussagen über das Vorhandensein elementarer Stoffe wie auch über Hinweise auf Verbindungen lassen sich auch Aussagen über den Verbrennungsprozess selbst und die Einwirkzeiten der Bettsandpartikel in kontaminierten Zonen treffen. Das Coating wird in der Literatur oftmals jedoch als Auslöser für Agglomerationsbildung angesehen. Einerseits über die Ausbildung von halsähnlichen Strukturen von Coatingschichten über die Bettsandpartikel aneinander haften können, andererseits durch adhesive Effekte selbst die feuchte Kondensationsfilme an den Sandpartikel auslösen.

Aussagen über die Richtigkeit der postulierten Aussagen wird folgend auf Grund von Analysen entlang des Prozesses getroffen. Die Brennstoffanalysen zeigen Brennstoffinhalte die über den Prozess der Wirbelschichtverbrennung umgewandelt werden und in Aschenanalysen bzw. in Analysen von Coatingschichten nachweisbar sind.

D. Fremduntersuchungen / Studien

Bewusst abseits von Slagging, Fouling und Coating sollen in diesem Abschnitt zweckdienliche und zusätzliche Informationen aufgesucht werden, die die Hintergründe des gegenständlichen Agglomerationsprozesses erhellen könnten. Dieser Abschnitt versucht einige relevante Beiträge (o.A.a.V) zusammen zu fassen und jene Informationen daraus abzuleiten die die gegenständliche Bildungstheorie erhellen.

D.1 “Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized- Bed- Combustion of Biomass Fuels” [2]

Die Untersuchung beschäftigt sich mit dem Aufbau von Coating Schichten an Quarzsand Bettmaterialpartikel eines Wirbelschicht Kessels mit diversen biogenen Test-Brennstoffen wie z.B. Stroh, Olivenkernen oder Rinden. Die Mikroschliffe zeigen den Aufbau der am Quarz angelagerten Schichten. Der Schichtaufbau besteht im Wesentlichen aus zwei Lagen.

- Eine innere Lage die auf dem Quarzkern aufgebaut ist aus: Kalium und Silizium mit Beimengungen von Kalzium und Magnesium.

Die äußere Schichte ist komplexer aufgebaut und ähnelt der Zusammensetzung der Aschen.

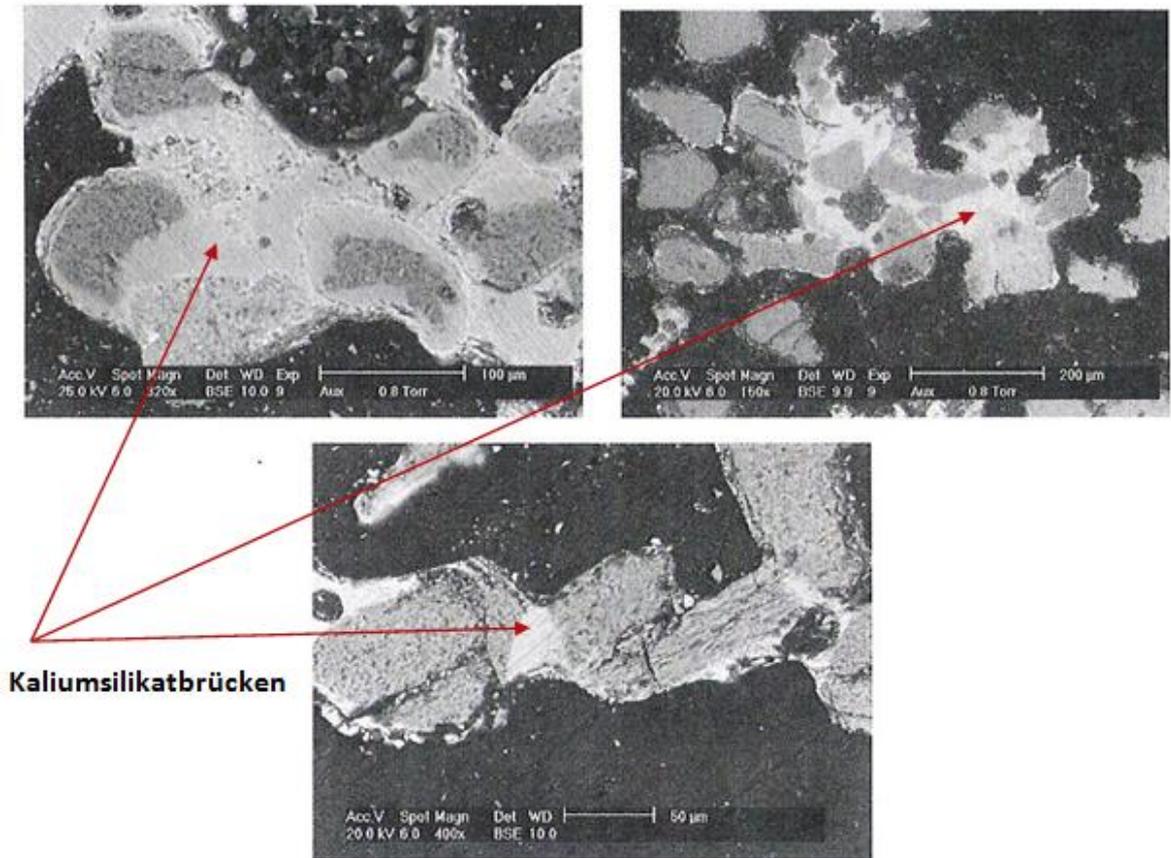
Bei SEM/EDS Analysen zeigte sich, dass Agglomerate von Aschenschmelze-Vorgängen (vor allem bei halmartiger Biomasse) ausgelöst wird oder die innere Silikat- Schichte (Oliven, Rinden) für die Agglomeration verantwortlich ist.

Schliffe von Agglomeraten zeigen, dass die Sandpartikel durch Brücken aus reinem Kalium-Silikat gebildet werden ohne Anzeichen weiteren Coatings.

Brennstoffe mit Silizium und Kalium-Gehalt reichern Kalium im Bettmaterial an und bilden niedrigschmelzende, viskos- flüssige Sinter- oder Agglomerationskörper im Bettsand.

Zudem wurden Angriffe von gasförmigen Kaliumverbindungen oder kaliumhaltigen Aerosolen nachgewiesen: Die Diffusion von Kalium in Quarzpartikel erfolgt bei Rissen im Material. Da die Abmessungen des Risses im Quarzkorn ein Eindringen der Moleküle nicht zulässt kann Kalium nur über die Gasphase als Aerosol in den Sandpartikel eindringen.

Folgende Abbildungen zeigen Schnitte durch Agglomeraten aus der Verbrennung von Oliven-, Rinden- und Stroh brennstoff. Es wird die "Halsbildung" aus Kalium-Silikaten an den Kontaktstellen des verklumpten Bettsandes dargestellt:

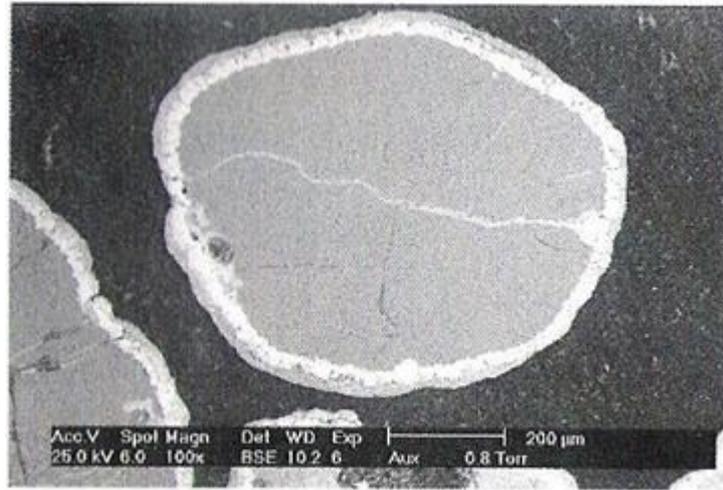


Abbildungen 33a,b,c Schnitte durch Agglomeraten von Oliven, Rinden- und Stroh brennstoff mit "Halsbildung" aus Kalium-Silikaten an den Kontaktstellen Bettsandes.⁴⁰

In der Abbildung 34 ist das Eindringen von Kalium-Aerosol in Risse von Quarzpartikel zu sehen. Die erste Abbildung zeigt ein Bettmaterialpartikel nach 33 Betriebstagen, danach nach 6 Betriebsmonaten in einem Wirbelschichtkessel.

⁴⁰ Bildquelle : Kurzbeleg E.BRUS,u.a., Mechanisms of Bed Agglomeration..., Energy&Fuel, Vol 19 825-832

Nach 33 Tagen



Nach 6 Monaten

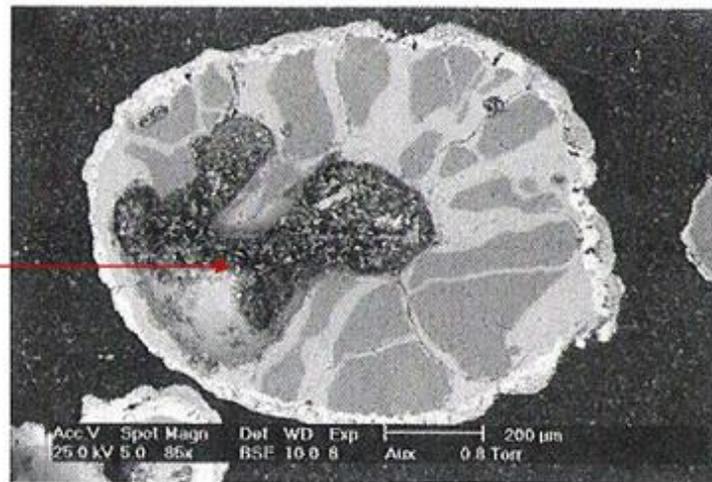


Abb.34 a,b Eindringen von Kalium-Aerosol in Risse von Quarzpartikel ⁴¹

D.1.1 “Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized Bed Boilers”.

Aus dieser Arbeit werden nur themenrelevante Informationen herausgezogen und dargestellt. Es wurden diverse Bettmaterialien mit einer Reihe von biogenen Brennstoffen kombiniert und Verbrennungstests unterzogen, wobei neben SiO₂-Sand auch natürlicher Sand zur Anwendung kam. Untersucht wurden die Ablagerungsschichten auf den Bettmaterialien. Von den Brennstoff-/ Bettmaterial Kombinationen wird folgend nur auf die Paarung: Holzbrennstoff und Quarzsand als Bettmaterial betrachtet.

Es bildeten sich 1 – 3 überlagerte Schichten mit einer Schichtdicke von typischerweise 50 – 70 µm. Die Gesamtstärke wurde mit 100 µm gemessen. Die äußerste Schichte war mit 1 – 5 µm am dünnsten aber relativ dicht. 5 – 20 µm betrug die innerste Schichtdicke, die Zwischenschichten waren 5 – 50 µm dick und stark porös.

⁴¹ Bildquelle : Kurzbeleg E.BRUS,u.a., Mechanisms of Bed Agglomeration..., Energy&Fuel, Vol 19 825-832

Kavernenbildende Wirbelschichtreaktoren bauen dünnere Schichten auf als beispielsweise CFBs (zirkulierende WS).

Gasförmige Alkalimetalle reagieren mit dem SiO_2 und bilden eine geschmolzene Schicht an der SiO_2 Oberfläche. Es wurden die Bildung von typischerweise 3 Schichten beobachtet, wobei bei der Verbrennung von Holz, in der innersten Schichte ein signifikanter Anteil an Kalium (18 - 25 %) nachgewiesen wurde. In der mittleren Zwischenschicht wurde Kalzium (66 - 71 %) und in der äußersten Schichte Magnesium sowie verminderte Gehalte an Silizium (10 %) und Kalzium (35 %) nachgewiesen.

Brennstoffvariationen mit Rindenfraktionen erbrachte wiederum kaliumreiche innerste Schichten.

In folgender Abbildung ist ein Mikroschliff durch ein Bettsandpartikel aus SiO_2 zu sehen das in 3 Lagen von Magnesium, Kalium und Calcium umgeben ist. Eine Quasiternäre Darstellung des Systemes dient zur optischen Darstellung. Da das Bild nicht im Original vorliegt sind die Einfärbungen der 3 Schichten nicht erkennbar:

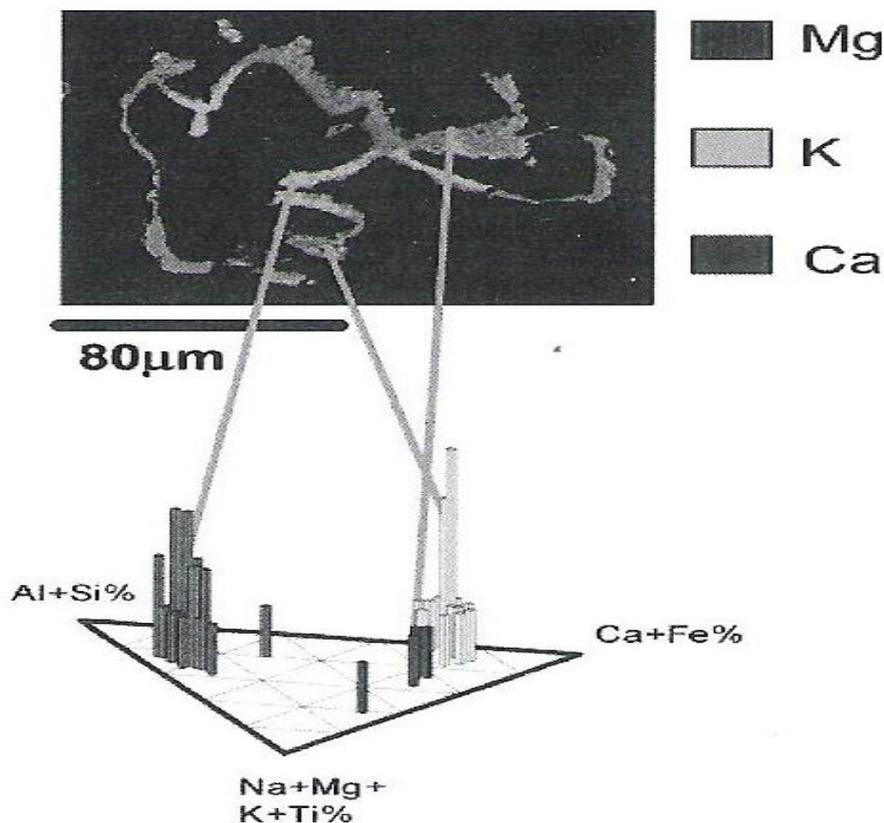


Abb. 35 Schichtdicken und Zusammensetzung von Coating Schichten bei Holzbrennstoff⁴²

⁴² Bildquelle : Kurzbeleg L..NuutinenS,u.a., Coating Layers on Bed Particles..., Energy&Fuel,Vol 18 127-132

Folgende Abbildung zeigt den Querschnitt durch einen Agglomeratenpartikel. Neben dem Sandpartikel (SiO_2) [1] ist auch ein Natrium-Aluminium-Silikat Teilchen] und ein Kalium-Aluminium Silikat [3] zu sehen. Verbunden werden diese Teilchen durch Brücken aus komplexeren Verbindungen aus Eisen, Phosphor, Calcium, Natrium und den Aluminium-Silizium Verbindungen.

Bemerkenswert ist, dass in dieser Abbildung auch jene blasigen Strukturen zu sehen sind die an den Proben aus dem Musterkessel gefunden wurden. Es besteht eine zumindest deutliche optische Ähnlichkeit im Aufbau der Kavernen.

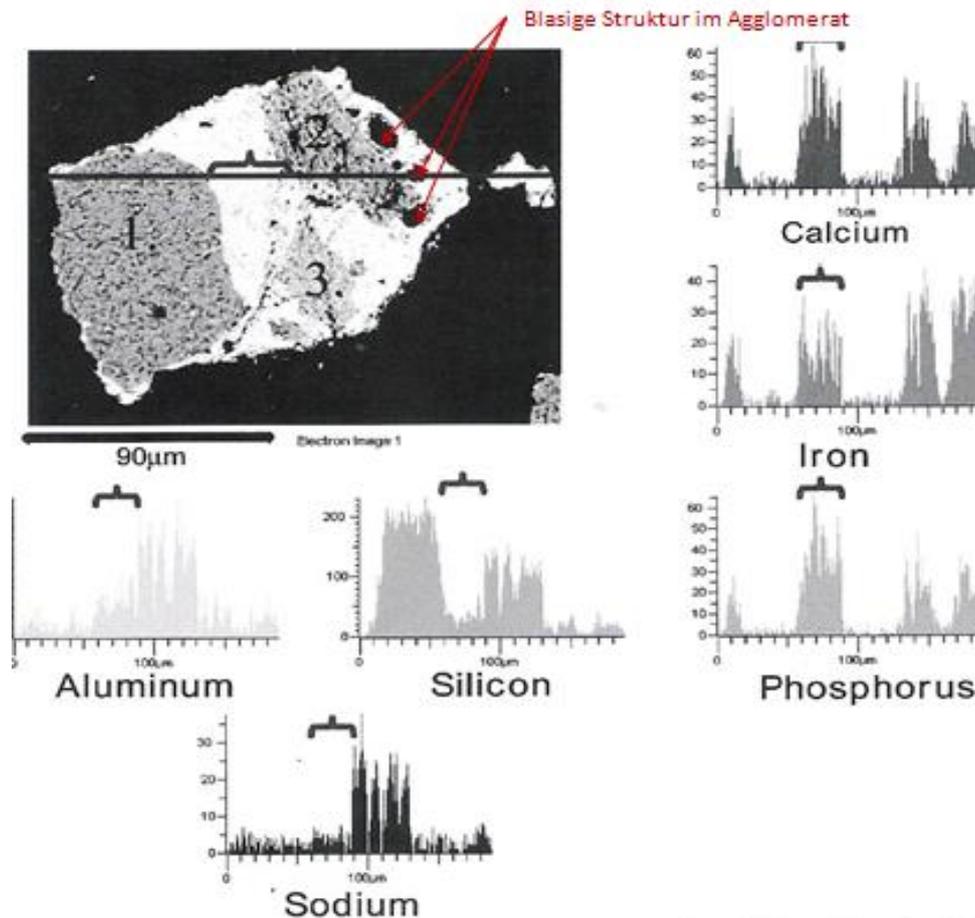


Abb.: 36 Querschnitt durch ein Agglomeratenteilchen und Materialbestimmung verschiedener Bereiche⁴³

D.1.2 "Foster Wheeler: Experience with Biomass and Waste in CFBs."

Foster Wheeler tritt als internationaler Kesselbauer mit reicher Erfahrung in Technologief Fragen auf. In 30 Jahren am Markt errichtete FW etwa 300 CFB Kessel von 7 bis

⁴³ Bildquelle : Kurzbeleg L..NuutinenS,u.a., Coating Layers on Bed Particles..., Energy&Fuel,Vol 18 127-132

1000 MW_{th} Leistung, 50 Biomassekessel (inclusive Biomasse-mix) und etwa 20 Müll (-mix) Kessel.

Die Agglomeration ist im Bereich der Anlagenflotte sehr bekannt.

Die Erfahrung von FW zeigt, dass Agglomeration bei Biomasseverbrennungen auf Tieftemperaturschmelzen und/oder eutektischen Phänomenen zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus erkennt FW 2 Mechanismen der Agglomeratenbildung:

1. Melt induced mechanism.
2. Coating induced mechanism.

Kleben die Bettsandpartikel im Falle von Melt induced mechanism durch Adhäsionskräfte geschmolzener Ascheteilchen zusammen, wobei Aschen mit hohem Alkali- Chlor Gehalt oder Alkali- Phosphor Gehalt mehr zur weicheren, leicht schmelzbaren Asche neigen.

Coating induced melting tritt im Zusammenhang mit Agglomeraten auf wenn die aufgelagerten Schichten "halsartige" Brücken bilden, wobei als Parameter Schichtdicke, Schichtzusammensetzung und Betttemperatur als Hauptparameter dieses Mechanismus gesehen werden.

FW unterscheidet deutlich zwischen den Phänomenen des Fouling, high Temperature Corrosive destruction (Chlorine), Slagging and Agglomeration.

Das folgende Originalbild zeigt eine Anlage de Fa. FW mit den von FW angegebenen Orten des Vorkommens von Fouling und Corrosion:

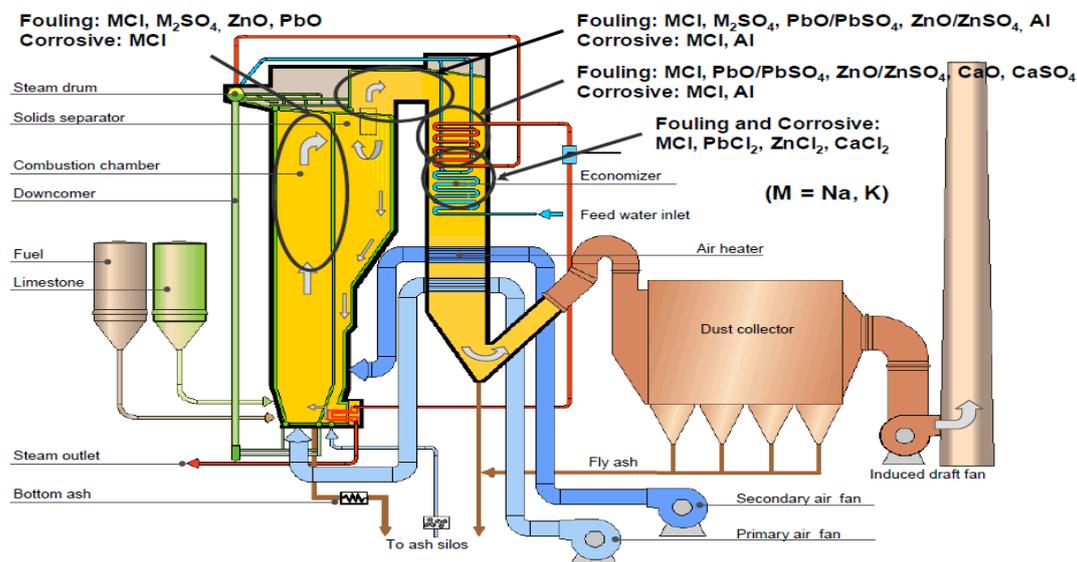


Abb. 37 Prinzipschaltbild einer Musteranlage von FW mit Orten von Foulingschäden und Korrosion⁴⁴

⁴⁴ Bildquelle : Kurzbeleg E. ZABETTA, u.a., Foster Wheeler Experience with Biomass... (USA 2008)

D.1.3 “Testing Procedures for refractory material in bottom grid of biomass/waste- fired CFBs.” [5]

Die innere Ausstattung eines Wirbelschichtkessel hat all den vorkommenden Belastungen standzuhalten die der Betrieb mit Holz als Biomassebrennstoff mit sich bringt. Untersuchungen an den feuerfesten Materialien im heißen Kesselbereich bringen durchaus Erkenntnisse mit sich, die auf das vorliegende Agglomeratenproblem umgelegt werden können.

Diese Untersuchung beschäftigt sich mit der Korrosion der feuerfesten Materialien im Kessel. Die Vergleichbarkeit mit dem Thema der Kesselsand Agglomeration ist dadurch gegeben, dass feuerfeste Materialien in Wirbelschichtkessel zu 60 – 80 (gew.)% aus Al_2O_3 oder <80 (gew %) SiC besteht, gebunden durch Silikate. Zudem ist ähnlich, dass das Material nicht gleichförmig aufgebaut ist und durch seine Porosität das Eindringen von Flüssigkeit ermöglicht.

Im Versuch wurde Al_2O_3 basiertes Feuerfestmaterial mit K_2CO_3 und KCl bei 700°C 7 Tage in Kontakt gebracht. Danach wurden die korrosiven Wirkungen gemessen. Dem Kalium konnte das Eindringen entlang der Silikatstrukturen bis in eine Tiefe von etwa $400\ \mu\text{m}$ nachgewiesen werden. Kalium und Schwefel waren an den Kristallgrenzen des Aluminium angereichert. Die folgende Abbildung zeigt das Eindiffundieren von Kalium in die Struktur des Feuerfestmaterials:

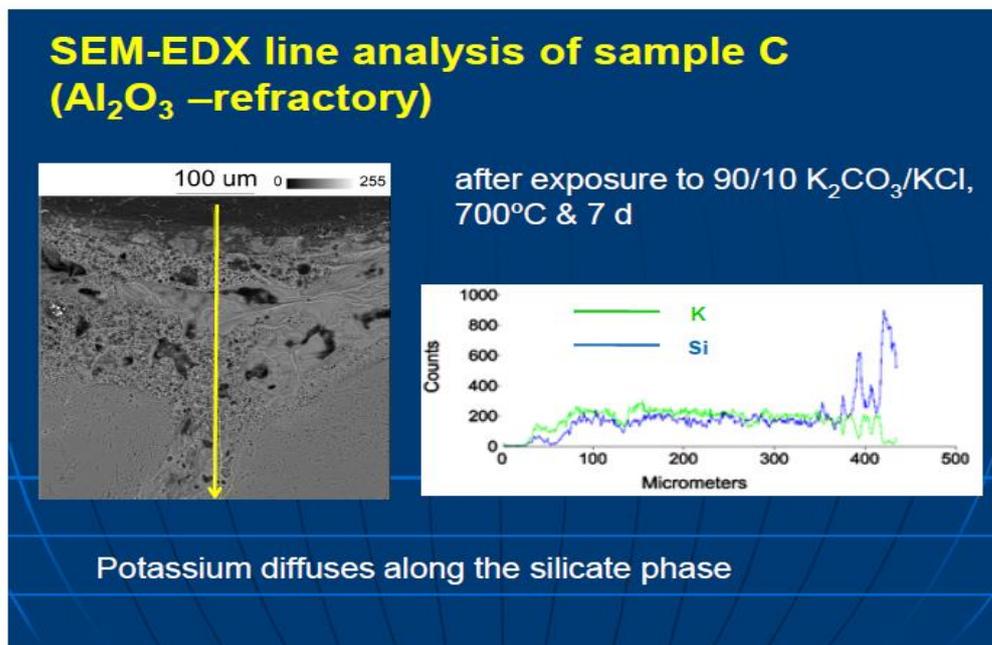


Abb. 38 Eindringverhalten von Kalium in Feuerfeste Kesselauskleidung.⁴⁵

⁴⁵ Quelle und Bildquelle : Karol NICIA,Edgardo C.ZABATTA,Miko HUPA, Leena HUPA, Testing procedures for refractory material in bottom grid of biomass/waste-fired CFBs, (Naantali 2009)10

Weiters ist zu sehen, dass in dem Material sehr ähnliche Kavernen und blasige Strukturen zu sehen sind. Die physikalischen Eigenschaften von feuerfestem Auskleidungsmaterial und Bettsand sind jedoch unterschiedlich.

D.1.4 “Ascheproblematik in biomassegefeuerten Wirbelschichtanlagen” [6]

An der TU-Graz wurden ebenfalls Überlegungen zu den Themen: Aschen, Aschenagglomeration, Hochtemperaturkorrosion und anderer Störproblematiken in Wirbelschichtanlagen angestellt.

Hier wird die Meinung vertreten, dass das Verbacken des Bettmaterials dem teilweise Schmelzen der Biomasseasche zugerechnet werden kann. Die Mechanismen der schmelzinduzierten Agglomeration sowie der Coating induzierten Agglomeration (vergleiche D.1.4.3. Absatz über Foster Wheeler, sowie Literaturhinweis Visser, H.J.M The Influence of Fuel Composition on Agglomeration Behaviour in Fluidized Bed Combustion (2004)).

Die Bildung von durchaus massiven Agglomeratenkörper wird darin auf die Bildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Bettpartikeln zurückgeführt die aber für den Fall des halmgutartigen Brennstoffes als typisch angesehen wird.

Bei der Bildung der Ascheschichten werden zunächst eine kompakte Innenschicht nach dem ternären System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$ gebildet, dazu eine poröse Außenschicht die den Zusammensetzungen der Aschen entspricht. Zur Bildung der Schichten werden folgende Mechanismen angeboten:

- Zusammenstoß von Ascheteilchen mit Bettsandteilchen
- Anlagerung von geschmolzener Asche
- Reaktion mit gas und dampfförmigen Ascheanteilen.

Gas- Feststoffreaktionen, wobei Alkalien und Kalzium am Bettmaterial angelagert wird und neue Verbindungen eingeht, werden erwähnt.

Bestätigt wird auch das Phänomen, dass Alkalisilikate in Rissen oder Kornspalten des Bettmaterials angereichert wird. Das gebildete Kaliumsilikat hat einen Schmelzpunkt von unter $800\text{ }^\circ\text{C}$, kann also flüssig in das Bettmaterial eindringen und das Grundmaterial angreifen.

D.1.5 Aufbau von Coatingschichten in bei anderen Biomasse Verbrennungen⁴⁶

Laura H.Nuutinen u.a. von der Universität Oulu (Finnland) haben im Jahr 2003 in einer Veröffentlichung den Aufbau von Bettagglomeraten beschrieben. Es wurde versucht die

⁴⁶ Quelle : Kurzbeleg L..NuutinenS,u.a., Coating Layers on Bed Particles..., Energy&Fuel,Vol 18 127-132

Mechanismen der Bildungsgesetze des adhäsiven Stoffes zu entschlüsseln, indem verschiedenartige Brennstoffproben in Versuchskesseln unterschiedlicher Größe bei unterschiedlichem Bettmaterial verbrannt wurde. Die Spurenelemente und Inhaltsstoffe der Brennstoffproben wurden mittels „Induktiv gekoppelter Plasma-Optischer Emissionsspektroskopie“ durchgeführt. Querschnitte wurden mittels JSM-6400 Elektronenmikroskop und ISIS- X-ray Analyzer abgebildet bzw. untersucht. Die Messergebnisse wurden durch die installierte Software automatisch als Quasi- Ternäre Bild Darstellungen visualisiert. Der Vorteil dieser Darstellung ist, dass in jedem der Ecken des Diagramms jene Elemente definiert sind die in den jeweiligen Mischungen (Verbindungen) vorkommen. Die Ecken repräsentieren diese Elemente in unvermischter Reinform, während Mischungen und die Informationen über Mischungen dazwischen zu finden sind. Die „Eckelemente“ in den Diagrammen können nur solche Inhaltsstoffe werden, die zumindest 80%vol. des Materials ausmachen. Die Säulenhöhen in den Diagrammen sind jeweils Hinweise auf die relative Häufigkeit im Gehalt eines Stoffes an den Verbindungen.

Die Analysen von Partikelschnitten der Versuchsbetten in den Anlagerungen zeigen, dass an SiO_2 - Körnern die Elemente Ca, K und Mg vermehrt gefunden wurden. Nuutinen argumentiert, dass in der Brennkammer (Erd-)Alkali Metalle und Reaktionskomponenten, wenn sie gasförmig vorliegen, eine Reaktion mit dem SiO_2 - Bettmaterial möglich sei. Bei Kondensation der Gasphasen wäre somit die Ausbildung einer schmelzflüssige Phase an den Oberflächen der Partikel möglich.

Es wurden drei Schichten an Belägen von SiO_2 festgestellt. Die innersten Schichten (unmittelbar an den Körnern gelegen) enthalten einen signifikanten Anteil von 18% - 25% Kalium. Dieser Wert entspricht dem Kaliumgehalt von reinen Holzschnitzelaschen! Mittlere Schichten beinhalten Calcium (66% - 71%) und Silizium (23% - 27%). Die äußersten Schichten enthalten einen bemerkenswerten Anteil an Magnesium (14% - 37%) wobei der Gehalt an Silizium und Calcium auf etwa 10% bzw. 35% reduziert ist. Magnesium wird dabei auf den Gehalt im Brennstoff zurückgeführt.

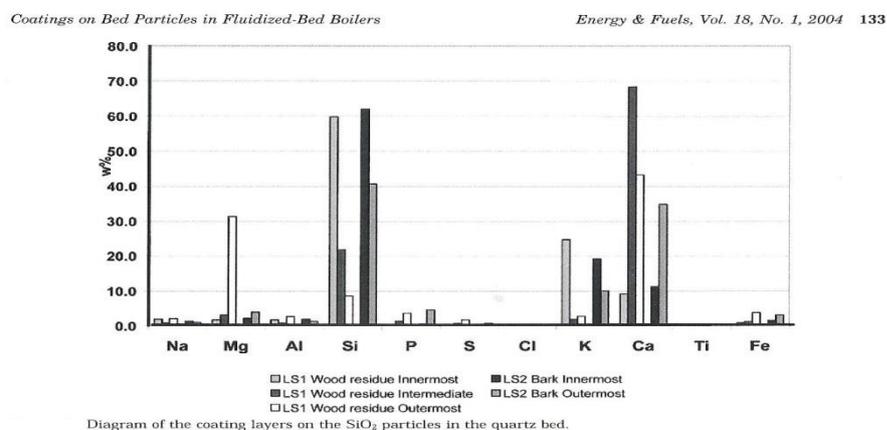


Abb.39 Chem. Analyse des Aufbaues von Coating Schichten⁴⁷

⁴⁷ Bildquelle : Kurzbeleg L..NuutinenS,u.a., Coating Layers on Bed Particles..., Energy&Fuel,Vol 18 127-132

Obige Graphik zeigt die Gehalte an Spurenelementen in Coatingschichten von SiO_2 -Partikeln bei Verwendung von Holz und Rinde als Brennstoff. Kalzium und Kalium spielen als Reaktionspartner zu SiO_2 eindeutig wesentliche Rollen, während andere Elemente nur in geringem Ausmaß vertreten sind und minder bedeutende Rollen als Reaktionspartner spielen.

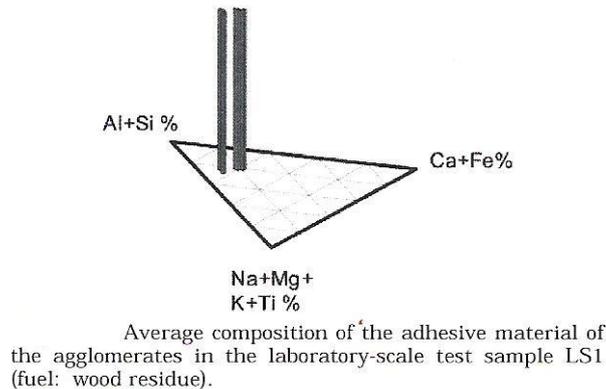


Abb. 40 Aluminium- Silikat Anteil des adhäsiven Materials⁴⁸

In Abb. 40 ist zu erkennen, dass in Quasi-Ternärer Darstellung, die Zusammensetzung des adhäsiven Materials überwiegend auf Basis Aluminium-Silikate erfolgt.

Dazu ist festzuhalten, dass im Fall der gegenständlich betrachteten Wienstrom Biomasseverbrennung nur jene Menge Aluminium beim Verbrennungsprozess vorliegt, die als Kontamination des SiO_2 -Bettmaterials mit diesem eingeschleppt wird. Den Angaben des Lieferwerkes zufolge sind im Quarzsand⁴⁹ enthalten:

SiO_2 93-97 Gew.%

Al_2O_3 2 – 4 Gew.%

Fe_2O_3 0,1–0,5 Gew.%

Das entspricht bei einer permanenten Kesselfüllung von 23 Tonnen reinem Quarzsand einer ständigen Menge von:

690 kg. Al_2O_3 oder 3% der Gesamtmenge

und

69 kg Fe_2O_3 oder 0,3% der Gesamtmenge

⁴⁸ Bildquelle : Kurzbeleg L..NuutinenS,u.a., Coating Layers on Bed Particles..., Energy&Fuel,Vol 18 127-132

⁴⁹ Quelle : Datenblatt Quarzsand ME 0,1-0,7 mm, Quarzwerke Österreich GmbH (Melk a.D. ohne Datum)

aus den Belastungen des Frischsandes!

Nach Latava-Somppi erfolgt eine Kalium Reaktion im SiO_2 - Bettmaterial auf zweifache Weise:

- 1.) Dampfdiffusion von Kalium und anschließende Reaktion der Bettpartikel mit dem Kaliumdampf.
- 2.) Ablagerungen von K_2SO_2 Teilchen und anschließender Reaktion, wobei Schwefel aus der Reaktion von K_2SO_2 und SiO_2 als SO_2 gasförmig mit dem Rauchgas abtransportiert wird.
- 3.) Ablagerungen von kleinen Teilchen kleiner als 1 Mikrometer auf dem Bettmaterial gefolgt von einer Kalium-Silizium Reaktion.

Diese Prozesse könnten durch folgende Szenarien begleitet werden:

- 1.) Ascheablagerungen auf dem Bettmaterial funktionieren als Kondensationskeime für Alkalimetalle in gasförmigem Zustand z.B. KCl , KOH , K_2SO_4 .
- 2.) Sinterprozesse stärken innere Strukturen wenn Ablagerungsprozesse fortschreiten.
- 3.) Das Schmelzverhalten der Siliziumverbindungen scheint die Adhäsionskräfte zu steuern die für die endgültige Agglomerationseffekte verantwortlich scheinen.

D.1.6 Influence of Sand Contamination on Slag Formation during Combustion of Wood Derived Fuels.[7]

Erica Lindström u.a. von der Universität Lulea (Schweden) hat im Jahr 2008 in einem Artikel die Meinung vertreten, dass Si, Ca, Mg, K und P- Gehalte in Holzaschen vom Kontaminationsgrad des Kesselsandes abhängen. Die Asche aus Biomasse von Holz könnte vereinfacht in Pseudo-Quaterner Darstellung eines $\text{SiO}_2 - \text{MgSiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{KAlSiO}_4$ Systems erfolgen. Es wird betont, dass alle Phasen der Mischungen bereits in Aschen und/oder Schlacken nachgewiesen wurden.(Öhman, u.a. Reasons for slagging during stemwood pellets combustion; Biomass Bioenergy 2004) In der Mineralogie sind Mischungen aus drei und vier festen Phasen des Pseudo-Quartärnem Systems bekannt unter KAlSi_2O_6 Leucite ; CaSiO_3 Wollastonite ; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ Diopside

u.ä.

Es konnte wie in Tabelle 10 angeführt, in Schlacken und Bodenasche der Brennstoffe „Rinde“ und „Waldrückstände“ (dies entspricht sehr gut vielen an das gegenständliche Kraftwerk gelieferten Brennstoffqualitäten) folgende kristalline Bestandteile nachgewiesen werden:

Composition of the Melted Ash (wt %) from Evaluated XRD Data of the Slag Samples							
phase	bark	bark (4% sand)	for. res. 1	for. res. 1 (2% sand)	for. res. 2	for. res. 2 (2% sand)	
KAlSi ₂ O ₆ (leucite)	11	7	11	11	11	12	
Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇) (äkermanite)	27	7	23	13	16	10	
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ (merwinite)	2		3		3	1	
CaSiO ₃ (wollastonite)	3	4		10	4	7	
glass (XRD)/melt (CEMC)	57	81	64	66	66	71	

Tabelle 10 Gehalte an Silikaten in Schlacke und Bodenäsche⁵⁰

In geschmolzener Asche wurden festgestellt:

Die Pseudo-Quartärne Darstellung liefert folgendes Bild:

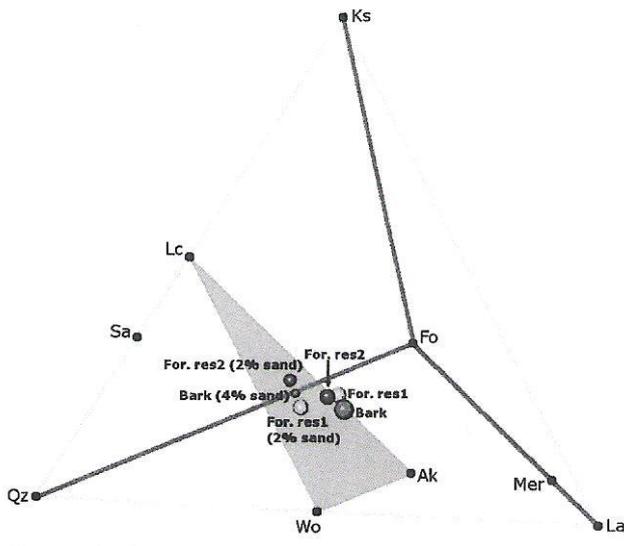


Abb. 41 Darstellung der kristallinen Silikate verschiedener Brennstoffe in Pseudo-Quartärer Darstellung⁵¹

Im System SiO₂ – {Ks} KAlSiO₄ (Kalsilite) – {La} Ca₂SiO₄ (Larnite) – {Fo} Mg₂SiO₄ (Forsterite)

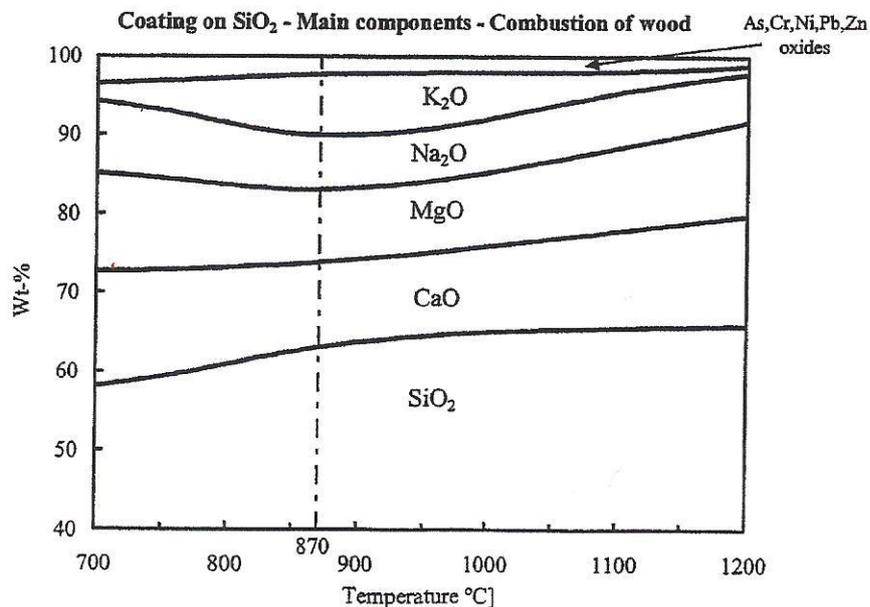
⁵⁰ Quelle : Kurzbeleg: E. LINDSTRÖM, u.a., Contamination on Slag Formation..., Energy&Fuels Vol22 (2008)2216-2220

⁵¹ Quelle : Kurzbeleg: E. LINDSTRÖM, u.a., Contamination on Slag Formation..., Energy&Fuels Vol22 (2008)2216-2220

Ist die Fläche zwischen Leucite (KAlSi_2O_6), Akermanite ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$) und Wollastonit (CaSiO_3) als Referenzfläche dargestellt. Innerhalb der Referenzfläche finden sich jene kristallinen Phasen die in Tabellen 10 dargestellt sind.

D.1.7 Reactions between trace elements and sand bed particles in fluidized bed combustion of biomass and waste based fuels.[8]

Rainer Backman u.a., von der Process Chemistry Group der Abo University in Finnland haben in ihrem Artikel toxisch wirkende Metalle als Hauptbestandteile der Spurenelemente in Biomasse und Müll- Brennstoffen untersucht und Cd, Cr, Hg, Mn, Pb, Zn identifiziert. Die Gehalte an diesen Spurenelementen entstammen jedoch nicht den Holzfraktionen sondern den Müllanteilen in den Fraktionen bei Co-Firering (= gemeinsames Verbrennen) von Biomassen und Müll. Als weiteres Untersuchungsfeld wurden Coatings an den Sandpartikel in den Reaktoren untersucht. Bei Biomasse-Verbrennungen wurden Calcium- und Kaliumgehalte in den Layer-Schichten festgestellt. Weiters können die Schichten Schwefel und Chlor enthalten (bei entsprechendem Brennstoff). Abb. 39 zeigt welche Oxide als Komponenten für Coatings von SiO_2 Bettsanden bei Holzverbrennung abhängig von der Reaktortemperatur erwartet werden können:



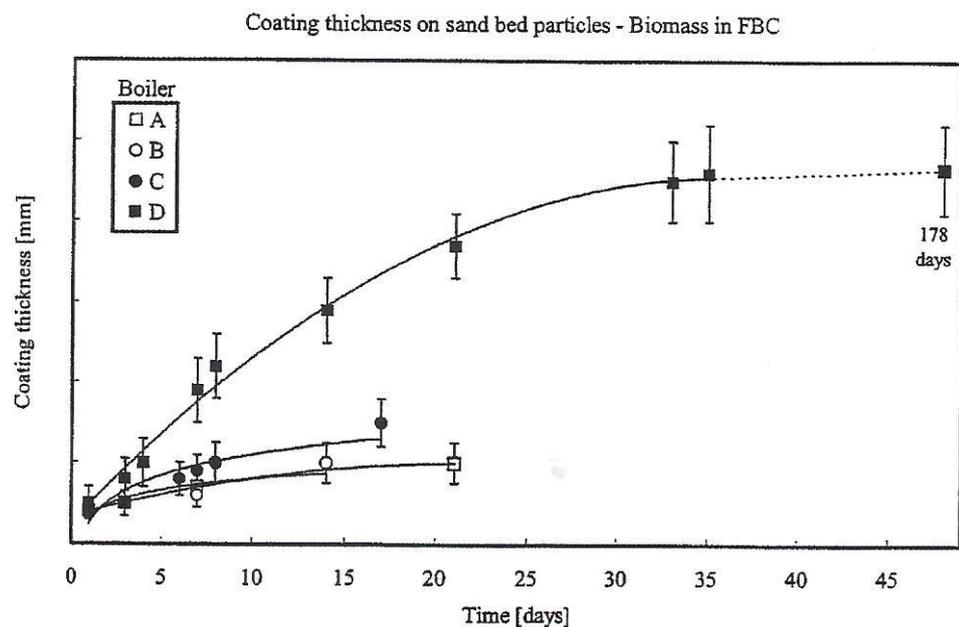
Estimated chemical composition of coating on sand bed particles in wood combustion as a function of temperature.

Abb. 42. Chem. Zusammensetzung von Coating Schichten auf Bettsandpartikel⁵²

⁵² Quelle : Kurzbeleg: R.BACKMAN, Reactions between trace elements... <https://pure.ltu.se>

So werden neben dem Bettmaterial selbst CaO mit etwa 14%, MgO mit etwa 10 %, NaO etwa 9%, K₂O mit etwa 8% und andere Spurenelemente mit etwa 3% am Agglomerierungsprozess vertreten sein.

Die erwarteten Schichtdicken sind in Abb.43 oder 3% der Gesamtmenge dargestellt. Es sind dies Zeit- und Kesselabhängige Werte. Der Prozess des Schichtaufbaues findet also kontinuierlich statt, wobei der Zuwachs der Schichtdicken, abhängig vom Kessel, einem Grenzwert ansteuert. Ein unbegrenzt Größenwachstum der Schichtdicken ist nicht gegeben.



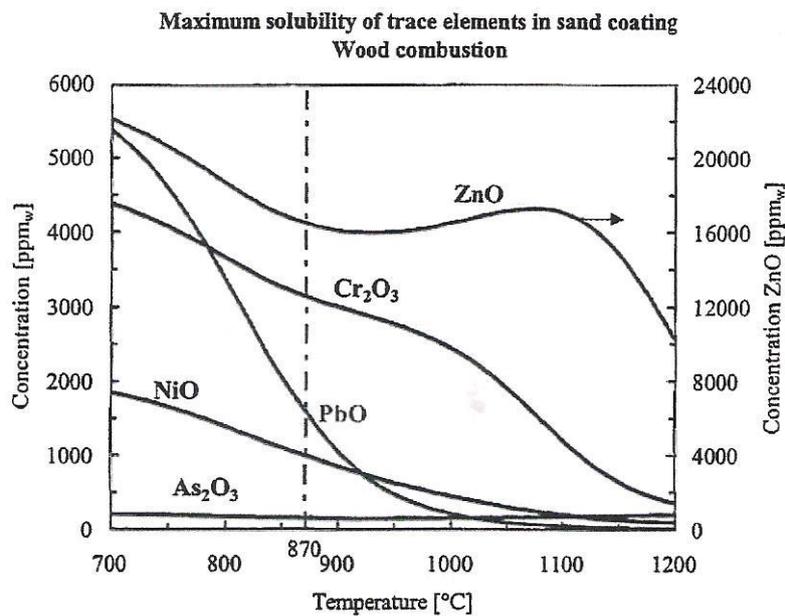
Thickness of coating as a function of time for sand bed particles from four full-scale biomass fired boilers.

Abb.43 Schichtdicken als Funktion der Prozesszeit im Kessel⁵³

⁵³ Quelle : Kurzbeleg: : R.BACKMAN, Reactions between trace elements... <https://pure.ltu.se>

Die Löslichkeit der jeweiligen Oxide im Feld der Reaktionsraumtemperaturen gibt Abb.44 Auskunft.

Bei angenommenen 870 C° Prozesstemperatur werden die Konzentrationen von ZnO und Cr₂O₃ in den Ablagerungen mit 3000 ppm und 4000 ppm mehr als doppelt so hoch erwartet als PbO und NiO mit 1500 ppm und ca 1000 ppm. Es wird zwar Holz als Brennstoff angegeben, jedoch ist hier wiederum der Gehalt an Nickel, Blei oder Arsen nur durch Co-Firering mit anderem Brennstoffen (Müllfraktionen) erklärbar.



Estimated maximum solubility of As, Cr, Ni, Pb and Zn in coating on sand bed particles in wood combustion.

Abb.44 Löslichkeit verschiedener Oxide im Silizium-Sandbett⁵⁴

D.1.8 Löslichkeit diverser Oxide im Silizium-Sandbett.

Festzustellen ist aus Abbildung 44, dass bei Temperaturen um 700°C jeweils die höchsten Löslichkeiten der Oxide erreicht wird. Mit steigenden Reaktortemperaturen nimmt die Löslichkeit der Oxidationsprodukte kontinuierlich ab (ausgenommen Zinkoxid mit einem Sattelpunkt bei etwa 900 °C).

⁵⁴ : R.BACKMAN, Reactions between trace elements... <https://pure.ltu.se>

Dies bedeutet für die gegenständliche Untersuchung, dass es auch in **niederen** Temperaturbereichen der im Reaktionsraum des Kessels **alle Voraussetzungen** zur Bildung der diversen Silikate und deren Komponenten **erfüllt sind**. Die Bildung der adhäsiven Stoffe ist also nicht von hohen bis sehr hohen Kesseltemperaturen abhängig, sondern kann bereits bei relativ geringen Temperaturniveaus von eben ca. 700 °C erfolgreich sein. Durch die Bewegungen des Bettmaterials bei Betrieb der zirkulierenden Wirbelschicht wird die Niedrigtemperaturschmelze die als Klebstoff funktioniert somit kontinuierlich auf den Bettsand verteilt und kann zur Klumpenbildung führen.

D.2 Nachweis verschiedener Silikate in Schlacken und Bettaschen

In veröffentlichten Untersuchungen von M.J.Fernandez Llorenta; J.M. Murillo Laplaza R.Escalada Cuadrado; JE Carrasco Garcia mit dem Titel "Ash Behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidized bed combustion"), and (E.Lindström; M. Ohmann; R.Backman; D. Borström (Influence of Sand Contamination on Slag Formation during Combustion of Wood derived Fuels.) in Verbindung mit eigenen Ascheanalysen zeigen das Vorhandensein jener Elemente, die als Basissubstanzen zur Bildung des Feldspatbasierten "Klebstoffes". Untersuchungen mittels Röntgendiffraktion wurden auch in der Bettasche nachgewiesen:

CaCO_3	$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KCaPO_4
CaO	MgO
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	SiO_2
KCl	CaSiO_3
K_2SO_4	CaSiO_4
$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	Ca_3SiO_5

Sowie durch Untersuchung von Schlacken und Bodenaschen sind identifiziert:

SiO_2	Quarzsand	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	Merwinite
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Plagioclase	CaSiO_3	Wollastonite

KAlSi_3O_8	Microcline	CaCO_3	Calcite
KAlSi_2O_6	Leucite	CaO	(Lime)
KAlSiO_4	Kalsilite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandite
$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	Akermanite		

Obgenannte Silikate sind der Struktur nach Feldspate. Die Art des Feldspates der gebildet werden kann, hängt nun nur mehr von den Stoffen ab die in den Kessel eingetragen werden. Nimmt die Pflanze während ihrer Vegetationsperiode vermehrt Kalium auf, besteht die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Microclinit oder Leuciten. Weist die Pflanze eine hohe Konzentration an Natrium auf wird mit hoher Wahrscheinlichkeit Plagioclase gebildet. Dazu kommen Stoffe wie Al_2O_3 und Fe_2O_3 die als Verunreinigung des Bettsandes automatisch zur Verfügung stehen.

In Abb.23 bis 26 ist abgebildet wie sich eine Quarzglas- ähnliche Substanz mehrerer geschmolzener Phasen (auch SiO_2 , Aluminiumsilikat ect.) an die sich die Sandpartikel, des Bettsandes anlagert. Setzt man voraus, dass sich in Brennkammer und Freeport deutlich strukturierte Temperaturfelder ausbilden wird die Entstehung dieser Substanz in den heißeren Zonen der Brennkammer erfolgen. Im Kessel wurden zum Zeitpunkt des massiven Auftretens der Agglomerate Temperaturen von ca. $790\text{ }^\circ\text{C}$ maximal erreicht. Eutectische Gemische schmelzen bereits bei derart niedrigen Temperaturen.

Die Notwendigkeit des Vorliegens eutektisch, funktionaler Gemische zur Bildung der Schmelze zeigt folgende Tabelle die die Schmelzpunkte einiger reinen Stoffe auflistet:

CaO ...	Calziumoxid	2570-2580 $^\circ\text{C}$
KCl	Kaliumchlorid	773 $^\circ\text{C}$
MgO ...	Magnesiumoxid	2852 $^\circ\text{C}$
SiO_2	Siliziumdioxid	1713 $^\circ\text{C}$
CaSiO_3	Tafelspat (Wollastonit)	1540 $^\circ\text{C}$

Es ist deutlich zu sehen, dass das Auftreten der beschriebenen Effekte das Vorliegen leichtschmelzender Gemische voraussetzt da wie erwähnt die Schmelzen um $790\text{ }^\circ\text{C}$ vorliegen. Die beschriebenen Prozesse laufen bei Betrieb der Anlage in der Brennkammer bzw. dem Freeport und dem anschließendem Rauchgaszug ab. Daher wird die Bewegung des gelockerten Sandbetts wesentlich zum Transport bereits verklebter Sandkörper beitragen. Es kann daher als sicher gelten, dass über die Primärluftströmungen des Sandbettes bereits

gebildete Körper in relative kühle Zonen ausgetragen werden und dort erstarren. Ob bereits gebildete Agglomeraten ein "re-heating" ausgesetzt werden, ob sie also den Zyklus des Aufheizens neuerlich durchlaufen wurde nach petrografischer Beurteilung des Materials als eher unwahrscheinlich bezeichnet.

E Analysen von Brennstoff und Aschen/Schlacken

E.1 Analysen des Brennstoff

Es wurde nach jenen Elementen und den Spurenelementen gesucht die speziell in den Grünanteilen, und Rindenanteilen, bzw. den Wachstumsschichten und horizontalen Gefäßen des Baumes enthalten sind und nicht der reinen Holzsubstanz vorkommen. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen des Kraftwerkes herangezogen. Technisch wird dabei zu heuristischen Zeitpunkten mittels automatischen Bandabstreifers eine stets konstante Menge Brennstoff aus dem angelieferten Brennstoffstrom entnommen und zur Analyse bereitgestellt. Das System entnimmt also völlig autonom Brennstoffproben des Materials. Örtlich gesehen erfolgt die Probenentnahme nach der groben Vorsortierung (Metallabscheidung, Abscheidung von Übergrößen und Störstoffen durch Durchlauf durch einen Scheibensichter) und vor der Aufgabe des Brennstoffes auf einen Vertikalförderer des den Brennstoff zur Abwurföffnung des Zwischenlagerungssilos befördert. Die Probenentnahme hat also an dieser Stelle tatsächlich keinen Einfluss auf die Art des Materials das abgezweigt wird. Der Auffangbehälter wird zumeist am gleichen Tag, spätestens einen Tag später zur Analyse in die Räume des chemischen Labors gebracht. Dort erfolgt nach optischer Beurteilung der Proben die Trocknung der Proben in Trockenschränken bis atro. Nach der Feuchtebestimmung erfolgt die nasschemische Untersuchung der Proben mittels AtomAbsorptionsSpektroskopie (AAS) Dabei ist festzustellen, dass in den Beobachtungszeiträumen 2009 und 2010 unterschiedliche Probenintervalle 2009 unter 1/Woche, 2010: 1/Woche), somit unterschiedliche Probenhäufigkeit und andere Einheiten angewandt wurden. Die erhobenen Elemente wurden nicht nach den Erfordernissen der gegenständlichen Untersuchung definiert sondern sind im Licht der Zeit und deren Problemen entstanden. Folgend sind jene Elemente aufgelistet die das gegenständliche Untersuchungsziel unterstützen. Die Proben aus dem Jahr 2009 waren in kg / Liter Brennstoff angegeben es erfolgte die Umrechnung in kg / m³ gemäß folgender Umrechnung:

1 Raummeter Holz = 400 Liter Holzfestmasse

1 Raummeter Holz = 240 kg Masse⁵⁵

⁵⁵ Die Angaben über die Holzmassen weisen erhebliche Bandbreiten je nach Holzart auf.

Somit sind 1 Liter Probenmenge = 0,0025 Raummeter und somit

1Liter Probevolumen = 0,6 kg Probemasse

Analysenwerte des Brennstoffes aus dem Jahr 2009

Probe Nr.	Kalium 09 mg/kg*)	Natrium 09 mg/kg*)	Schwefel 09 mg/kg*)	Chlor 09 mg/kg*)	Phosphor 09 mg/kg*)
1	137,7	13,32	19,71	8,52	15,15
2	1708	69,48	146,4	0	39,21
3	135,6	30	20,04	0	11,55
4	294	10,89	49,17	0	33,3
5	147,96	20,82	40,53	0	25,35
6	72,3	74,1	28,26	0	13,56
7	72	74,1	14,34	0	69,06
8	72,6	74,4	21,66	0	14,07
9	72,3	73,8	13,74	71,79	10,74
10	72	74,4	17,07	53,55	11,82
11	45,78	18	0	156	0
12	45,99	18,33	0	103,2	0
13	45,96	18,03	0	83,1	0
14	45,96	92,4	0	17,97	0
15	46,08	17,79	0	65,1	0
16	383,1	47,52	47,34	14,04	175,5
17	293,4	30,27	41,7	16,68	21,42
18	353,4	42,18	59,28	23,31	33,6
19	410,4	28,32	53,25	5,28	28,35
20	487,2	38,85	89,58	12,12	35,31
21	180,6	13,8	32,22	8,58	19,56
22	220,2	24,72	71,49	28,14	18,54
23	486,9	25,29	95,1	30,18	39,21
24	261,6	20,97	117	16,68	213,84
25	335,1	18,87	27,078	20,01	34,74
26	306,6	12,45	44,04	15,96	32,28
27	266,4	20,91	32,52	18,63	23,88
28	286,5	11,781	45,84	5,01	34,32
29	215,4	15,81	34,17	15,15	24,75
30	242,7	45,75	35,1	67,8	27,63
31	434,1	38,34	62,94	59,7	44,91
32	357,3	9,06	45,27	34,53	34,11
33	206,4	21,81	33,36	61,68	34,47

Einheit: mg/kg Brennstoff

Tabelle 11 Chem. Brennstoffanalysen aus 2009⁵⁶

⁵⁶ Quelle : Laufende Laboruntersuchung im Jahr 2009 durchgeführt im Labor des KW Simmering.

Analysenwerte des Brennstoffes aus dem Jahr 2010

Probe Nr.	Kalium 10 mg/kg	Natrium 10 mg/kg	Schwefel 10 mg/kg	Chlor 10 mg/kg	Phosphor 10 mg/kg
1	388	26	71	102	35
2	1044	24	234	2	124
3	1104	26	182	4	146
4	345	24	71	87	37
5	778	53	282	85	314
6	2577	111	303	359	302
7	1076	65	211	46	155
8	320	31	71	9	50
9	794	37	143	63	114
10	189	20	50	0	31
11	1521	62	193	47	119
12	247	13	52	0	32
13	696	41	127	115	74
14	1029	323	168	118	77
15	489	35	82	79	39
16	826	60	141	121	64
17	640	65	123	104	64
18	512	51	115	122	48
19	600	44	115	99	63
20	487	36	70	82	46
21	423	35	75	60	49
22	576	38	96	54	60
23	486	41	95	68	64
24	946	59	128	131	76
25	742	49	9788	76	72
26	537	30	145	75	50
27	711	44	150	106	69
28	575	51	111	64	73
29	653	45	127	104	63
30	723	38	108	89	54
31	705	58	125	103	70
32	651	49	132	111	80
33	549	53	94	106	54
34	1223	68	304	98	115
35	773	43	168	71	97
36	719	39	139	120	100
37	836	38	195	81	83
38	633	32	93	103	63
39	357	111	276	256	26
40	208	24	70	93	32
41	629	56	709	138	61
42	1059	201	612	52	69
43	1053	184	237	34	100
44	819	84	263	155	96

Einheit:mg/kg
Brennstoff

Probe Nr.	Kalium 10 mg/kg	Natrium 10 mg/kg	Schwefel 10 mg/kg	Chlor 10 mg/kg	Phosphor 10 mg/kg
45	680	46	162	93	72
46	784	53	104	111	78
47	759	47	129	87	101
48	733	53		80	79
49	445	25	121	0	43
50	725	51	145	0	54
51	477	161	126	0	39
52	785	42	41	0	69

Tabelle 12 Brennstoffanalysen aus 2010⁵⁷

E.1.2 Auswertung der Brennstoffanalysen

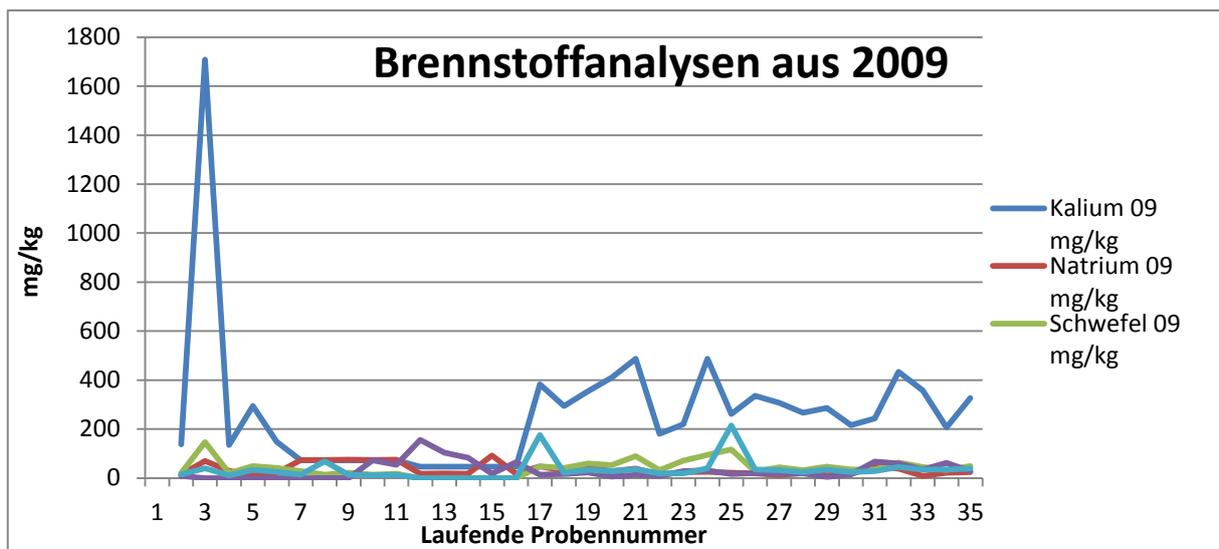


Abb. 44 Jahressgänge der Analysewerte des Jahres 2009⁵⁸

⁵⁷ Quelle : Laufende Laboruntersuchung im Jahr 2010 durchgeführt im Labor des KW Simmering.

⁵⁸ Datenauswertung aus Abschnitt D3 Tab. 12 S 87-89

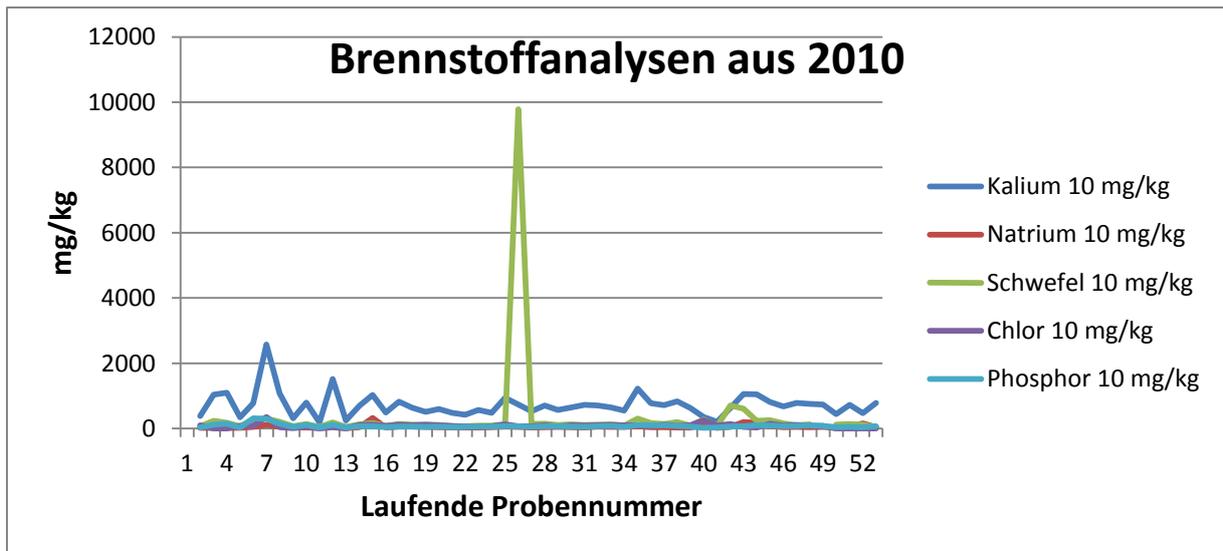


Abb. 45 Jahressgänge der Analysewerte des Jahres 2010⁵⁹

Der Vergleich zum Jahr 2010 zeigt einen bereits gleichförmigeren Verlauf der Messwerte bei einer Erhöhten Anzahl an Stichproben, da es sich um ein bereits gesetteltes Verfahren handelt, dass auch von der Mannschaft routinierter gehandhabt wird. Das Kalium sticht weiter als Hauptverursacher einer Orthoklasproblematik hervor. Alle anderen gemessenen Elemente verbleiben in der Größe von Spurenelementen.

Auffällig an der Ausprägung der Messwerte ist die deutliche Streuung der gemessenen Werte zu dem arithmetischen Mittelwert über die Anzahl der im jeweiligen Jahr genommenen Proben (2009:34 Proben, 2010: 52 Proben). Da der Brennstoff naturbelassenes Holz sein sollte ist dieses naturgemäß mit stark schwankenden Gehalten an Spurenelementen behaftet die typisch für den Standort des geschlagenen Materials sind. Umwelteinflüsse und Witterung beeinflussen ebenfalls die Einlagerung von Spurenelementen in den Stoffwechselorganen des Baumes. Mittelwerte und Standardabweichungen der Pobenelemente zeigen, dass kein prognostischer Wert aus den Daten ablesbar ist. Da die Standardabweichungen nur unwesentlich kleiner als die Messwerte sind ist daraus zu schließen, dass der Gehalt an Spurenelementen innerhalb großer Toleranzbereiche pendeln kann und nicht vorhersagbar ist. Das Vorkommen diese Bandbreiten ist nun sicher auf die Tatsache zurückzuführen, dass den Brennstofflieferungen stets Beimengungen von Fremdmaterialien sowie Grünanteilen Beiliegen. Weiters spielt hier der Anteil an Speichergewebe der Bäume eine Rolle die ebenso im Schreddermaterial zu finden sind.

Neben der Streuung der Messwerte ist auch ein deutlicher Anstieg der einzelnen Probewerte zu erkennen der am besten aus dem Vergleich der Jahresmittelwerte der einzelnen Probenkategorien abgelesen werden kann. Ursächlich wird angenommen, dass der Anstieg der Messwerte, der aufgrund der Jahresmittelung einen langfristigen Prozess beschreibt, auf einen Wechsel in der Herkunft des Materials hindeutet. Es gibt dazu leider keinen Herkunftsnachweis des Rohstoffes Holz, es

⁵⁹ Datenauswertung aus Abschnitt D3 Tab. 13 S 87-89

kann aber stark vermutet werden, dass der Anstieg des Gehaltes aller gemessenen Spurenelemente auf Belastungen der Umwelt der Bäume hindeutet. Im ersten Jahr dürften zunächst unbelastete Bäume aus eher heimischen Regionen geschreddert worden sein, könnten im zweiten Jahr andere Lieferverträge aus dem Osten Europas gegriffen haben.

Bemerkungen zu den Datensammlungen

Die Ansicht der Messwerte zeigt die Unstetigkeit der Messwerte. Die mangelnde Prognosezuverlässigkeit der Grunddaten ist durch die starke Sprunghaftigkeit der Daten ersichtlich. Speziell auffällig ist, dass in allen Datensätzen zumindest einmal pro Kalenderjahr ein markanter Messwert festgestellt wurde, der durchaus aufgrund seines Wertesprunges im Verhältnis zu den umgebenden Werten, als Ausreißer bezeichnet werden kann. Der genannte Wert des Ausreissers ist stets ein Einzelereignis und betrifft jeweils ein anderes Element.

Der Jahrgang von Schwefel zeigt einen dieser einmalig auftretenden Spitzen. Chlor und Natrium zeigen Schwankungen im Gehalt der Elemente die auf natürliche Phänomene zurückführbar sind.

Chlor und Phosphor zeigen, dass die Unstetigkeit kein Phänomen eines Jahres ist, es traten auch 2009 gemessene Spitzen der Werte auf.

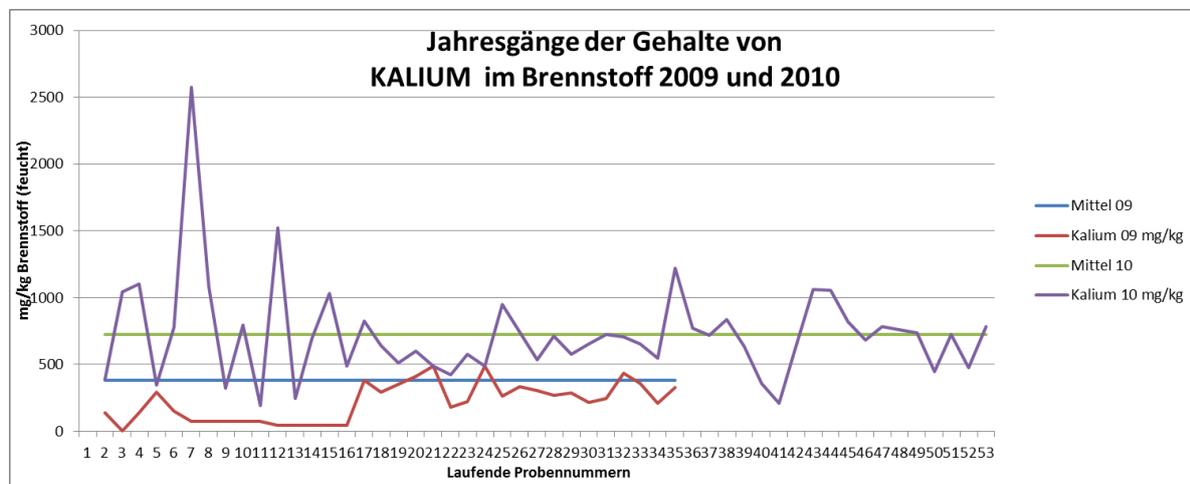
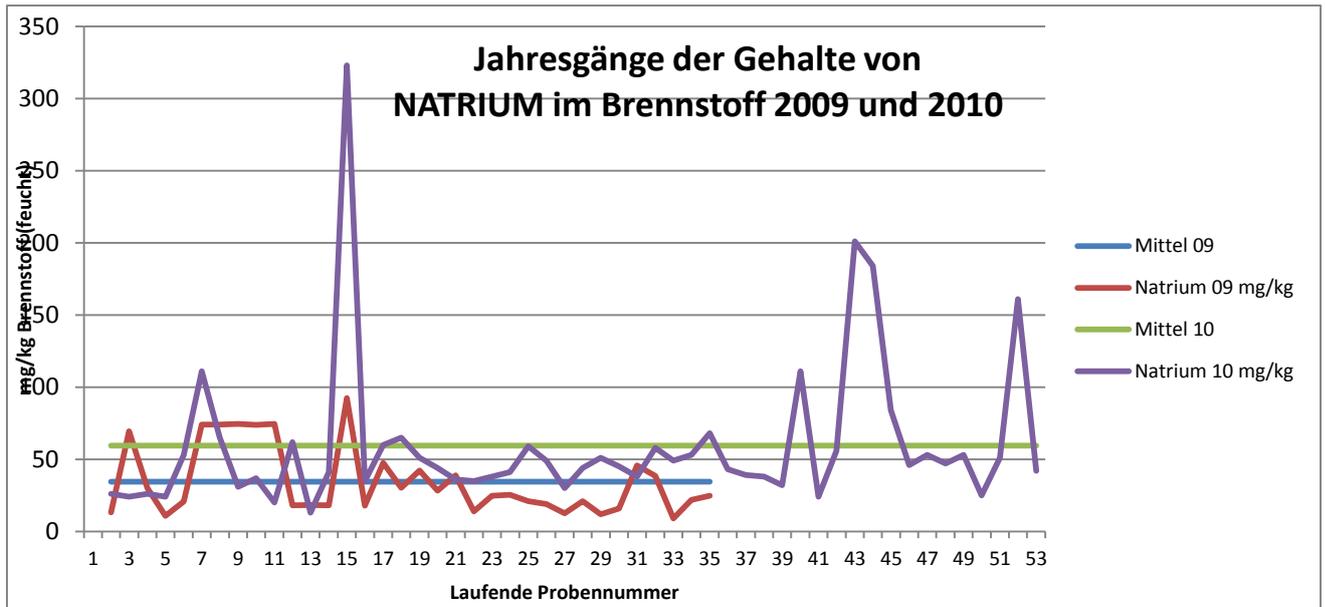
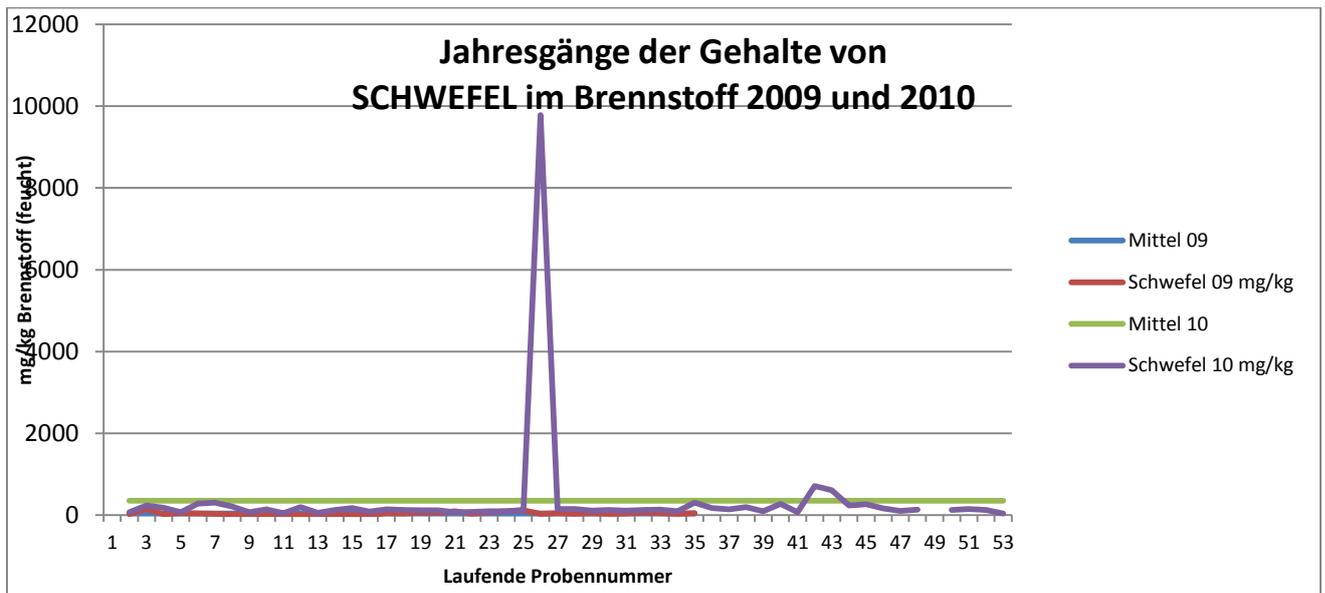


Abb. 46: Gehalte von Kalium in den Brennstoffproben in den Jahren 2009 und 2010⁶⁰

⁶⁰ Datenauswertung aus Abschnitt D3 Tab. 12,13 S 87-89



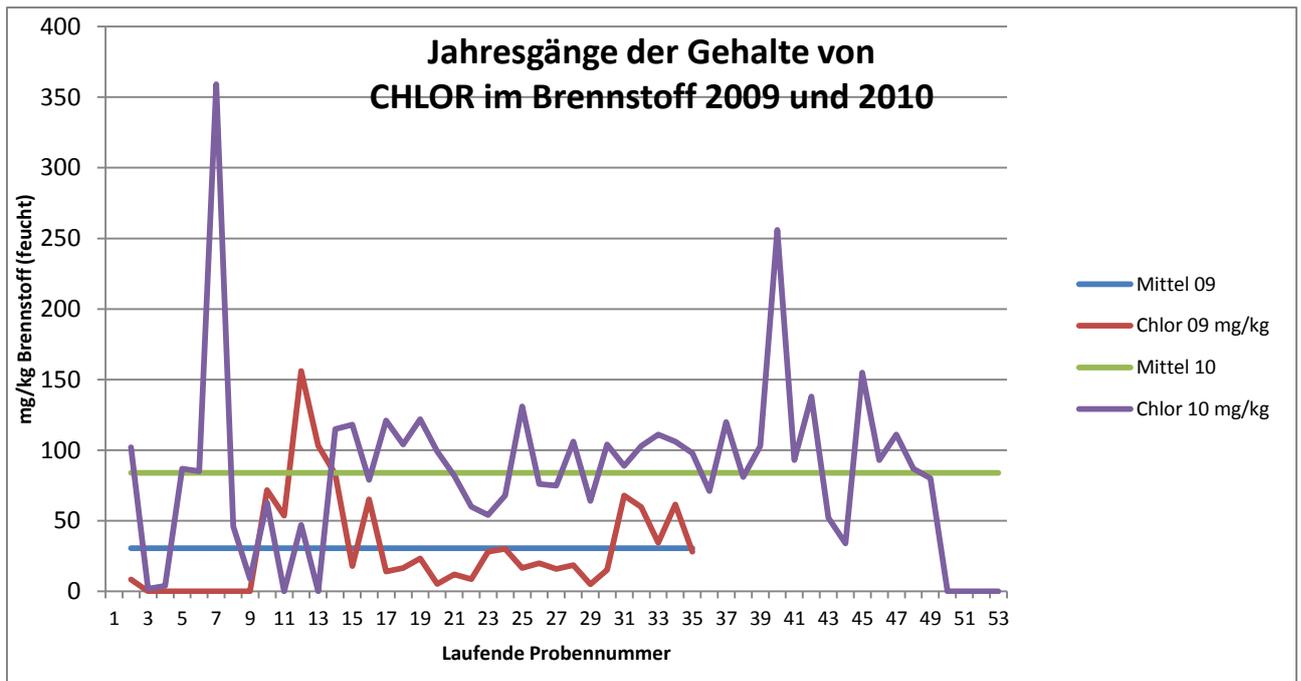
Abb, 47: Gehalte von Natrium in den Brennstoffproben in den Jahren 2009 und 2010⁶¹



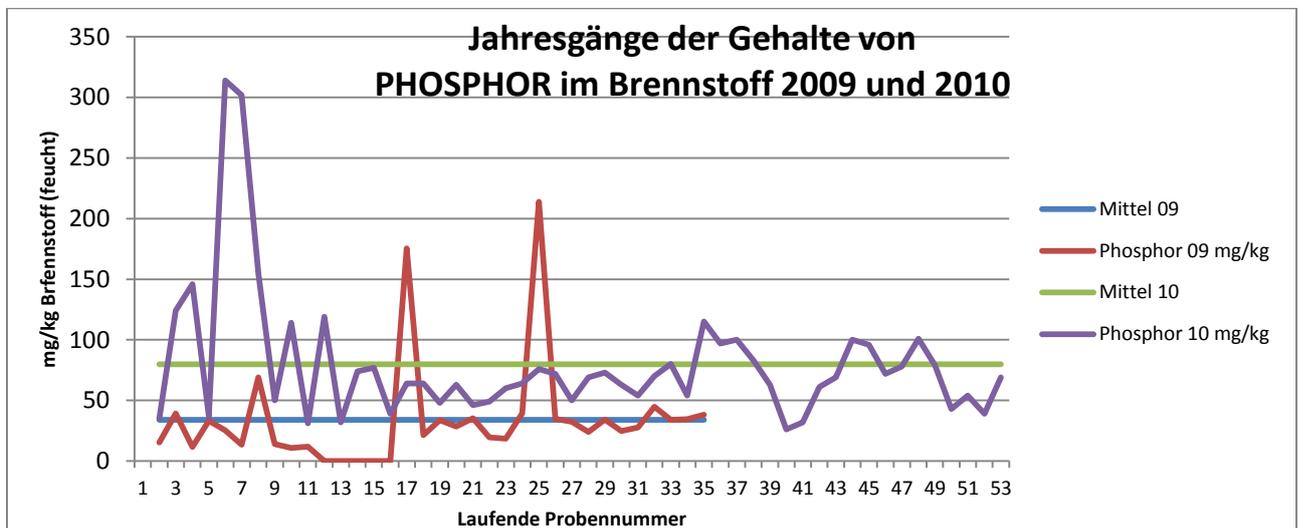
Abb, 48: Gehalte von Schwefel in den Brennstoffproben in den Jahren 2009 und 2010⁶²

⁶¹ Datenauswertung aus Abschnitt D3 Tab. 12,13 S 87-89

⁶² Datenauswertung aus Abschnitt D3 Tab. 12,13 S 87-89



Abb, 49: Gehalte von Chlor in den Brennstoffproben in den Jahren 2009 und 2010⁶³



Abb, 50: Gehalte von Phosphor in den Brennstoffproben in den Jahren 2009 und 2010⁶⁴

⁶³ Datenauswertung aus Abschnitt D3 Tab. 12,13 S 87-89

⁶⁴ Datenauswertung aus Abschnitt D3 Tab. 12,13 S 87-89

Betrachtet man nun die errechneten arithmetischen Mittelwerte und vergleicht dazu die Standardabweichungen der Messwerte ergibt sich ein noch deutlicheres Bild:

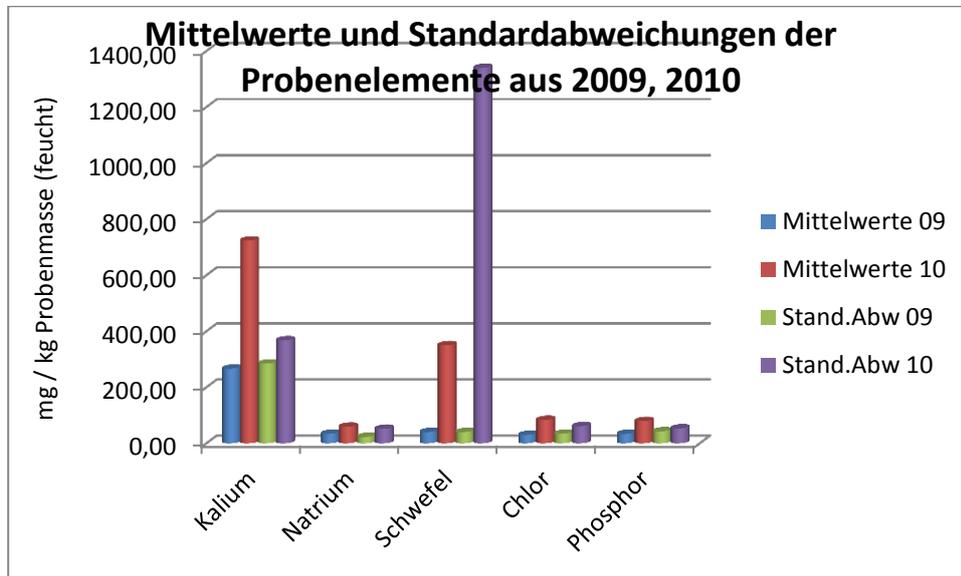


Abb.51 Statistische Kennzahlen der Brennstoffproben aus 2009 und 2010⁶⁵

Aus der Abbildung 51 ist nochmals deutlich zu erkennen, dass Mittelwert und Standardabweichung bei den Proben eine prognostische Aussage über die Höhe der Konzentrationen an Elementen im Brennstoff bei der Qualität an Daten nicht möglich ist.

Als Prognosemöglichkeit würde ich den Weg sehen, hätte man Daten über die Qualität der Brennstoffe von jedem Herkunftsort. Verknüpft man diese Grunddaten mit den Lieferungsdaten könnte man der Prognose über Inhaltsstoffe ein Stück näher kommen. Leider ist das ein hoher Aufwand an Initialisierungskosten die zudem primär der Holzlieferant zu tragen hätte.

E.1.3 Standardisierung der Brennstoffqualität durch die Silokreisläufe

Eine weitverbreitete Meinung ist, dass das Material dadurch, dass es nach der Abladung den Weg in den Silo nimmt, und erst danach, nach einigen Tagen der Verbrennung zugeführt wird, durch die zwischengeschalteten Prozessschritte vermischt und „standardisiert“ wird. Die Standardisierung soll zur Abmilderung jedweder Spitzenwerte an Schadstoffen bzw. Störstoffen dienen.

Der Brennstoff wird nach dessen Anlieferung (Abkippen in die Entladegasse) auf Förderbänder geleitet und durchläuft die Sortierung (= Abscheidung zu großer Stücke und magnetischen Metalls) . Danach wird das Material mittels eines Vertikalförderers auf die Höhe des Silodachs gebracht und

⁶⁵ Basis : Datenauswertung aus Abschnitt D3 Tab. 12,13 S 87-89

wiederum einem Förderband aufgegeben. Dieses bringt das Material zum Silo und lässt es auf das bereits im Silo befindliche Material herabfallen.

Das folgende Bild stellt den relevanten Ausschnitt aus einer verfahrenstechnischen Prinzipskizze dar. Es wird der Weg des Brennstoffes von der Anlieferung über die Sortierung bis zur Zwischenlagerung im Silo beschrieben.

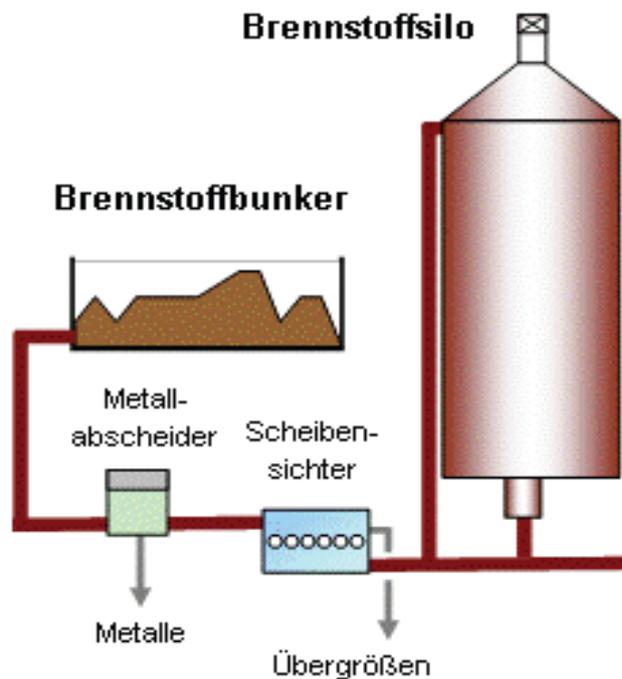


Abb. 46 Schematische Darstellung des Brennstofflagerprozesses⁶⁶

Der Brennstoffsilo ist ein Zylinder mit einer Nutzhöhe von 29 Metern, einem Durchmesser von 20 Metern und einem nutzbaren Volumen von 7500 m³. Er bietet ermöglicht einen Vorrat für rd. 3 Tage Betrieb bei Nennlast. Die Bunkerbefüllung erfolgt durch Einwurf des Materials von oben, wodurch sich jeweils ein Schüttkegel nach oben ausbildet, der auf dem jeweils darunter liegenden Material ruht. Das in Schichten lagernde Material wird in seiner Position nur geringfügig verändert wenn es zur Entnahmeschnecke abrutscht die horizontal in etwa einem Meter Abstand zum Boden kreist um das Material dem weiteren Transport Richtung Kessel zuzuführen. Die Reibkräfte zwischen Brennstoff und Innenwand des Bunkers lassen die Radschichten des Materials im Bunker länger haften, sodass beim Entnahmezyklus der Schüttkegel von unten abgebaut wird und eine Negativform (Grube) entsteht. Dieser Prozess vermischt die Brennstofffraktionen zu einem gewissen Grad aber nicht in dem Maße, dass man von einer Durchmischung des Materials sprechen könnte. Große Teile des Brennstoffes einer Lieferung gelangen unvermischt nacheinander zur Verbrennung. Ist eine Lieferung

⁶⁶ Bildquelle: Kurzbeleg :S.ZAPREVA, Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit...Präsentationsunterlage, (Wien 26.09.2009) S8

mit Erd- Alkalien belastet wird diese Lieferung trotz vorliegender Prozessschritte noch deutlich nachweisbar in den Brennraum gelangen.

Eine weitere Eintragsquelle für unerwünschte Beimengungen im Brennstoff sind Reinigungsrückstände aus Staubsaugeranlagen und Kehrgut das laufend anfällt. Staubsaugerrückstände werden laufend gesammelt und mit anderem Schmutzgut dem Brennstoffstrom zugegeben. Neben der Tatsache, dass die Verbrennung von Holzstaub grundsätzlich möglich wäre –ein solches Vorhaben bedarf jedoch einer speziellen Beschickung, die Standardbeschickung für Holzschnitzel wäre nicht ausreichend- ist es im Sinne dieser Untersuchung jedoch verwerflich da der Brennstoff absichtlich mit hohen Dosen an unerwünschten Stoffen belastet wird. Im Durchschnitt werden alle zwei Tage Containerfüllungen mit jeweils ca. 3 m³ Inhalt dem Brennstoff zugegeben.

E1.4 Analysen der Kessel-Bodenaschen

Bodenasche stellt für die Fragestellung eine weitere und bedeutende Informationsquelle dar. Nachdem jene Stoffe die den Kessel erreichen und am Verbrennungsprozess teilnehmen qualitativ und quantitativ bekannt sind, ist im zweiten Schritt erforderlich die Kenntnis der Produktseite des Verbrennungsprozesses erforderlich. Den Kessel verlassen neben der Wärmeenergie und den gasförmigen Restprodukten des Rauchgases auch Feststoffe verschiedener Konsistenz und verschiedener Entstehungsorte. Es sind dies:

1. die Aschen
 - unterteilt in Bodenasche grob/fein,
 - Flugasche,
2. Filterrückstände aus dem Rauchgasweg
3. Festkörper des Kesselsandes,
4. der Kesselsand selbst,
5. unerwünschte Beimengungen zum Brennstoff
6. und Nebenprodukte wie Stäube die die Filter passieren.

Die Unterscheidung der Bodenaschen in Asche grob und fein ist eher theoretischer Natur da die Asche selbst nur durch die Grösse der Körnung unterschieden wird. Für die gegenständliche Fragestellung ist die Bodenasche fein als Prozessindikator gut geeignet, da darin alle relevanten Prozessschritte abgebildet sind und wiedergefunden werden können. Flugaschen und Filterrückstände tragen nichts Wesentliches zur Klärung der Frage nach dem Mechanismus der Agglomeratenbildung bei. Die Festkörper des Kesselsandes werden im Folgenden chemisch betrachtet, der Kesselsand selbst ist analytisch damit abgedeckt. Die Nebenprodukte wie etwa Stäube werden hier nicht betrachtet.

Die Untersuchungen betreffend der Bodenaschen wird vom „Umwelt Analytisches Labor“ in regelmäßigen Abständen durchgeführt. Die Gutachten werden im laufenden Betrieb der Anlage von

Mitarbeitern des Institutes erstellt und dem Auftraggeber (Wr. Stadtwerke-E-Werke) sowie ursächlich der Behörde zur Verfügung gestellt. Dieser Untersuchung liegt ein Protokoll aus dem Jahr 2009 vor. Unter Protokoll Nummer W-0535/09 Seite 5 findet man die Ergebnisse der chemischen Analysen der Bodenascheproben.

Die Spalten der Tabelle zeigen die jeweiligen Grenzwerte die zur Einstufung eines Stoffes in eine jeweilige Abfallklasse gelten. Z.B. darf Cadmium in der Asche nur mit 0,05 mg/kg TS enthalten sein um als Bodenaushub deponiert werden zu dürfen, jedoch mit 5,00 mg/kg TS um als Massenabfall zu gelten. Damit sind natürlich erhebliche Kosten verbunden die für die jeweiligen Entsorgungen anfallen.

Untersuchungsergebnisse:

Bodenasche fein aus Hackgutverbrennung

Parameter	Einheit	GW für Bodenaushub	GW für Isorichtfall	GW für Beauftragten	GW für Bauschutt	GW für Massenschutt	Messwert
Flussgröße:							
pH-Wert	---	6,5 - 11 ⁶⁾	6,5 - 12 ⁶⁾	6,5 - 13 ⁶⁾	6 - 12 ⁶⁾	6 - 13	11,84
El. Leitfähigkeit	µS/cm	150 ⁶⁾	150 ⁶⁾	300 ⁶⁾	(*) ⁶⁾	---	258
Abdampfrückstand	mg/kg TS	---	4.000 ⁶⁾	25.000	60.000	100.000	14.880
Aluminium	mg Al/kg TS	(*) ⁶⁾	(*) ⁶⁾	---	100 ⁶⁾	---	180
Antimon	mg Sb/kg TS	---	0,06	---	0,7	5	b)
Arsen	mg As/kg TS	0,5	0,5	0,75	2	25	<0,01
Barium	mg Ba/kg TS	10	20	20	100	500	2,54
Beryllium	mg Be/kg TS	---	---	---	---	---	a)
Blei	mg Pb/kg TS	1	0,5	2	10	50	0,013
Bor	mg B/kg TS	---	---	30	---	---	b)
Cadmium	mg Cd/kg TS	0,05	0,04	0,5	1	5	<0,002
Calcium	mg Ca/kg TS	---	---	---	---	---	1.100
Chrom, gesamt	mg Cr/kg TS	1	0,5	2	10	70	0,25
Chrom (VI)	mg Cr(VI)/kg TS	---	---	0,5	---	20	b)
Kobalt	mg Co/kg TS	1	1	2	5	50	<0,05
Eisen	mg Fe/kg TS	(*) ⁶⁾	(*) ⁶⁾	---	20 ⁶⁾	---	6,30
Kupfer	mg Cu/kg TS	2	2	10	50	100	<0,01
Kalium	mg K/kg TS	---	---	---	---	---	367
Magnesium	mg Mg/kg TS	---	---	---	---	---	<10
Mangan	mg Mn/kg TS	---	---	---	---	---	<0,1
Molybdän	mg Mo/kg TS	---	0,5	---	10	30	b)
Natrium	mg Na/kg TS	---	---	---	---	---	655
Nickel	mg Ni/kg TS	1	0,4	2	10	40	0,11
Quecksilber	mg Hg/kg TS	0,01	0,01	0,05	0,1	0,5	<0,001
Selen	mg Se/kg TS	---	0,1	---	0,5	7	<0,01
Silber	mg Ag/kg TS	0,2	0,2	1	1	10	<0,10
Thallium	mg Tl/kg TS	---	---	---	---	---	<0,02
Vanadium	mg V/kg TS	---	---	---	---	---	0,187
Zink	mg Zn/kg TS	20	4	30	50	200	0,088
Zinn	mg Sn/kg TS	2	2	10	30	200	<0,10
Ammonium	mg N/kg TS	8	8	40	300	10.000	<0,1
Chlorid	mg Cl/kg TS	---	800 ⁶⁾	5.000	---	---	10
Cyanid, gesamt	mg CN/kg TS	---	---	---	---	---	a)
Cyanid, leicht fäh.	mg CN/kg TS	0,3	0,2	1	1	20	<0,05
Fluorid	mg F/kg TS	20	10	50	130	500	<1
Nitrat	mg N/kg TS	100	100	500	---	---	<10
Nitrit	mg N/kg TS	2	2	10	15	1.000	<0,05
Phosphat	mg P/kg TS	5	5	50	50	---	<0,1
Sulfat	mg SO ₄ /kg TS	---	1.000 ⁶⁾	6.000 ⁶⁾	---	25.000 ⁶⁾	5.560
Sulfid	mg S/kg TS	---	---	---	---	---	<0,5
TOC	mg C/kg TS	200	500	500	500	2.500 ⁶⁾	<10
KW-Index	mg/kg TS	5	5	50	100	200 ⁶⁾	<0,5
EOX	mg Cl/kg TS	0,3 ⁶⁾	0,3 ⁶⁾	3 ⁶⁾	30 ⁶⁾	30 ⁶⁾	<0,2
Summe PAK (16)	mg/kg TS	---	---	---	---	---	0,00058
Benzo(a)pyren	mg/kg TS	---	---	---	---	---	<0,00010
Summe BTEX	mg/kg TS	---	---	---	---	---	<0,05
Azionsäkt, Tenside	mg TDS/kg TS	1	1	5	20	---	b)
Phenolindex	mg/kg TS	---	1	---	---	1.000	b)

Tabelle 14 Chemische Analysen der Bodenasche fein⁶⁷

⁶⁷ Quelle : Umweltanalytisches Labor, Prot.-Nr.:W-0535/09 "Abfall Gesamtbeurteilung" (Wien 2009)S5

Wie erwartet finden sich in der Bodenasche auch all jene Spurenelemente wieder die als "Verunreiniger" von Sand und Brennstoff erkannt worden sind : Kalium, Calcium, und Natrium. Dazu zählen natürlich auch Leucit (Aluminiumsilikat) und Sanidin mit seinen K oder Na Komponenten.

E.1.5 Detaillierte Gesteungsszenarien der Agglomeraten im Kessel

Die Bildung von Schmelze aus dem leicht schmelzbaren Gemisch der Bettsand zu durchaus großen, massiven Körper verkleben kann, wie auch Anbackungen von Sandschichten zu durchaus massiven gesteinsähnlichen Gebilden führt lässt sich nur durch die Kenntnis der zugeführten Stoffe und deren Umwandlung im Laufe des Verbrennungsprozesses erklären. Im Abschnitt "F" werden die drei Prozesse erläutert die im Kessel vor sich gehen. Es sind diese:

- Umwandlung eines grossen Teils des SiO_2 in beta- Cristobalit. Die Umwandlung erfolgt, obwohl die Kesseltemperatur nicht ausreicht.
- Es bildet sich eine Schmelze die als "Quarzreiche Schmelze" bezeichnet wird. Diese Schmelze weist auch geschmolzene Phasen der "verschmutzenden" Silikate Leucit und Sanidin auf, beinhaltet aber auch die verschmutzenden Begleiter des Brennstoffes. In Analogie zum kristallinen Feldspat vermischen sich die geschmolzenen Phasen nicht. Sie existieren, wie auch beim Feldspat beschrieben, nebeneinander. Die geschmolzenen Phasen können den ursprünglichen Verunreinigern zugeordnet werden (siehe Abschnitt F.3.2). Der Cristobalit wächst an den Korngrenzen und an den dort offensichtlich reichlich vorhandenen Nukleationskeimen an.
- Weitere Umwandlung des vorhandenen, und/oder gebildeten beta Cristobalit in alpha-Cristobalit bei einem Temperaturniveau von nur 200°C.

Daraus ergibt sich folgende Schlussfolgerung betreffend des Prozessendes, was durch die Betriebserfahrung an der Anlage, wenn auch nur gefühlsmässig, bestätigt wird:

Das Vorhandensein von alpha-Cristobalit zeigt, dass die Umwandlung nur am Ende des Prozesses erfolgt sein kann. Ein oftmaliges Re-Heat, also ein wiederholter Durchlauf durch den Prozess scheint daher ausgeschlossen! Das bedeutet, dass der Kessel Agglomeraten bildet und in relativ kurzer Zeit danach durch Strömungszusammenbruch in Störung geht und sich abschaltet.

Unklar ist derzeit welche Verunreinigung nun die Tieftemperaturschmelzen der Quarzkomponenten auslöst. Es muss eine katalytische Reaktion geben, die bei Anwesenheit eines der Stoffe den oder die Schmelzpunkt(e) drastisch absenkt. In dringendem Verdacht stehen: Aluminiumoxid, Kaliumverbindungen und vielleicht Calciumverbindungen.

E.1.6 Sandverklebungen durch Ascheschmelze

Ascheschmelzen sind in Form von Anlagerungen an Bauelemente in Kessel üblich, treten in mehreren Temperaturzonen auf und werden vor allem Brennstoffen mit hohem Chlorgehalt (vor allem halmartige Brennstoffe) verantwortlich gemacht. Ascheschmelzen werden routinemäßig mittels Ascheschmelzmikroskop untersucht und ist ein gut untersuchtes und bekanntes Phänomen. An der TU-Graz wurde der Einfluß des Gehaltes häufig vorkommender Elemente auf die Erweichungstemperatur der Asche hin untersucht. Es tritt deutlich hervor, dass die Erweichungstemperaturen jenseits der im Kraftwerksbau üblichen Brennraumtemperaturen liegen. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass Erweichungstemperaturen ab etwa 1100°C benötigt werden. Das sind also etwa 300°C über den erhöhten Brennkammertemperaturen der Anlage.

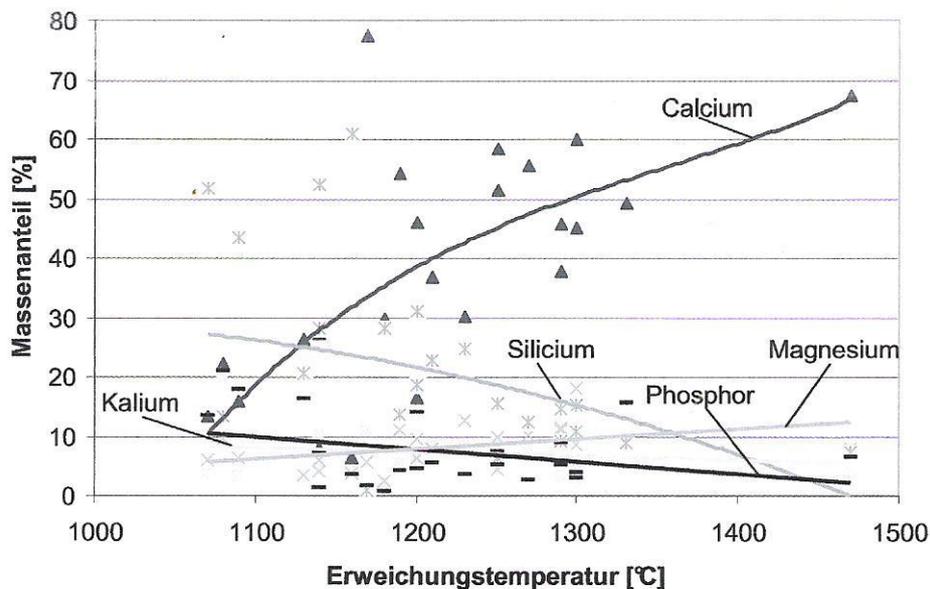


Abb.: 47 Ascheerweichungstemperaturen für einige Spurenelemente⁶⁸

Die Aschenerweichung tritt somit an Stellen auf die weit über die geplanten Betriebstemperaturen aufgeheizt werden, also z.B. Hot Spots ausbilden. An Hot Spots können ungeplante Störungen im Windverhalten (Störungen der Strömungen der Primärluft) auftreten und den Sandkreislauf der zirkulierenden Wirbelschicht stören und sogar gefährden. Damit werden Sand und Ascheteilchen zum Verweilen an einer Stelle angeregt und erreichen in dem Zeitraum des Verweilens weit höhere Temperaturen als vorgesehen. Diese Ascheteilchen, die in Hot Spots liegen, schmelzen und tragen zur Verklebung des umliegenden Bettsandes bei.

⁶⁸ Quelle und Bildquelle : B.GATTERNIG, U.HOHENWARTER, J. KARL, Ascheproblematik in biomassegefeuerten Wirbelschichtanlagen, Symposium Energieinnovation, (Graz, 10.-12.2.2010) S 4

E.1.7 Agglomeratenkeimbildung

Mehrere Autoren einschlägiger Fachliteratur (siehe B.4 Zitat von Latava-Somppi, oder dem Symposium Energieinnovationen an der TU-Graz) beschreiben, dass Kalium im Zuge von aus gasförmig vorliegenden Komponenten (KCl oder K_2SO_4 sofern vorhanden) bei Unterschreitung der Sättigungstemperatur (vergleiche auch Abb.41) ausfallen, bzw. in flüssige Phase übergehen. Es bildet sich ein Aerosol das sich auf allen, in der Nähe befindlichen festen Körpern niederschlägt. Dabei kommen sowohl SiO_2 /Cristobalit -Körner als auch Ascheteilchen (durchaus auch Aschen im Stadium der teilweisen Erweichung) als Kondensationskeime in Frage. Bei Vorhandensein genügend großer Mengen Quarzschmelze haftet dieses vorzugsweise an den Kondensationskeimen und bildet das Zentrum jener „flüssigkeitsgetränkten“ Bereiche in denen einzelne SiO_2 Partikel regelrecht zu schwimmen scheinen. (siehe beispielsweise Abb. 22 oder 23).

E.2 Brennstoffreinheit

Eine Biomasseanlage dieser Definition hat zum Ziel naturbelassenes Holz zu verbrennen. Naturbelassenes Holz bedeutet aber nicht, dass ausgesuchte Bestandteile des Baumes zur Verbrennung gelangen (Ligno-Zellulose, Harze, Öle und Wachse), sondern es werden auch so "harmlose" Teile wie Rinden, Bast, Cambium, Wurzeln und Blattwerk mitverbrannt ohne zu wissen, dass damit eine Reihe problematischer Stoffe wie z.B. Alkalien und Erdalkalien mit eingebracht werden.

Die Lösung des Problems beinhaltet technisch und finanziell durchaus aufwendige Wege um die Begleitstoffe des Brennstoffes minimieren zu können:

E 2.1 Sortieren des Brennstoffes

Die Behandlung des Brennstoffes durch Sortieren wären analog zu anderen Sortierproblemen lösbar, erfordern aber eigens zu entwickelnde pressluftbetriebene Sortierstrecken, bei denen Kameras die Holzpartikel an schnellaufenden Transportbändern "beobachten" , programmierte Fehler erkennen und das Signal zum aussortieren geben können. Sortierkriterien wären Farbe und Form der Brennstoffteilchen. Als Einbauort wäre der Bereich nach der Übernahme in die Entladegasse, jedoch vor dem Vertikalförderer zum Lagersilo vorstellbar. Speziell wäre die Zusammenarbeit mit den Scheibensichter zur Übergrößen- Metallabscheidung begrüßenswert um die Reinigung des Brennstoffes vor Einlagerung in den Silo zu verbessern. Es ist darauf hinzuweisen, dass es diese Technologie bereits in Bereichen der Überwachung großer Mengen an Stückgütern (z.B. Abfüllanlagen der Getränkeindustrie) gibt, jedoch speziell für diesen Anwendungsfall speziell zu entwickeln wäre.

Zum Nachteil würde es reichen, dass es eine hohe Fehlerquote an aussortierten Teilchen gäbe, zumal Rinde und Unterrindengewebe oftmals optisch nicht eindeutig identifizierbar sind. Falls ein belastetes Teilchen erkannt wird, ist das gesamte Brennstoffteilchen zu entsorgen, da die weitere Separation in reines Holz und Rinde nicht automatisch machbar wäre. Das bedeutet, dass es ein unwirtschaftlich hoher Verlust an geeignetem Brennstoff die Folge wäre. Zudem, wenn es machbar

wäre ist die schiere Menge des Brennstoff die nur durch vielflutige Anlagen zu bewältigen. Dazu wäre Raum einzuplanen den es bislang an der dafür geeigneten Stelle noch nicht gibt oder anderweitig belegt ist.

Das Ziel ist es den Auslegungsbrennstoff Holz möglichst rein (Zellulose) zu erhalten. Eine adäquate Lösung des Problems erscheint das Auswaschen der verunreinigenden Beimengungen zu sein.

E 2.2 Waschen des Brennstoffes

Das Brennmaterial liegt in geschredderter Form vor. Um die Holzbestandteile von losen Verschmutzungen, Grünanteilen, anhaftendem Schmutz oder auch Rinden und deren Bestandteile zu trennen, ist Waschen eine Möglichkeit. Die Trennmöglichkeiten müssen besonders auf die Randbedingungen des Standortes Rücksicht nehmen. Es sind dies vor allem die Lagerung des Brennstoffes im Brennstoffsilo. Der Transport von der LKW-Entladung zur Zwischenlagerung im Brennstoffsilo und von dort zum Kesselhaus erfolgt in nicht isolierten Gebäuden und teilweise im Freien, sodass das Problem der Vereisung des Brennstoffes auf den Transportwegen jeden Einsatz von Wasser in den Wintermonaten ausschließt. Technisch gesehen würde der Brennstoff nach dessen Aufnahme in der Entladevorrichtung in eine Waschrinne gespeist in der durch starke Wasserstrahlen kontinuierlich die Abtrennung der leichteren, kontaminierenden Partikel erledigt wird. Es ist zudem das Zentrifugieren zur weiteren Abscheidung von Schadstoffträgern und vor allem dem Waschwasser denkbar. Abgeschiedene Stoffe und Partikel müssen gesammelt und entsorgt werden. Gleichermassen gehen etwa Kalium, Calcium oder Natrium aus in die Waschlösung über und können vom Holz abgetrennt werden. Die Aufnahmefähigkeit des Holzes von Wasser ist gering, sodass in kurzer Verweilzeit des Materials im Waschbad keine nennenswerter Anstieg der Holzfeuchte erfolgen wird. Die verbleibende Oberflächenfeuchtigkeit der Holzpartikel wurde aber hinsichtlich der Vereisungstendenzen eine Trocknung des Brennstoffes nach dessen Waschung erforderlich machen. Der zu erwartende Energieaufwand für eine Trocknung von 8000 Schüttraummeter Holzschnitzel pro Stunde ist hinsichtlich der ungünstigsten Kalkulationssituation des Werkes unannehmbar. 8000 SRM entspricht bei einem Schüttgewicht von ca. 250 kg/SRM (Nadelholz) einer Stundenmasse von $2 \cdot 10^6$ Kilogramm Holzmasse atro. Damit ergibt sich mit einem Wassergehalt von ca. 40% einer mitgelieferten Wassermasse von ca. 800.000 kg/Stunde die –um atro zu erhalten- verdampft werden müssen. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser beträgt 4,184 kJ/(kg·K) (14,5 °C) somit folgt die benötigte Energiemenge zur isobaren atro-Trocknung des gesamten Brennstoff Massestroms 1.808,000 MJ (502.222,2 Wh) pro Stunde. Damit ist die Trocknung neben den technischen Problemstellungen auch von der Kostenseite nicht realisierbar.

E 2.3 Co-Firering

Co-Firering von anderen als originärem Waldhackgut ist grundsätzlich und per Betriebsbewilligungsbescheid verboten! Es besteht jedoch die Ausnahme, gemäß Abfallwirtschaftsgesetz, darf eine geringe Menge an Altholz (andere Abfallnummern) jährlich zugefeuert werden, jedoch muss dieses Altholz wiederum unbehandelt und unbedenklich sein. Eine Vermischung des Waldhackgut mit anderen Materialien und Stoffen ist leider nicht möglich.

E 2.4 Entrinden des Holzes vor dem Häckseln

Ist als einzig sinnvolle Methode anzusehen Alkalien dem Prozess fernzuhalten. Das Entrinden erfolgt mechanisch bereits im Forst nach Fällung und Entastung des Baumes. Da, wie bereits erwähnt, die Beschaffung, Logistik und Vorbereitung des Brennstoff in Händen des Lieferanten liegt, kann dieser Verfahrensschritt eben nur durch den Lieferanten erfolgen. Technisch ist auch die Entrindung unmittelbar vor dem Shreddern der Stämme machbar. Die Entscheidungskompetenz liegt jedenfalls im Bereich des Brennstofflieferanten.

E.3 Bettsand, mögliche Alternativen zum SiO₂.

Bislang wurde noch nicht untersucht wodurch der Bettsand, und damit dessen Verunreinigungen, durch Ersatzstoffe ersetzt werden könnte und somit das Problem der Aluminiumverunreinigungen lösbar wäre. Das Bettmaterials selbst ist der massereichste Teil des Systems. Er gilt als "Trägersubstanz" eines Großteils jener Aluminiumoxyd-Verunreinigungen die offensichtlich zur Gesteuerung der quarzreichen Schmelze erforderlich sind. Es wurden bereits anderwertige Untersuchungen betreffend des Bettmaterials von Wirbelschichtreaktoren angestellt. Diese Untersuchungen folgen zumeist anderen Zielen, sodass bestehende Untersuchungen meist nur beschränkt, anwendbar sind.

E 3.1 Art des Bettmaterials und der darin enthaltenen Verbindungen.

SiO₂ wurde und wird bis heute von Betreiberseite als inert, und damit geeignetster Stoff für das Wirbelbett angesehen. Die Analysen zeigen, dass mit dem Sand auch Verbindungen eingeschleppt werden, die für den Betrieb des Kessel unerwünschte Reaktionen bilden können und zur Bildung der Tieftemperaturschmelze verantwortlich sein können. Im Sinne der Vermeidungsstrategie ist nun die Frage zu stellen welches Ersatzmaterial (Ersatzmaterialien) für das Kesselbett geeignet sein könnte.

Der Bettsand hat dem Original physikalisch ähnlich zu sein (Korngröße, Partikelform, Abriebfestigkeit, thermische Stabilität, Haltbarkeit, u.v.m), weiters soll das Material chemisch nicht verunreinigt sein, reaktionsträge, leicht zu handeln, einfach zu bekommen, stets verfügbar und zu guter letzt billig sein.

Um nach Alternativen zu suchen ist zunächst zu untersuchen welche natürlichen Materialien in den Steinbrüchen gewonnen werden. Danach kann gegebenenfalls nach künstlich gewonnenen Materialien Ausschau gehalten werden.

Folgende Tabelle dient zur Systematischen Darstellung der natürlich vorkommenden Gesteine/Sande die als Bettmaterial in Frage kommen können. Von den ca. 4000 Mineralarten sind nur wenige häufig bzw. gesteinsbildend. In der Erdkruste am häufigsten (in Vol.%) sind:

Feldspäte 56 %
Olivin 3 %
Quarz 12 %
Eisenerze 3 %
Pyroxene 10 %

Karbonate (v.a. Calcit) 2 %
Amphibole 5 %
Tonminerale 2 %
Glimmer 4 %

Andere Minerale 3% Die Prozentangaben differieren etwas von Autor zu Autor !

Tabelle 13 Die häufigsten gesteinsbildenden Mineralien der Erdkruste⁶⁹

Aus der taxativen Aufzählung werden wegen offensichtlich mangelnder Eignung von weiterer Betrachtung ausgeschlossen:

- Quarz da es bisheriges Bettmaterial darstellt.
- Eisenerze wegen der Ausschmelzbarkeit des Metallanteile.
- Tonminerale da es Verwitterungsprodukte von Primärgestein ist und als Schlick und Schluff zumeist auftreten.
- Glimmer da es sich um ein Silikat handelt das durch seine Spaltbarkeit keine geeignete Textur aufweist.
- Andere Minerale treten zumeist ungenügend häufig auf und sind somit teuer.

Somit verbleiben als möglich geeignete Kandidaten:

- I. Feldspat
- II. Olivin
- III. Dolomit
- IV. Basalt
- V. Hüttenschlacke u. Hüttensande

E 3.2 Feldspate⁷⁰

Feldspate gelten als die wichtigsten gesteinsbildenden Minerale der Erdkruste. Die Annahme guter Eignung basiert auch auf einem Schmelztemperaturbereich von 1150 – 1250 °C und somit klar oberhalb der Kesselbetriebstemperatur. Die Auswahl welcher Feldspat gewählt werden kann ist somit in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung des Minerals abhängig.

⁶⁹ Quelle : online unter <<https://de.answers.yahoo.com/questions/index?quid=20091106015404AAZNIG9>>

⁷⁰ Quelle : auszugsweise online unter : <<http://de.wikipedia.org/wiki/feldspat>>

Alkalifeldspate

Die Alkalifeldspate sind Mischkristalle der Ab-Or-Mischkristallreihe mit den Endgliedern Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) bzw. Orthoklas/Mikroclin. Der Anteil an Natrium und Kalium lässt den Einsatz als Bettmaterial nicht sinnvoll erscheinen, da es jene Komponenten sind die am Prozess der Schmelzenbildung zumindest anwesend sind.

Plagioklase

Plagioklase (Kalknatronfeldspate), Kristalle der Ab-An-Mischkristallreihe mit den Endgliedern Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) zeichnen sich dagegen durch einen großen Gehalt an Calcium und Natrium aus die beide für diegegenständliche Problematik unbedenklich sind. Die Mischkristalle werden nach dem Anteil des Anorthits unterteilt: Albit (0–10 %), Oligoklas (10–30 %), Andesin (30–50 %), Labradorit (50–70 %), Bytownit (70–90 %) und Anorthit (90–100 %). Das Mineral wird um so geeigneter je geringer der Ca-Gehalt ist.

Ternäre Feldspate

Ternäre Feldspate liegen im inneren des Dreiecks aus Kalifeldspat-Albit-Anorthit mit einer jedoch bei sinkenden Temperaturen zunehmend großen Mischungslücke. Dem Grunde nach sind alle Materialien mit Ausnahme der Kaliumverbindungen zum Einsatz als Bettmaterial geeignet.

Die Feldspate sind mit Ausnahme der Alkalifeldspate grundsätzlich geeignet soferne ein möglichst reiner Bezug möglich ist.

E 3.3 Olivin als Bettmaterial⁷¹

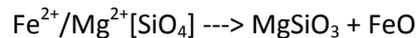
Wie zuvor beschrieben werden im Bett all jene Komponenten zusammengeführt die als Komponenten zum Reaktionsergebnis der Schmelze führen (Natrium-Feldspat oder Calcium-Feldspat bei Einsatz von geänderten Brennstoffmischungen). Die Reaktionsprodukte können als Auslöser der Tieftemperaturschmelzen auftreten was sie dadurch äußerst schädlich wirken lässt. Die Variation des Bettmaterials muss also jene Komponenten vermeiden die dem Quarzsand natürlich entstammen und zur Bildung von Schmelzen erforderlich sind. Es ist jedoch äußerst schwierig SiO_2 als Bettmaterial vermeiden zu wollen, da die überwiegende Zahl der verfügbaren Sande Quarzsande oder mit reinem Quarzsand eng verwandt sind (z.B. Olivin und auf Olivin basierender Sand). Entscheidend für die Wahl eines Quarz oder Silikatsandes sind vor allem die thermischen Eigenschaften wie der hohe Schmelzpunkt (Quarz(sand):1730 °C; Olivin: Schmelzpunkt 2163 K,) der deutlich über der Betriebstemperatur eines zirkulierenden Wirbelschichtkessels liegt und daher unbedenklich erscheint. Ebenso vorteilhaft ist das chemisch inerte Verhalten von Quarz und seinen Verwandten im beobachteten Bereich.

⁷¹ Quelle : auszugsweise online unter : <<http://de.wikipedia.org/wiki/olivin>>

Die so genannten Endglieder der Olivinreihe die als Bettmaterial in Frage kämen sind:

- der eisenhaltige Fayalit $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ (Molmasse 203,78; Schmelzpunkt 1490 K)
- der magnesiumhaltige Forsterit Mg_2SiO_4 (Molmasse 140,71; Schmelzpunkt 2163 K)
- der manganhaltige Tephroit Mn_2SiO_4

Es wird für Ofenausmauerungsmaterial (Forsterit-Steine) verwendet. Jedoch wird Olivin mit seinem Fe^{2+} -Anteil ist hierfür nicht verwendbar, da oberhalb 1400°C die folgende Reaktion abläuft:



Da die Reaktionskammertemperatur im gegenständlich betrachteten Fall jedoch bei nur ca. 830°C (ca. 1.000°C in Strähnen) liegt, wäre die Verwendbarkeit auch von Olivin aus thermischer Sicht möglich.

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die Bezeichnung der Nesosilicate $\text{A}_2[\text{SiO}_4]$ mit Olivinstruktur für die Systeme mit $\text{A} = \text{Mg}$, Mn und Fe . Die Eckpunkte des ternären Phasendiagramms sind Forsterit ($\text{A}=\text{Mg}$), Tephroit ($\text{A}=\text{Mn}$) und Fayalit ($\text{A}=\text{Fe}$).

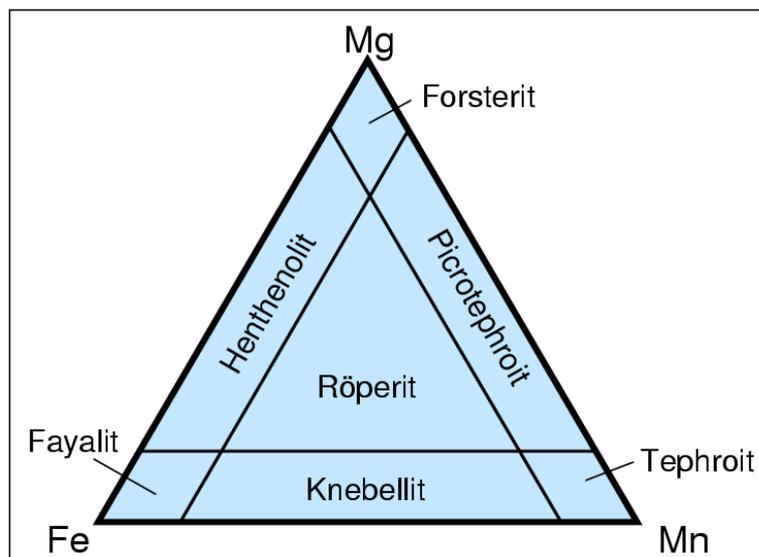


Abb.57 Bezeichnung der Nesosilicate $\text{A}_2[\text{SiO}_4]$ mit Olivinstruktur [im ternären System $(\text{Mg}/\text{Mn}/\text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$]⁷²

Die eigentlich vorhandenen Auslöser der Sandverklumpungen die stets mit dem Quarzsand „mitgeliefert“ werden, Al_2O_3 und Fe_2O_3 , sind somit ausgeschaltet, die Orthoklasbildung kann nicht mehr ablaufen.

Die Sande der Olivinreihe bieten zudem den Vorteil, stark ähnliche physikalische Eigenschaften zu besitzen, sodass der adaptive Aufwand der Kessel- und Betriebseinrichtungen in Grenzen zu halten.

⁷² Vorlesung Silikatchemie der Universität Freiburg, online unter : http://www.ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_2_1.html

Vorteilhaft ist auch die deutlich bessere Wärmeleitfähigkeit (3-4 W/mK) im Vergleich zu Quarzsand (1,4 W/mK) die der deutlich schnelleren Durchwärmung des Bettes und der verbesserten Wärmeübertragung des Bettsandes auf den Bennisstoff bei dessen Durchquerung des Freeport des Kessel auswirken würde. Das Bett sollte weniger anfällig auf lokale Temperatursprünge (Hot-/Coldspots) reagieren.

Der Kornaufbau des Olivinsandes ist splittiger und ungleichmäßiger als bei Quarzsand, wodurch Olivin eine geringere Gasdurchlässigkeit besitzt. Daher wären Änderungen in Justierungen der Primärlufttrimmung und der HD-Lufteinstellungen zu erwarten um die Verflüssigung des Bettes, sowie den Rücktransport des Sandes aus dem Intrex-Überhitzer in die Brennkammer zu gewährleisten.

Eine Einschränkung gilt es bei Olivin zu beachten: Olivinsand wird in manchen Reaktoren als Katalysator eingesetzt um Wirbelschichtverfahren spezielle Eigenschaften zu verleihen. Im gegenständlichen Fall wird jedoch keine katalytische Reaktion gewünscht. Daher ist dieser Einwand nicht relevant.

Nachteilig ist jedoch. Der höhere Anschaffungspreis des Olivinsandes. Bei der angespannten Kalkulation des Endproduktes wird der Mehrpreis des Betriebsmittels genau zu beobachten sein.

Olivin ist als Alternative zum Quarzsand technisch möglich

E 3.4 Dolomite⁷³

Ein häufiger und prominenter Vertreter der Carbonatgruppe ist das Dolomitgestein mit einem typischen Anteil von zumindest 90% Dolomit mit der chemischen Formel $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Bei geringeren Anteilen von Dolomit spricht man von dolomitischem Kalkstein. Der Dolomitstein ist härter und spröder als der verwandte Kalkstein, zudem resistenter gegenüber Säure als der Kalkstein. Dolomit wird für Bodenbeläge aller Art (geschnitten oder bruchrauh), zum Bau von Natursteinmauern und Trockenmauern, als Randsteine, als Palisaden, als Steinblöcke, als Gestaltungsstein zum Bau von Stützmauern und als Pflasterstein eingesetzt. Zerkleinert dient er vor allem auch als Zusatzstoff bei der Herstellung von Stahl in Hochöfen. Darüber hinaus ist er Hauptbestandteil von Mineralwolle und technische Glase. Pulverisierter Dolomit wurde einst als „Wiener Kalk“ bezeichnet.

Granuliertes Dolomit wird als kieselensäurefreies (SiO_2 -freies) Filtermaterial in der Wasseraufbereitung verwendet. Für verschiedenen weitere Einsatzbereiche in der Wasseraufbereitung wird Dolomit gebrannt. Hierbei bildet sich bei ca. 900 °C aus Dolomit („ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ “) gebrannter Dolomit („ CaMgO_2 “ = „ $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ “). Bei niedrigerer Brenntemperatur entsteht halbgebrannter Dolomit („ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$ “) auch Magno genannt, der in der Trinkwasseraufbereitung zur Entsäuerung (Bindung von überschüssigem CO_2) eingesetzt wird. Dabei reagiert vorzugsweise die MgO-Komponente. Nachteilig dabei ist die relative Nähe der Brenntemperatur vom halbgebrannten Dolomit von lediglich 60 °C über der Betriebstemperatur des Kessel. Heißgasstrahlen und unwillkürliche Hot-Spots würden den Brennprozess unerwünscht in Gang setzen.

⁷³ Quelle : auszugsweise online unter : <<http://de.wikipedia.org/wiki/dolomit>>

Daher wird aus dem soeben genannten thermischen Verhalten Dolomit als Bettmaterial als ungeeignet betrachtet.

E 3.5 Basalt und Basaltsand

Basalt repräsentiert jene Gruppe der Gesteine die seit Beginn der planetaren Entwicklung auf der Erde vertreten war und bis heute aufgrund tektonischer Kräfte laufend Gesteinsbildner ist. Es handelt sich um ein basisches (SiO_2 armes) Ergußgestein das im Wesentlichen aus Mischungen von Eisen- und Magnesium-Silikate, Calciumreicher Feldspat (Plagioklase) aber auch Olivin. Von der Entstehung wissen wir, dass dünflüssiges, kieselsäurearmes Magma schnell nach dem Austritt zu Lava erkaltet.

Chemisch gesehen sind Basalte arm an SiO_2 , reich an Plagioklase (z.B. Labradorit). Olivine treten in einigen Basaltvorkommen auf, fehlen jedoch in anderen völlig. Alkalische Basalte zeichnen sich durch das Vorkommen normativen Nephelin aus, subalkalischen Basalten fehlt normatives Nephelin, können jedoch normativen Quarz aufweisen. Kaliumoxyd und Natriumoxyd sind in alkalischen Basalten häufig vorhanden.

Basalte sind stark variable Gesteine, sodass die Auswahl des „richtigen“ Basaltes eine umfassende Qualitätskontrolle vor der Beschaffung und als laufende Qualitätskontrolle während des laufenden Betriebs des Kraftwerkes erforderlich macht.

Auch variieren die Angaben über die chemischen Analyseergebnisse von Autor zu Autor, dass folgende Tabelle als Anhaltspunkt gelten kann:

Inhaltsstoff	Gew.%	Bemerkung
SiO_2	50 %	
Al_2O_3	20 %	
FeO, CaO, MgO	10 %	jeweils, ca.
K_2O , Na_2O	5 %	---“---
TiO, S	in Spuren	

Basalte mit hohen Aluminium Anteilen werden Anteile von:

Al_2O_3	17 – 19 %	festgestellt,
weilers: MgO	15 %	

und feldspatreiche alkalilastige Basalte:

NaO, K2O	12 %	
----------	------	--

Tabelle 17 Inhaltsanalysen des Basaltes⁷⁴

Somit ergibt sich trotz der hohen Schmelztemperatur von 1250 °C keine Eignung des Basaltes als Bettmaterial.

Als nicht natürlich vorkommender Vertreter sei die Schlacke von Hochöfen oder der Stahlerzeugung erwähnt. Es müssen ebenso durch Brech- und Mahlvorgänge die Körnung des Sandes an die Bedürfnisse des Wirbelschichtkessels angepasst werden um das Material entsprechend fluidisieren zu können.

E 3.6 Hüttenschlacke, Hüttensande

Systematisch können Schlacken in sehr viele Spezifikationen gegliedert werden. In diesem Fall sei der Ursprungsort des Anfalles der Schlacke erstes Gliederungskriterium. Es werden daher unterschieden:

Eisenhüttenschlacken

Hochofenschlacken

Hochofenstückschlacke (HOS)

Hüttensand (HS)

Stahlwerksschlacken

LD-Schlacke (LDS)

Elektroofenschlacke (EOS)

Je nach Produktionsprozess und Prozessführung werden Schlacken mit unterschiedlichen Dotierungen versehen. Die Inhaltsstoffe wurden in der BRD in der DIN 52100 erfasst und aufgelistet. Folgend der Auszug aus der Listung:

Hauptbestandteile in Gew. %, Angaben gem. DIN 52100, Teil 2, Ziff. 6.1:

Hochofenschlacke		Stahlwerksschlacke	
Stückschlacke/Hüttensand		LD-Schlacke	Elektroofenschlacke
Mittelwert der bis 1997	Max.-wert	Mittelwert der bis	Max. Mittelwert -wert der bis

⁷⁴ Datenquelle : online unter : <<http://de.wikipedia.org/wiki/basalt>>

	untersuchte n Proben		1997 untersuchte n Proben		1997 untersuchte n Proben	
SiO ₂	36,7	40	18	14	13	18,5
Al ₂ O ₃	10,2	12	2,0	5,0	6	9,5
CaO	39,5	43	49	53	26	36
CaO frei	n.b.	n.b.	6	9,5	0,4	0,8
MgO	9,4	16	2,5	6,0	5	7,5
Na ₂ O	0,4	0,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
K ₂ O	0,5	0,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
TiO ₂	1,1	2,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
P ₂ O ₅	k. Ang.	k. Ang.	1,5	2,7	0,6	1,0
MnO ₂	0,6	1,3	4,2	6,0	6,1	9,8
n.b. = nicht bestimmt						
Feges.	0,4	0,7	18	22	26	30
Sges.	1,5	1,9	0,1	0,2	0,2	0,4
Cr ₂ O ₃	n.b.	n.b.	0,3	0,5	2	3,0
Spurenelemente, Angaben in mg/kg:						
As	<1	<1	<1	<1	3	13
Cd	<1	<1	<1	<1	5	30
Cr	20	40	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.
Co	4	8	7	10	6	10
Cu	5	10	30	50	140	300
Hg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mo	<2	<2	20	80	90	200
Ni	<2	<2	4	9	20	70
Pb	5	<21	6	8	20	90
Se	2	2	<1	<1	<1	<1
Tl	<1	<1	<1	2	1	1
V	30	50	300	600	800	2500
Zn	<100	<100	60	150	300	900
Anionen, Angabe in mg/kg:						
F	600	<900	2200	3800	800	1800
C	n.b.	n.b.	n.b.	<10	n.b.	<10

Tabelle14 Inhaltsanalysen Hochofenschlacken aus Din 52100⁷⁵

⁷⁵ Auszug aus : DIN Deutsches Institut für Normung, DIN 52100-2 Naturstein-Gesteinskundliche Untersuchungen- Allgemeines und Übersicht (Berlin 2007)

Auffällig ist der hohe Anteil an SiO_2 und Al_2O_3 speziell der Hochofenschlacke und dem daraus gewonnenen Hüttensand. Mit Maximalwerten von 40 und 43 % (53 % für LD Schlacke) schränkt die Verwendbarkeit des Hüttensandes deutlich ein. Genau SiO_2 und Al_2O_3 sind jene beiden Stoffe die als Materialkombination im gegenständlichen Wirbelschichtkessel zur Bildung von unerwünschtem Orthoklas und dessen Vorprodukte verantwortlich sind. Im Sinne einer Vermeidungsstrategie sollen diese Stoffe dem Kessel nicht zugeführt werden. Da es Alternativen gibt kann auf Hüttensand als Bettmaterial an dieser Stelle verzichtet werden, andernfalls ist auf eine aufwändige chemische Prozessbeileitung zu achten.

E 4 Art der Betriebsführung des Kessel samt Prozessparametern.

Die Art der Betriebsführung des Kessel wird im allgemeinen vom Gesamthersteller der Anlage in Koopreation mit dem Kesselabauer festgelegt. In den Erstellungsprozess der geltenden Vorschriften und Prozeduren fließen all jene Erfahrungswerte der Anlagenflotte ein, die mit ähnlichen Kesselanlagen ähnliche oder gleiche Probleme bewältigen müssen. Änderungen von Betriebsparametern zieht eine Folge von mitunter gravierender Folgeproblemen oder gar Sekundärschäden nach sich deren Beseitigung eine neuerliche komplexe Aufgabenstellung anderer Wissensgebiete (z.B. Prozessleittechnik u.a.) bedeutet.

Im gegenständlichen Fall wurde aufgrund festgestellter hoher Konzentrationen von CO im Rauchgas die Brennkammertemperatur von durchschnittlich 790 °C durch technische Massnahmen -adiabate Ausmauerung von Teilen der Brennkammer hat die betriebstemperatur auf die heute üblichen 830 °C im Mittel angehoben. Die Rauchgaswerte wurden zwar deutlich verbessert, Agglomerationen traten jedoch zumindest gleich häufig auf.

Variationen an den Geschwindigkeiten von Primärluft würde das Fluidisierungsverhalten des Kessel verändern, Variationen an den Parametern der Sekundärluft konterkarieren zumeist die Auslegungsparameter der Anlage und waren nur durch Umbaumaassnahmen am Kessel selbst zu bewältigen.

Rauchgasrezirkulation dient zur Temperaturregelung nach der Brennkammer und wurde daher in der Historie der Anlage nie eingesetzt, da die Temperaturniveaus ohnedies am unteren Rand der Akzeptanzgrenze lagen.

Hochtemperaturkorrosion und Fouling ist nie in ernstem Masse aufgetreten, sodass Anlass zur Besorgnis bzw. für die Einleitung von Gegenmaßnahmen gegeben war. Selbst der damit verbundent Themenkomplex der Ascheschmelze war nie ernsthaft aufgetreten, zumal die mittleren Temperaturniveaus in Brennkammer und folgenden Bauteilen dies nicht erwarten lassen. Der Anlagenbetrieb war also nie gezwungen über Regelungen von Dampfparametern oder Einsatz von Rezirkulation nachzudenken um Ascheschmelze zu verhindern. Hochtemperaturkorrosion ist aufgrund des Brennstoffes (Waldhackgut und nicht Halmartige) nur in sehr begrenztem Umfang an den Heizflächen aufgetreten.

Verdünnung des Bettsandes durch höhere Ausschleusungsraten ist/war ein sehr gerne angewandtes Allheilmittel um beginnende Agglomeration zu verhindern. Unter der grundsätzlich falschen Annahme dass Agglomeration auf geschmolzenen Sand zurückzuführen sei wurde neben der Lastreduktion –bis zum **alleinigen Einsatz der Gasbrenner-** begonnen die Recyclingrate des Bettsandes zu reduzieren. Der Bettsand wird aus dem Kessel ausgeschleust, gereinigt und zu bestimmten Masseprozentzahlen wieder rückgeschleust. Die exakten Zahlenwerte der Ausschleusungsquoten waren Erfahrungswerte des Betriebspersonals und wurden “gefühlsmäßig” angewandt. Durch erhöhte Ausschleusungen erwartete man, dass das Temperaturniveau im Sandbett geringer werden würde und damit die Bildungsmechanismen der Agglomeratenkörper unterbunden werden würde. Tatsächlich ist durch die vermehrte Ausschleusung von Sand neben bereits entstandenen kleinen und kleinsten Agglomeraten vor allem als Erwünschter Effekt die Konzentration der Alkalien im Sand verdünnt worden. An der Konzentration von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd hat sich allerdings nichts geändert da diese Stoffe mit dem Frischsand wieder nachgeliefert wurden. Beim darauf folgenden Holzfeuer waren auch wieder die Alkalien des Brennstoffes vorhanden. Außerdem wurde dadurch, irrtümlich das Wiederaufheizen bereits entstandener Agglomeraten in Gang gebracht.

Das Temperaturniveau im Sandbett wurde durch die Ausschleusungen zwar verringert, den Hauptanteil an geringeren Temperaturen war jedoch auf die Lastreduktion zurückzuführen. Lokale Hot-Spots an den “Berührstellen” der Flammen der Gaslanzen am Sand kann vernachlässigt werden, da der Sand nicht schmilzt und darüber hinaus bei der zirkulierenden Wirbelschicht ständig hochgeschleudert wird und so die Wärmeenergie an den Brennstoff bzw. die Umgebung abgibt.

Die zur Verfügung stehenden Eingriffsmöglichkeiten in den Prozess sind im Wesentlichen auf Fragen des Anlagendesign oder der lokalen Optimierung betrieblicher Probleme beschränkt. Der raschen und zielgerichteten Unterstützung bei drohendem Kesselzusammenbruch sind und waren diese Kochrezepte nicht brauchbar.

E.5 Möglichkeiten der Zugabe von Stoffen (Additive) zum Brennstoff.

Für den Fall, dass gemäß dem zuvor erstellten Szenario die Konzentration schädlicher alkalischer Spurenelemente im Brennstoff mit den Sandverunreinigungen die Bildung von Schmelze zu erheblichen Verklebungen des Bettsandes führen könnte, ist an die sofortige Veränderung des Brennstoffregimes zu denken. Die Zugabe bzw. das Zudosieren von Substanzen (vorzugsweise pulverförmiger Konsistenz) besteht durch die leichte technische Lösbarkeit des Problemes. Die Konstruktion des Kessel lässt den Zugriff auf alle elementar wichtigen Bauteile der Brennstoffzuführung zu. Es wäre, isoliert betrachtet, die Konstruktion einer Dosiereinrichtung und deren Einbindung in die Versorgungsmechanik des Kessel erforderlich. Da die Brennstoffaufgabe über Förderbänder (offen) und Fallschächte erfolgt wären die Aufgabestellungen tatsächlich nur auf die Mengendosiereinrichtung beschränkt.

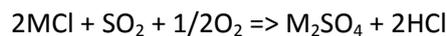
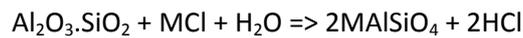
Möglichst sofortiges Eingreifen durch zugeben von Stoffen setzt jedoch voraus, dass das Vorhandensein der Alkalien möglichst in Echtzeit erkannt wird. An diesen Diagnosemöglichkeiten

die die Beimischung möglichst in Echtzeit und mit grosser Zuverlässigkeit auslösen können scheitert bislang jedes Verfahren Additive in den Prozess einzubringen.

Additive selbst sind durchaus bereits bekannt.

E 5.1 Additiv zur Bindung der Alkalien durch Zugabe von Chloriden⁷⁶

So wird von der TU-Graz folgender Prozess beschrieben, der auf eine Untersuchung von Petterson A. [2009] zurückgeht:



wobei M= Na oder K

Das Chlor verlässt gasförmig den Prozess mit dem Rauchgas und wäre somit als kontraproduktiv und gegen die Bestimmungen der Umweltgesetzgebung des Landes Wien anzusehen, da der Betrieb des Kraftwerkes laufende Kontrolle der Rauchgase hinsichtlich Emissionen unterliegt, sowie die Meldepflicht grenzwertüberschreitender Änderungen in der Rauchgaszusammensetzung vorschreibt. Da jede Veränderung, besonders hinsichtlich ökologisch bedenklicher Stoffe wie Chlor und Schwefel, in der Zusammensetzung des Rauchgases dem Betriebskonsens widerspricht würde ein Weiterbetrieb der neuerlichen Bewilligung durch die Umweltbehörden der Stadt Wien bedürfen. In dieser Zeit würde sehr wahrscheinlich der Betrieb des Kraftwerksblockes unterbrochen sein.

Petterson verweist auf einen Versuch mit Kaolin, Zeolit und elementarem Schwefel mit 80% Holz- und 20% Strohpellets zu verbrennen. KCl konnte in der Flugasche verringert werden, Kalium wurde in KAlSi_3O_8 überführt, im Rauchgas wurde jedoch eine erhöhte Konzentration an SO_2 festgestellt, sodass aus eben den selben Gründen auch der Einsatz von schwefelhaltigen Verbindungen nicht in Frage kommt.

Für die gegenständliche Problematik wirkt sich die Tatsache negativ aus, dass in vielen Untersuchungen lediglich Flugaschen analysiert wurden, bzw. der Einfluss der Additive auf das Verhalten von Flugaschen untersucht wurde.

Ein wesentlicher Aspekt der Diskussion um den Einsatz von Additiven sind die laufenden Betriebskosten. Dies bedarf der exakten Kostenplanung um die Machbarkeit so eines Modelles vor dem Hintergrund der realen Betriebskosten und Aufwände für Instandhaltung und Reparatur bzw. Mehrleistungen nach einem Agglomerationsfall.

⁷⁶ Quelle : Kurzbeleg: B.GATTERNIG, u.a. Ascheproblematik..., (Graz, 10.-12.2.2010) S 14

Aus der Untersuchung von Davidsson K.O [2008] untersuchte den Einsatz von Kaolin und Ammoniumsulfat als Additive sowie Schlacken als Bettmaterial. Es sind folgende Eckdaten zu erkennen:

Kessel: Leistung 12 MW_{th}

Bettmaterial: Schlacke

Additive: Kaolin und Ammoniumsulfat

Abgeschätzte Kosten:

Kaolin.....0,43 €/MWh zur Verhinderung von Agglomerationen

Kaolin.....3,4 €/MWh zur Eliminierung von Ablagerungen im Rauchgaskanal

Sulfat.....0,31 €/MWh.... Zur Minderung des Fouling

Schlacke.....0,71 €/MWhals Bettmaterial

Die Untersuchung spricht von einer Kaolindosierung in das Bettmaterial und einer Eindüsung von Ammoniumsulfat als wirtschaftlichste Lösung für diesen speziellen Fall.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kombination eines geänderten Bettmaterials und der Zudosierung von Additiv(en) erfolgversprechend ist. Das Additiv ist auf den Bettsand und den Brennstoff abzustimmen. Allenfalls ist bei einem Einsatz allfälliger Additive auf Schwefel- oder Chlorbasis mit Emissionen zu rechnen die im Rahmen der Umweltberichterstattung meldepflichtig wären.

E 5.2 Additiv: Kaolin und Flugaschen

Allgemein wird oftmals der Ansatz gewählt, Aluminium-basierte Verbindungen als Additiv einzusetzen da diese Verbindungen wirksam als Alkalien-Fänger tätig werden.

F Laboruntersuchungen der Probenkörper

F.1 TGA und DTA⁷⁷

Aus den unter A.3.2 ("Festgestellte Formenvielfalt der Agglomerate (Proben)") beschriebenen und abgebildeten Probenkörper wurden hinsichtlich eines breiten Spektrums an sichtbaren stofflichen Erscheinungen ausgewählt. Die erste durchgeführte Untersuchung war die Thermogravimetrische Untersuchung durchgeführt an der TU-Wien, Institut für Verfahrenstechnik. Zu diesem Zweck wurden Proben einem Agglomeratenkörper entnommen und zur Analyse aufbereitet. Es wurden folgende Klassifikationen der Aufbereitungen vorgenommen:

- Fresh Sand..... Unbenutzter Frischsand (Referenzsand)
- Solid White..... Probenkörper allgemeine Stelle
- Solid Black..... Blasige Schwarz gefärbte Einschlüsse im Probenkörper
- Used Graysand..... Benutzter Bettsand (Feinasche)
- Used Graysand white Part.. Benutzter Bettsand mit weißen Ausblühungen.

Mit diesen Proben wurde die Thermogravimetrische Untersuchung und sodann die DSC vorgenommen.

Die Ergebnisse der TGA-Untersuchung zeigt folgende Abbildung:

- Im Temperaturbereich bis zu 1.000°C zeigen die Proben "Solid White", "Solid Black" und "used Graysand" keinerlei Masseveränderungen.
- "Fresh Sand" , als Referenz, zeigt einen zwei-stufigen Masseverlust (etwa 2 x 1%) zwischen knapp über 600°C und knapp unter 800°C.
- "used Graysand White Part" zeigt hingegen einen deutlichen zweistufigen Prozess an. Beginnend mit steigender Temperatur verliert die Probe kontinuierlich Masse (etwa 4%), verliert bei ca. 400°C sprunghaft nochmals etwa 4%. Nach einer Phase konstanter Masse (zwischen 400°C und 600°C) verliert die Probe nochmals sprunghaft 6-7% an Masse.

⁷⁷ Durchgeführt: TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften (August 2014)

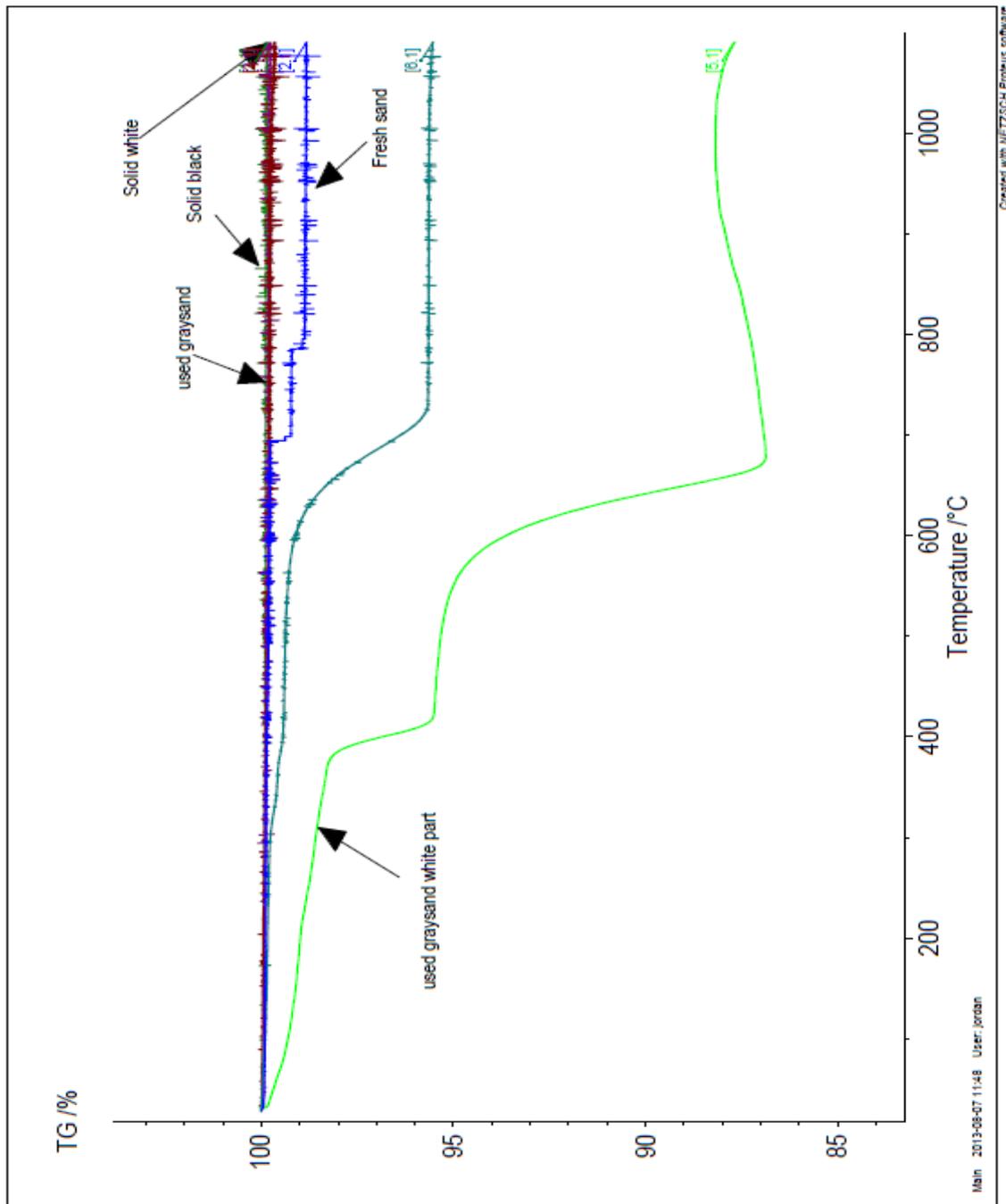


Abb.: 59 TGA Analyse eines Probenkörpers

Die Aussagekraft der TGA-Analyse ist ohne weitere Informationen begrenzt. Daher werden die gleichen Proben einer DTA-Analyse unterzogen.

Mit diesem Verfahren können endotherme als auch exotherme Prozesse beurteilt werden, da Reaktionen und Umwandlungen auf Grund von Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenzmaterial zu sehen ist.

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der DTA-Untersuchung:

Im speziellen Fall sind nur endotherme Signale registriert worden. Diese können verursacht werden durch:

- Phasenumwandlung (z.B. schmelzen)
- Dehydration, verdampfen
- Reduktion, chem, Reaktion
- Zersetzen

Für die Ergebnisbetrachtung ist wiederum der Graph der Kesselasche mit Ausblühungen (used greysand white part) nicht berücksichtigt.

- Man erkennt bei 261,8°C einen Peak bei der Probe "Solid White".
- Ein Peak zeigt sich bei 255°C bei der Probe "Solid Black".
- Bei ca. 564,8°C zeigen die Proben "Fresh Sand" und "Used Graysand" je einen Peak.

Mit den Ergebnissen der Kristallographischen Untersuchung (siehe Abschnitt F.2) können noch am ehesten die Umwandlung von alpha zu beta Cristobalit zugeordnet werden. Die theoretische Umwandlungstemperatur von 270°C wurde aber nicht erreicht. Dies könnte auf den Einfluß von Verschmutzungen des Materials zurück zu führen sein.

In ähnlichen Temperaturbereichen (117°C) findet darüber hinaus die Umwandlung von alpha zu beta Tridymit statt. Diese Quarz Modifikation wurde aber nicht nachgewiesen (siehe F.2).

F.2 Kristallographische Analyse

Die kristallografische Untersuchung wurde an der TU Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik durchgeführt. Das Ziel war die Bestimmung der Bestandteile der Agglomeraten bzw. des Klebstoffes der speziell zu den durchtränkten Sandpartikel geführt hat. Anzumerken ist, dass die adhesive Substanz bislang nicht kristallin in Erscheinung getreten ist. Die kristallografische Untersuchung zeigt somit die kristallinen Bausteine der Agglomeratenkörper.

Die Proben liegen "gewaschen" und "ungewaschen" vor. Bei den gewaschenen Proben wurden eventuell vorhandene Rückstände organischer Brennstoffreste entfernt.

Die Proben wurden klassifiziert in:

- Bettsand original
- Bettsand gewaschen
- Sinter weiß
- Sinter weiß gewaschen
- Sinter Schwarz
- Sinter Schwarz gewaschen

Wobei unter Sinter weiß jene Proben gelten die den Probekörpern aus einer nicht ausgezeichneten Position entnommen wurden.

Sinter Schwarz bezeichnen Proben die vorzugsweise den Bereichen um die eingeschlossenen Kavernen entnommen wurden.

Mit dem Bettsand im Originalzustand sind alle Probemöglichkeiten abgedeckt.

Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt:

Es wird je eine Probe im Originalzustand mit einer Probe in "gewaschenem" Zustand dargestellt, wobei die gewaschene Probe mittels HCl von organischen Resten befreit wurde.

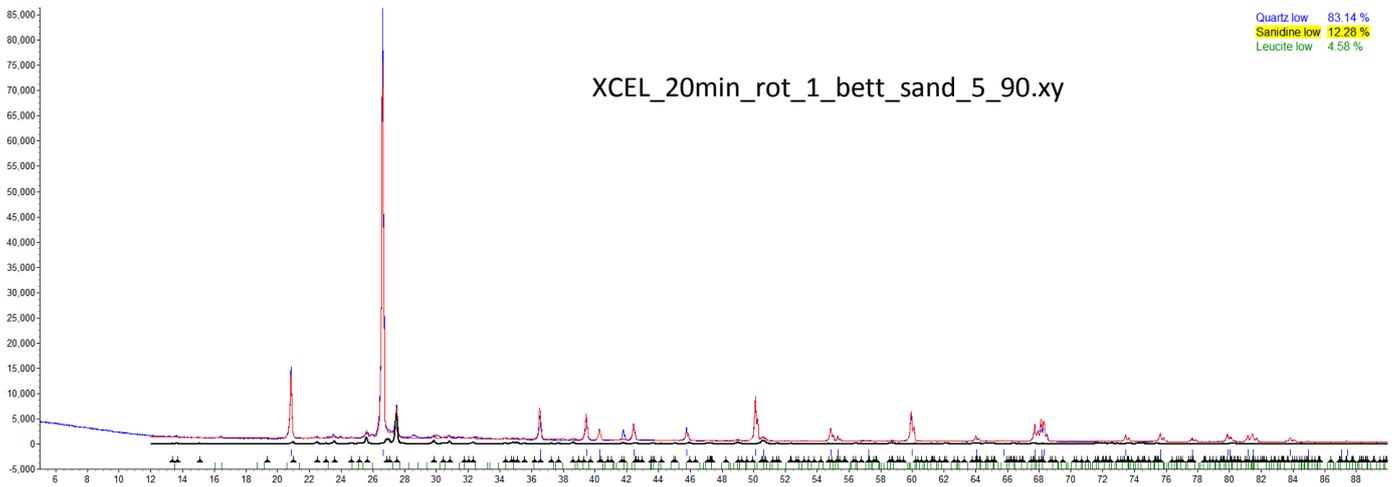


Abb. 61 XCEL Rohdaten der Kristallographischen Untersuchung; Probe: Bettsand original

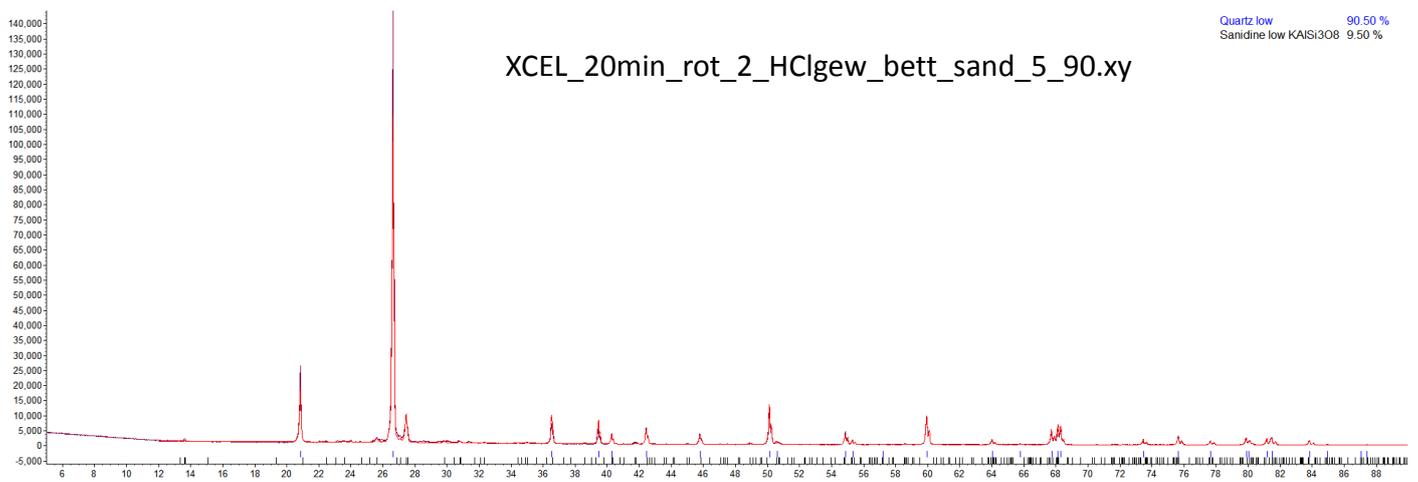


Abb. 61a XCEL Rohdaten der Kristallographischen Untersuchung; Probe: Bettsand original HCl gewaschen

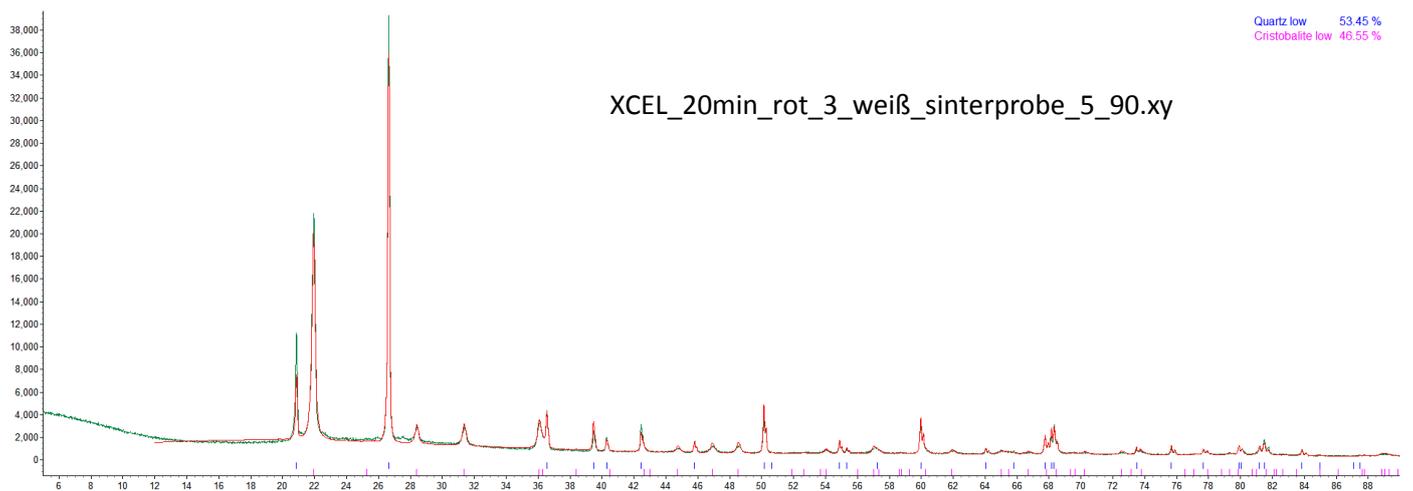
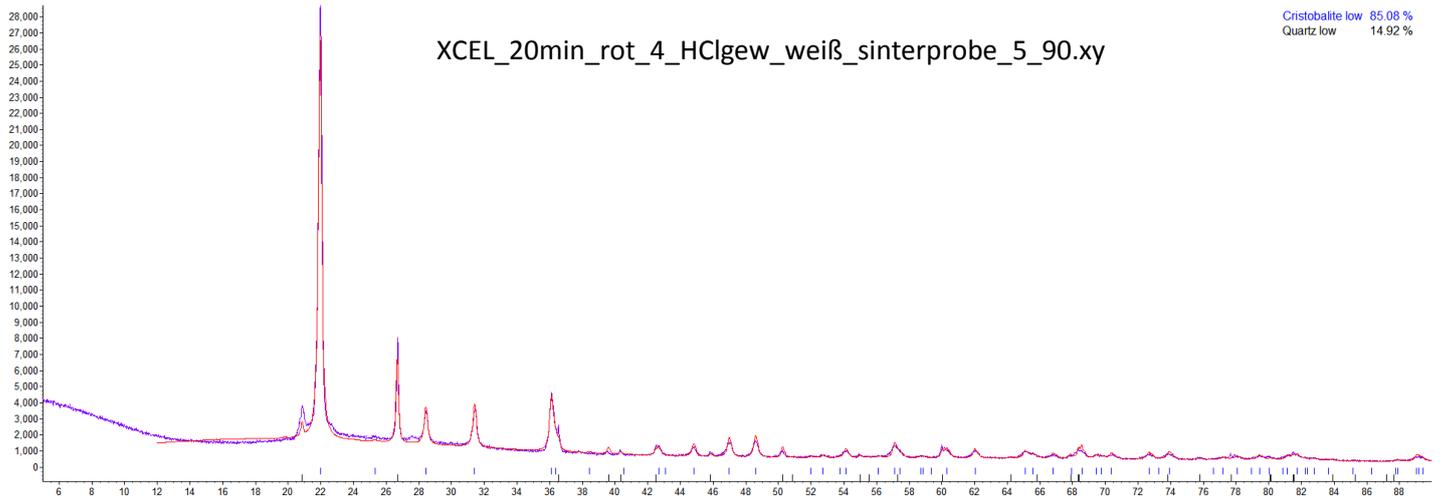


Abb.61b XCEL Rohdaten der Kristallographischen Untersuchung; Probe: Sinterprobe weiß.



61c XCEL Rohdaten der Kristallographischen Untersuchung; Probe: Sinterprobe weiß, HCl gewaschen

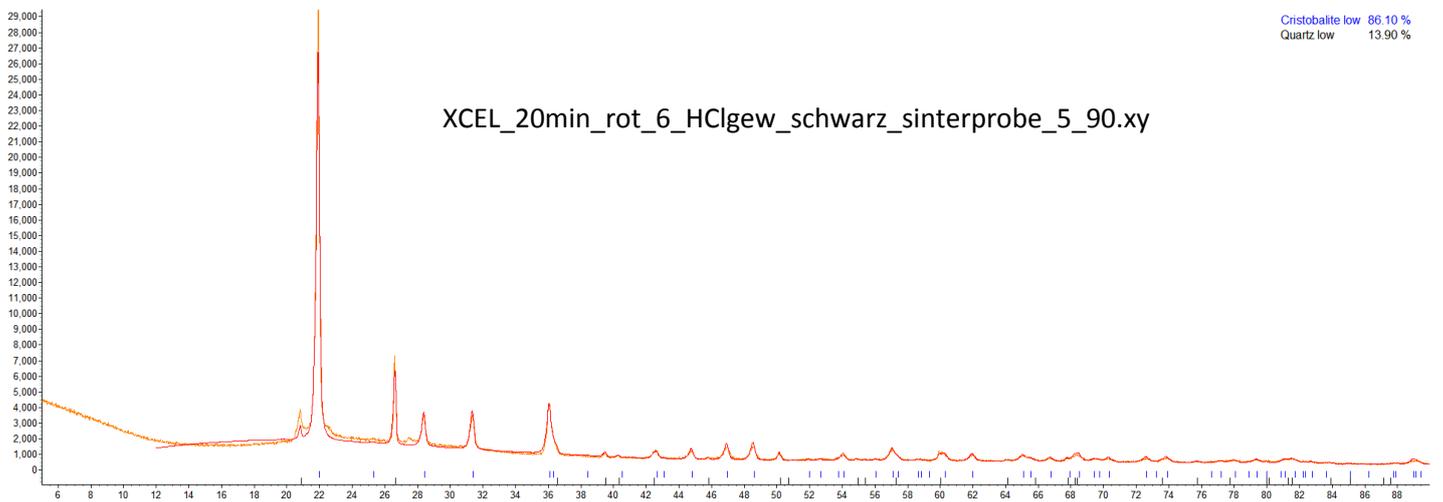
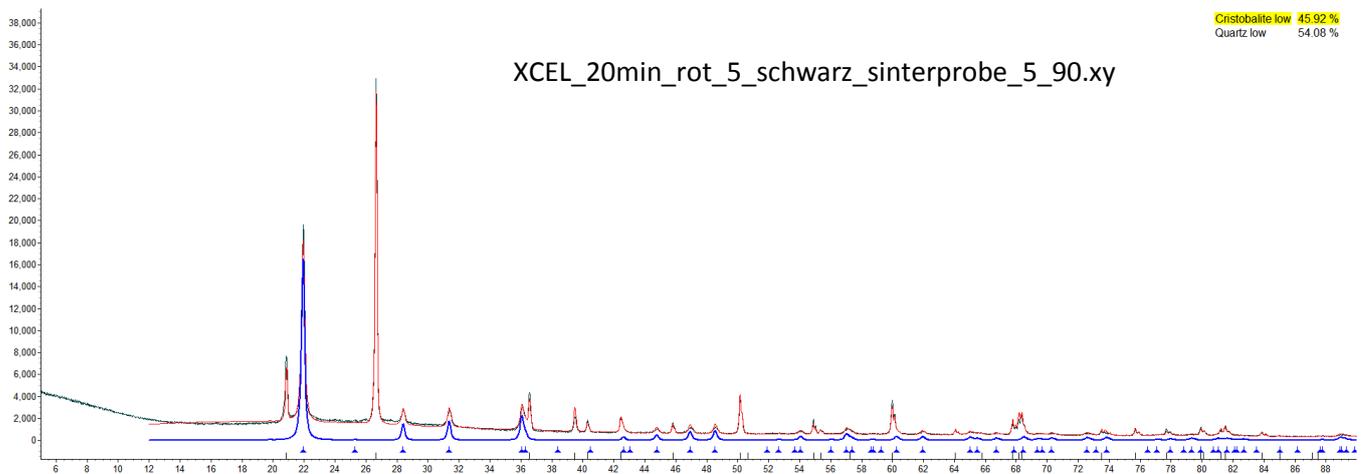


Abb.:61d XCEL Rohdaten der Kristallographischen Untersuchung; Probe: Sinterprobe Schwarz.



61e XCEL Rohdaten der Kristallographischen Untersuchung; Probe: Sinterprobe Schwarz,, HCl gewaschen

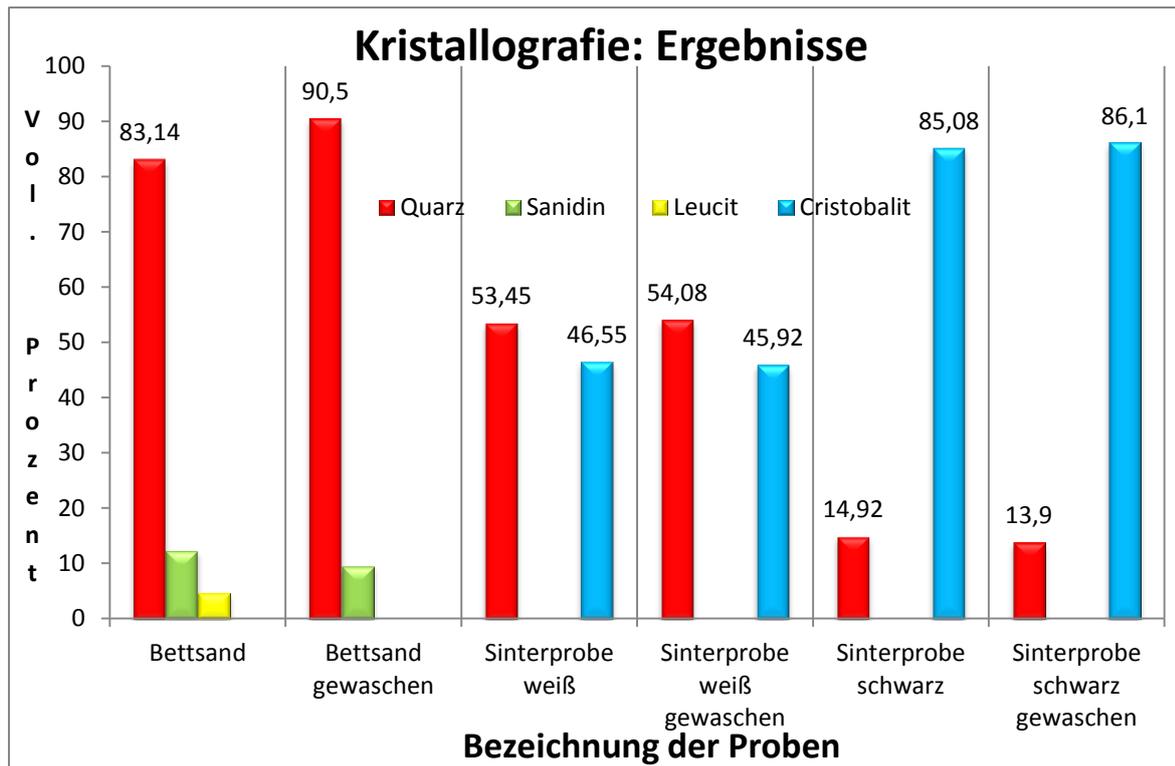


Abb.:61 Kristallografische Untersuchung, Auswertung

Die Ergebnisse zeigen, dass Bettsand, im Originalzustand neben SiO_2 , Sanidin und Leucit nachgewiesen wurde. Sanidin ist ein Gerüstsilikat (Strunz, Mineralsystematik, 8. Auflage) mit der chemischen Zusammensetzung $(\text{K},\text{Na})[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8]$. Es bildet unter anderem mit Mikroklin und Ortoklas die Untergruppe der Alkalifeldspate mit der System-Nr. VIII/J.06 innerhalb der Gruppe der Feldspate in obgenannter Mineralsystematik bildet.

Leucit ist nach Strunz ebenfalls ein Gerüstsilikat mit der chemischen Formel $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Eine wichtige Eigenschaft des Leucit ist seine Kristallstruktur die im Temperaturbereich von über 900°C kubisch ist und "hoch Leucit" benannt wird. Bei Temperaturen zwischen 600°C und 700°C tritt der Wechsel zu "tief Leucit" ein. Es werden aber auch Umwandlungstemperatur von nur 605°C oder 630°C genannt.

Während Sanidin und Leucit nur in der ungebrauchten Sandprobe nachgewiesen wurde, ist in allen anderen Proben gebrauchten Sandes weder Sanidin noch Leucit enthalten. Es findet jedoch eine markante Massenverschiebung von Quarz zu Cristobalit auf. Die Ergebnisse zeigen einen überwiegenden Anteil an Cristobalit in den Sinterproben schwarz und weiß. Der restliche Anteil der Proben ist als Quarz angegeben

Daher ist die Frage zu klären ob Cristobalit in den erforderlichen Mengen im Kessel entstehen kann:

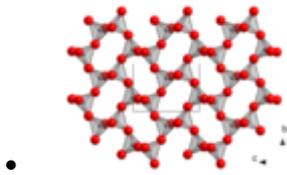
F.2.1 Cristobalit

In den mineralogischen Datensammlungen wird Cristobalit als Hochtemperaturmodifikation des Quarz beschrieben. Folgend eine Stelle des Mineralienatlas als Auszug zitiert wobei die für meine Betrachtungen relevante Stellen kursiv markiert sind:

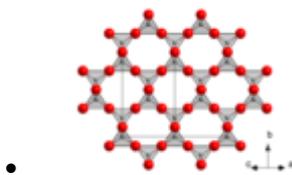
Auszugsweises Zitat:⁷⁸

Kristallstruktur

Cristobalit bildet sich bei Temperaturen oberhalb von 1470 °C und liegt bei Standardbedingungen als metastabiler α -Cristobalit vor. Die Tieftemperaturform α -Cristobalit (Tiefcristobalit) wandelt sich bei Temperaturen von ca. 240–275 °C (abhängig von der Reinheit) in die Hochtemperaturform β -Cristobalit (Hochcristobalit) um. Die höhere Symmetrie des β -Cristobalit kommt dabei durch eine gekoppelte Drehschwingung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zustande, wodurch sich der Bindungswinkel der Si-O-Si-Bindungen von 147° im tetragonalen α -Cristobalit in 180° ändert. Streng genommen ist die höhere Symmetrie nur eine Momentaufnahme der fortdauernden Schwingungen der Tetraeder, die gemittelt die kubische Symmetrie ergibt. Unterhalb von ca. 240 °C frieren die Schwingungen ein und die niedrigere tetragonale Symmetrie ist beobachtbar.

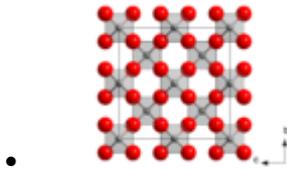


Kristallstruktur des tetragonalen α -Cristobalits mit Blick entlang der a-Achse



Kristallstruktur des kubischen β -Cristobalits. Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind verglichen mit α -Cristobalit anders zueinander verdreht, wodurch die höhere Symmetrie entsteht.

⁷⁸ Stefan SCHORN, u.a.; Mineralienatlas, online unter
<<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Cristobalit>>



Idealisierte Elementarzelle des β -Cristobalits. Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder führen in Wirklichkeit fortdauernde Schwingungen aus.

Synthetische Herstellung

Cristobalit wird technisch aus reinem Quarzsand bei hohen Temperaturen hergestellt.

Zitat Ende.

Die Bedeutung obiger Aussagen für die vorliegende Problematik bedeutet, dass einerseits die Bildungstemperatur von Cristobalit zunächst weit oberhalb der Betriebstemperaturbereiche eines Kessel liegt.

Der Blick auf das Zustandsdiagramm des "Siliziumoxyd"⁷⁹ zeigt zudem auf, dass Quarz über weite Temperaturbereiche mit weiteren Zustandsänderungen reagiert. Zudem kommen über weite Strecken auch mehrere Formen der Quarz – Modifikationen vor (z.B. Hoch-Tief Cristobalit, Alfa – Beta Tridymit). Folgende Abbildung zeigt die Umwandlungspunkte des Quarz und seiner Modifikationen im Temperaturbereich von etwa 110°C bis etwa 1750°C :

⁷⁹ Hollemann Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter Verlag

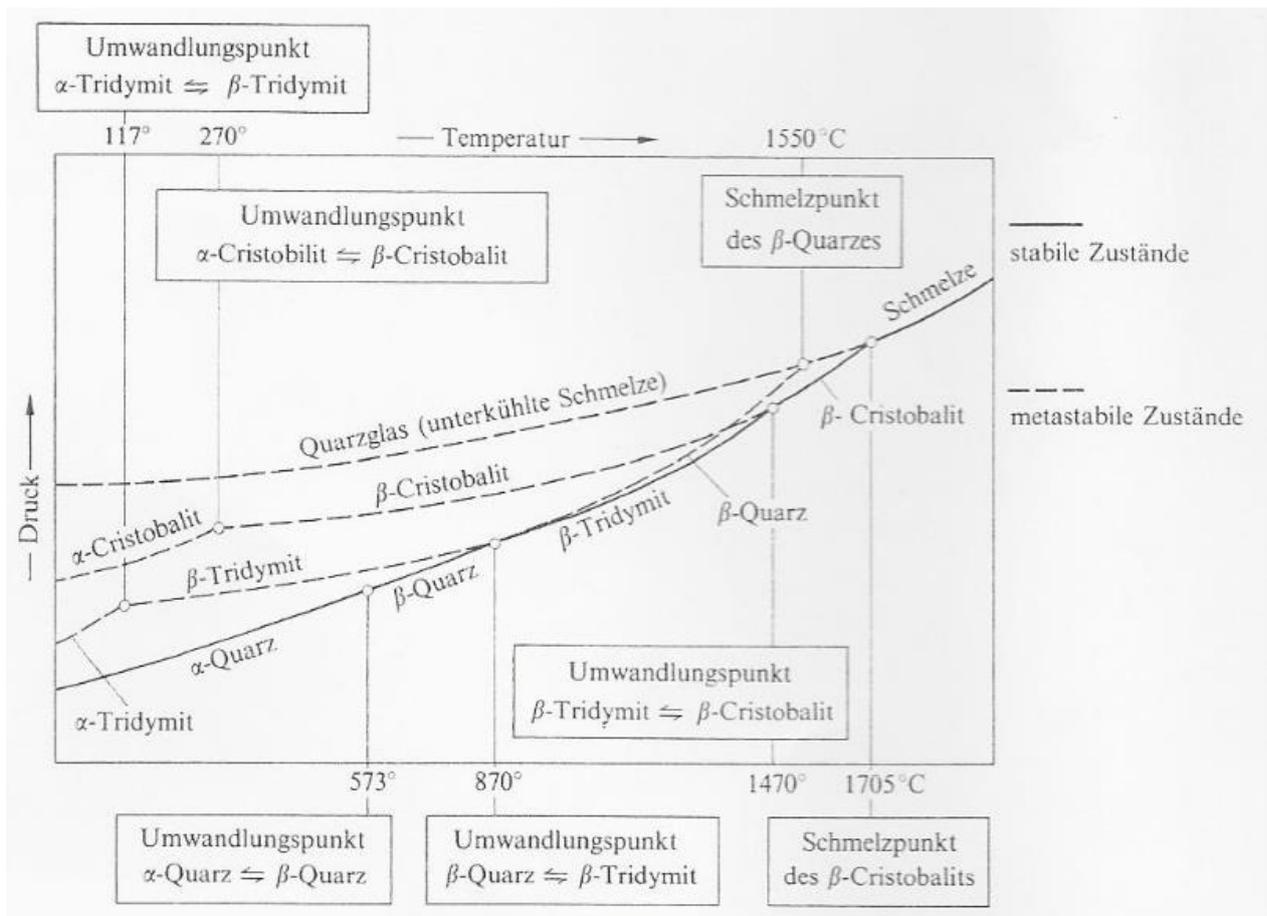


Abb.: 62 Modifikationen und Umwandlungspunkte (Temperaturen) des Quarz

Die thermodynamisch stabilen Modifikationen sind:

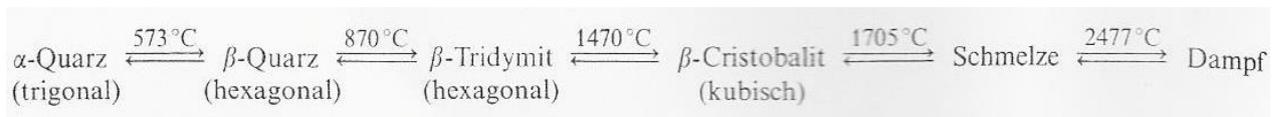


Abb.: 62a Stabile Modifikationen des Quarz mit den Modifikationstemperaturen.

Die metastabilen SiO₂-Formen sind:

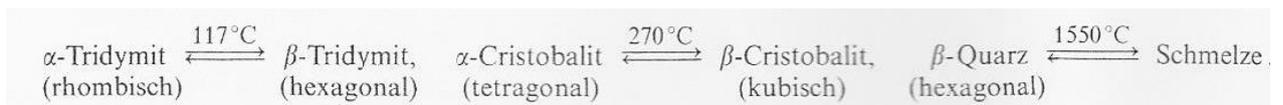


Abb.: 62b Metastabile Modifikationen des Quarz mit den Modifikationstemperaturen.

Für die Problematik des Kessel stehen zwei Umwandlungsprozesse von des Cristobalit im Vordergrund: Zunächst tritt eine Modifikation des SiO_2 ein das als Ergebnis β – Cristobalit erzeugt. Da, wie in der Literatur angegeben ist das erforderliche Temperaturniveau bei ca. 1470 °C liegt und im Kessel nicht erreicht werden kann liegt der Schluß nahe, dass die Transformation entweder zufolge einer Feststofftransformation erreicht wird oder durch die Anwesenheit der unerwünschten Begleitstoffe des Brennstoff begünstigt wird. Für die Bildung des α -Cristobalit ist jedoch die Abkühlung der Schmelze auf 250°C erforderlich. Auch diese Temperatur wurde zwar als Erfordernis zur Bildung amorpher Schmelzprodukte postuliert, ist aber noch nicht meßtechnisch nachgewiesen worden. Diese niederen Temperaturen werden nur im Anfahren des Kessel durchlaufen sowie im Abfahren.

Da α -Cristobalit nur in den kurzen Spannen des Abfahrens des Kessel entstehen kann, so tiefe Temperaturen jedoch im Kessel bei normalen Betriebszuständen nicht erreichbar sind, scheinen kühlere Temperaturstrahlen tatsächlich zu existieren. Sie lassen die amorphen Schmelzen rasch auf nahe Verfestigungstemperatur abkühlen können, treten aber räumlich (zeitlich?)sehr begrenzt auf da die Bildung der Agglomeratenkörper sonst zum Erliegen käme.

Die DTA – Untersuchung liefert auch je ein Signal bei 255 °C und 261,8°C welches nun auf die Umwandlungsreaktion von β zu α Formen des Cristobalit hinweisen würde.

Die kristallografische Untersuchung zeigt, dass zwischen der “Solid White” Probe und der “Solid Black” Probe ein Signifikanter Anstieg des nachgewiesenen Cristobalitgehaltes existiert.

Der Nachweis des Umwandlungspunktes ist nun zwar nicht erfolgt, werden etwas größere Spielräume wie auf S 147 (hoch-tief Leucite) erwähnt bedacht könnte der Nachweis doch erbacht sein.

Der Unterschied beträgt 32,02%. Diese Massenzunahme ist weiters erklärbar durch:

F 2.2. Systemeigene Quelle von Cristobalit

In Abschnitt 4.3.4 wurde die Zusammensetzung von Schamott erwähnt:

„Handelsüblicher Schamott weist folgende mineralischen Strukturen auf:

- Mullit 25–50 %
- Glas 25–50 %
- Quarz bzw. Cristobalit bis 30 %“

Da in der FF-Auskleidung Cristobalit-Quarz zu etwa 30 % enthalten sind ist eine mögliche Cristobalitquelle unter anderem in der Schamottierung der Brennkammer zu suchen. Der Eintrag des Cristobalit in den Bettsand erfolgt durch die abrasive Wirkung des Bettsandes bei seiner natürlichen Umwälzbewegung im Kesselinneren. Die Sandbewegungen zurück ins Sandbett erfolgen an den Außenflächen des Kessel. Der rückgeführte Bettsand wirkt sehr stark abrasiv auf alle Gegenstände

die in den Kessel hineinragen (z.B. Temperaturfühler, Druckgeber ect.). Somit natürlich auch auf die Ausmauerung, bei der Schäden durch Abnutzung ja durchaus bekannt sind. Standzeiten einiger hineinragender Meßmittel betrug lediglich wenige Wochen bis zu deren vollständiger Abnutzung.

Diese Mengen von abgetragenen Cristobalit mischen sich unter den Bettsand und sind somit nachweisbar. Die Entstehung muss somit nicht nur im Kessel durch den Verbrennungsprozess entstehen, sondern kann auch rein mechanisch begründet sein.

F.3 EDX-Untersuchung (Energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX-Detektor) und Materialbestimmungen.⁸⁰

Am Institut für Litosphärenforschung der Universität Wien im EDX Labor, wurde ein Agglomeratenkörper (siehe Abb. 23) zunächst zur Erstellung einer Dünnschliffprobe vorbereitet und eine Dünnschliffprobe angefertigt. Diese Probe bei der die wesentlichen Bereiche ("weißer Sandanteil" und "schwarzer Anteil" aus dem Bereich der Kavernenbildung) enthalten sind wurde nun untersucht. Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

Die REM Bilder wurden mit einem „Quanta 3D FEG“ Gerät der Fa. FEI aufgenommen. Das Gerät ist mit einer Feldemissions-Elektronenquelle (Schottky-Emitter) ausgestattet.

Die verwendeten Detektoren:

- Sekundärelektronendetektor (SED): Everhart-Thornley Detektor
- Rückstreuielektronendetektor (BSED): Solid-State Detektor (Halbleiterdiode)
- Energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX-Detektor): Apollo XV Silicon Drift Detektor der Fa. Ametek-EDAX; EDX-Aufnahmesoftware: TEAM v3.4.1.

An Hand einer Übersichtsabbildung (Durchlichtmikroskopische Aufnahme) wurden Domänen definiert die zur Kartografierung der Probe diente und jene Probenabschnitte festlegte die näher begutachtet werden sollten:

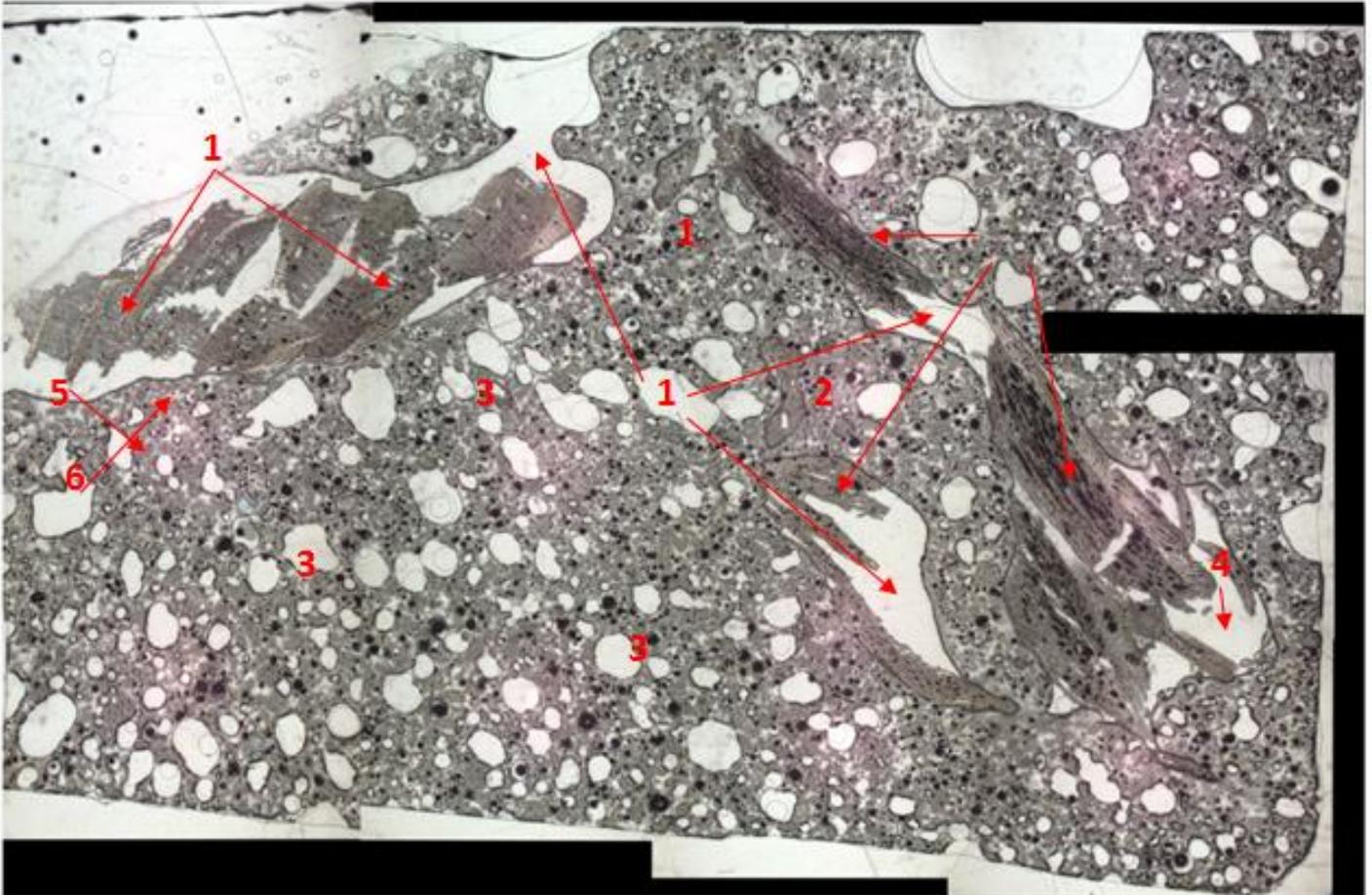
Auf der Abbildung sind direkt zu erkennen:

- (1) Unverbranntes, Holzzellen.
- (2) Das Holz umgebende schlierig-blasige Strukturen.
- (3) Poren und Kavernen ohne eingelagertes Material.
- (4) Schlieren aus dem Holz austretend.

⁸⁰ Durchgeführt : UNIV.Wien, Institut für Litosphärenforschung, Betreuer Dr. G. HABLER, (Wien, September 2014)

(5) (Sand)körnerund/ oder Cristobalitkristalle

(6) amorphe Matrix mit eingebetteten Körnern.



(1) Abb.63 Durchlichtmikroskopisches Bild der Dünnschliffprobe mit: 1... Unverbranntes, Holzzellen; 2... Das Holz umgebende schlierig-blasige Strukturen; 3... Poren und Kavernen ohne eingelagertes Material; 4... Schlieren aus dem Holz austretend; 5... (Sand)körnerund/ oder Cristobalitkristalle; 6... amorphe Matrix mit eingebetteten Körnern.

Die Übersicht zeigt zunächst eine blasige, schwammähnliche Struktur die von Hohlräumen verschiedener Größe durchsetzt ist. Die generelle Darstellung zeigt keine Details der Kavernengrenzschichten. Die Präparation der Probe hinterläßt zudem Harzreste von der Erstellung der Dünnschichtprobe die viele der Hohlräume auffüllten, und zudem Bleireste die vom Polierprozess stammen und im Bild als stark reflektierend hervortreten. Daher ist bei der Bildinterpretation sorgfältig und mit Bedacht vorzugehen.

Die einzelnen Körner sind in einer amorphen Masse (=Matrix) eingelagert. In der niedrigen Vergrößerung der Übersichtsdarstellung erscheinen die Randstrukturen der als Sand/Cristobalitkörner identifizierten Abschnitte als untersuchenswert. Darüber hinaus treten Schlieren in der amorphen Füllmasse vom Holz kommend und auch zwischen den Körnern auf. Unterschiede der Helligkeit innerhalb der Struktur eines einzelnen Kornes lassen Phasenveränderungen bzw. Materialveränderungen vermuten.

Aufgrund der Größe, der schwarzen Färbung und bei etwas höherer Vergrößerung gut sichtbaren Zellwänden sind Holzreste als Unverbranntes eindeutig zu identifizieren. In ebenfalls größerer Vergrößerung ist der Austritt von schlierenbildender Substanz aus den Holzresten in die Füllmasse zu sehen, wobei optische Täuschung über den Austrittsort nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann.

Poren und Kavernen bilden die schwammige Struktur des Probenkörpers. Poren sind zumeist sphärische großteils im Querschnitt runde Aussparungen die mit einer klaren Substanz mehr oder weniger gefüllt erscheinen. Die Größe der Poren variiert von etwa 3 mm bis unter 1 mm Durchmesser. Die Kavernen hingegen haben einen unregelmäßigen Querschnitt, sind von 12 x 9 mm bis etwa 24,5 x 9,7 mm groß, können noch Holzreste beinhalten und zeichnen sich durch eine dunkle Färbung der Wände aus.

F.3.1 Untersuchung einzelner Körner und der Matrix

In Abbildung 62 ist ein Korn eingebettet in der Matrix zu sehen. Um das Korn herum sind weitere Körner zu sehen, desweiteren kreisrunde aber auch relative unregelmäßige aber abgerundete Einsenkungen zu sehen. Diese sind zufolge der Probenerstellung entweder mit Harz verschmiert (weisse Erscheinung) oder durch Reste des Polierblei kontaminiert und erscheinen schwarz.

Das Korn zeigt zunächst eine glatte, scharf umrissene Kontur. An der oberen Begrenzung, sowie an der unteren Seite sind Unregelmäßigkeiten an der Teilchenbegrenzung festzustellen. Das Teilchen zeigt unten rechts eine große Spalte (ca. 1µm breit und etwa 10µm lang), an der anderen Seite ein deutlich kleinerer Spalt. Andere Körner zeigen ebenfalls deutliche Spalte.

Die Sandpartikel bestehen aus drei unterschiedlichen, konzentrisch angeordneten Zonen, die durch ihre Mikrostrukturen unterschieden werden kann, Rissmuster und z-Kontrast in BSE Bilder: 1) Einzelkristallkern, 2) breite Randzone mit charakteristischen Fisch-Skala Rissmuster, und 3) eine hochgezähnt, sehr dünnen äußersten Randzone in unmittelbaren Kontakt mit der amorphen Matrix.

Der Kern relativ großer Sandpartikel wird durch einen Einkristall mit reiner SiO₂ Zusammensetzung gebildet. Nur in wenigen Körnern wird ein kleinerer Al₂O₃-Gehalt beobachtet. SE- und BSE Bilder der Kernzone zeigen zahlreiche teilgefüllte Mikrorisse mit auch geraden Segmenten der Risspuren:

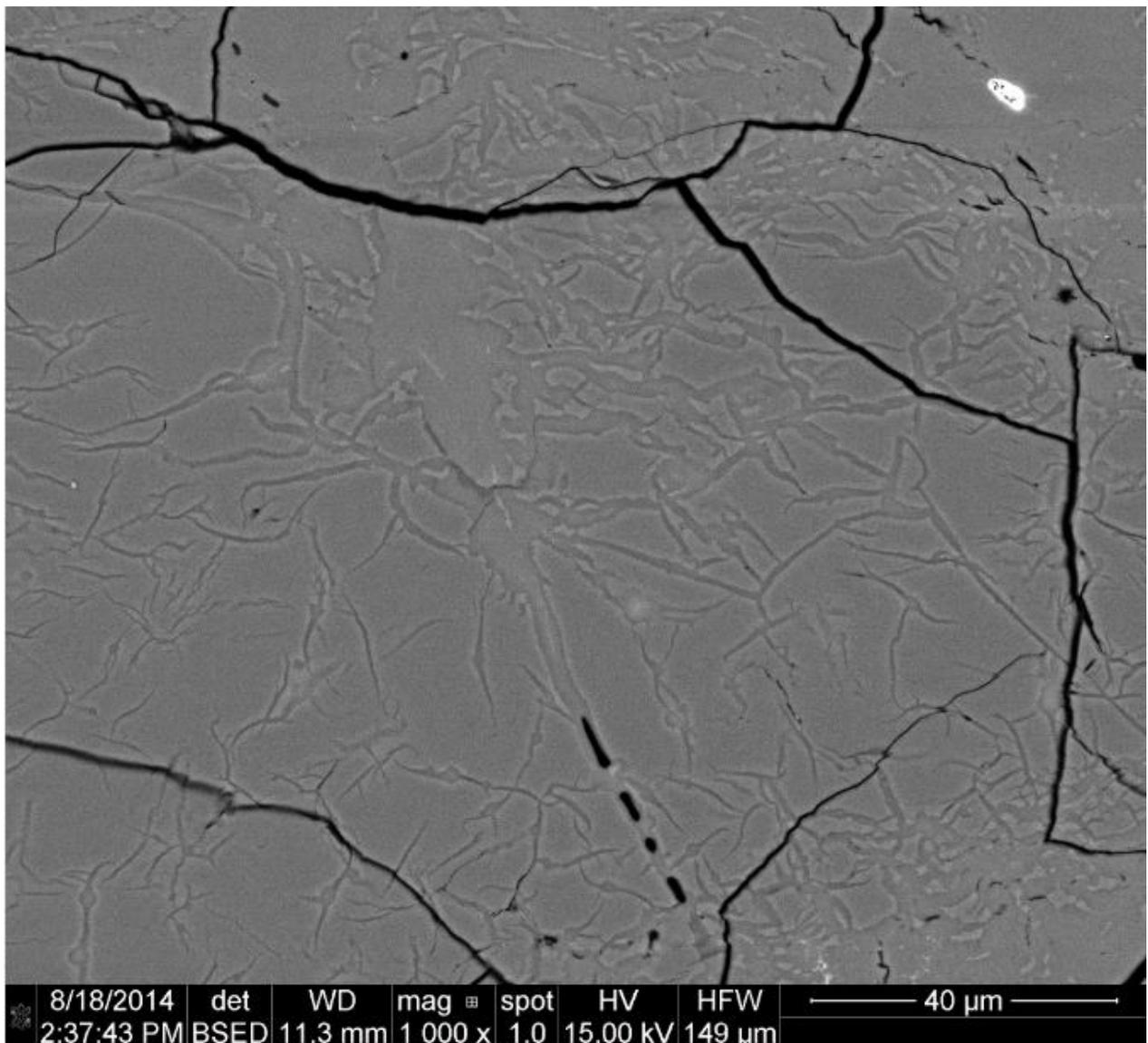


Abb.:64: PES01_12A_BSE_core_002.tif, Ausschnitt aus einer Kernzone eines Partikel, Mikrorisse ungeordnet und (teil-)verfüllt. Auch gerade Rißsegmente sichtbar. Aufnahme mittels BSE Detektor.

Im Allgemeinen zeigen aber die Risspuren keine Vorzugsorientierung. Nur in der Nähe des Randes der Kernzone mit der Zone 2 in der die Rissdichte zunimmt, sind die Spuren vorzugsweise konzentrisch zur Kernzonengrenze angelegt.

Die Literatur beschreibt dazu die Art und Weise wie Quarz springt oder reisst:

In <http://de.wikipedia.org/wiki/Quarz> ist beschrieben: *“Quarz besitzt keine Spaltbarkeit, bricht muschelig wie Glas und zeigt auf den Bruchflächen einen fettigen Glanz”* und *“Bruchflächen muschelig*

und spröde".⁸¹ Da "muschelrig" eher eine Beschreibung einer 3-dimensionalen Form ist, die Risse aber 2-dimensional abgebildet sind, wird von der generellen Bruchrichtung ausgegangen. Im Folgenden erscheint die Bezeichnung "schuppig" passender als "muschelrig". Die Risse folgen sichtlich keiner Spaltfläche und erstrecken sich auch nicht geradlinig entlang eines Kristallgitters.

F.3.1.1 Bedingungen die zum Springen und Reißen von Siliziumreinkristallen führen.⁸²

Die folgend beschriebenen Bedingungen betreffen Reinkristalle von Silizium. Da es sich im konkreten aber um überwiegend SiO₂ (bzw. Verbindungen oder Modifikationen von Si) handelt dient der Absatz lediglich dazu, sich ein Bild machen zu können was zum Zerspringen oder Reißen von Kristallen im Allgemeinen (z.B. Si) führen kann.

Lt. Mineralienatlas zerspringen, zerfallen oder zerreißen Mineralkristalle dann wenn:

- Das Mineral an sich Risse aufweist (Zugspannungen, Dehnungen).
- Mechanische Ursachen und Auslöser.
- Genetische Ursachen (Fehler aus der Zeit der Genese des Minerals).
- Chemische Ursachen (einwandern div. Substanzen).
- Thermische Ursachen (Durch die Änderung der Bildungstemperatur, Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit, durch Dehydratisierung der Oberflächenschichten bzw. durch Dehydratisierung wasserreicher Gele schrumpft die Masse und es entstehen Austrocknungsrisse in Form feiner Netze)
- **Thermodynamisch bedingter Stress (Volumenzuwachs/Verlust bei Phasenumwandlungen).**

Die Sandprobe entstammt dem Kesselbetrieb. Der Sand unterlag somit:

- mechanischem Stress durch das ständige Zusammenprallen der Sandpartikel untereinander.
- Es treten chemische Einflüsse auf durch Alkalienbelastung und Störstoffe (Al₂O₃)
- Und systembedingt kommt mehrfach thermischer Stress hinzu durch das postulierte Aufheizen und Abkühlen in Hot-Spots und Cold-Spots im Kesselinneren.
- **Volumenänderungen durch tatsächlich stattfindende Silizium zu beta Cristobalit Umwandlung und weiter zu alpha Cristobalit Modifikation.**

⁸¹ Online unter : <<http://de.wikipedia.org/wiki/Quarz>>

⁸² Stefan SCHORN, u.a.; Mineralienatlas, online unter <<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Quarz>>

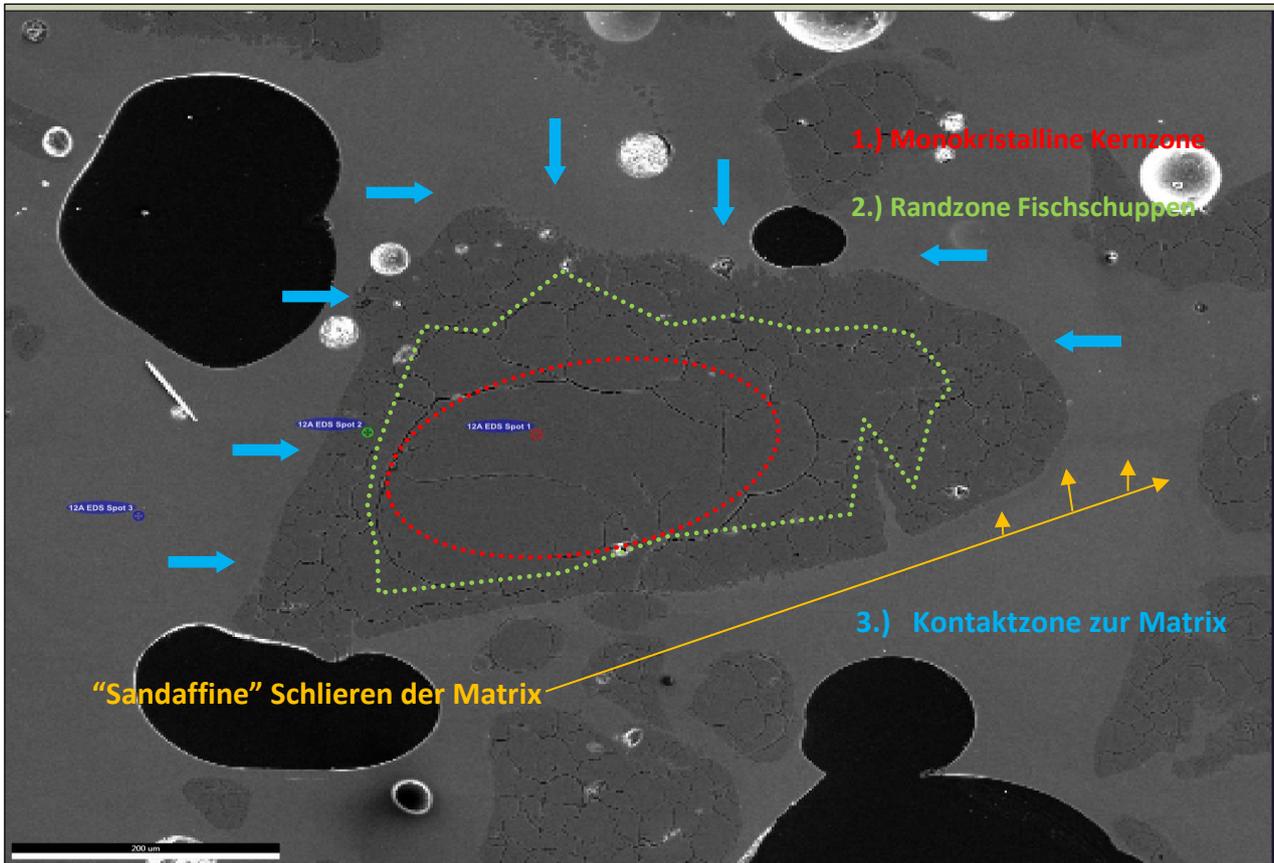


Abb 64. EDX Bild eines Sandkorns eingebettet in Matrix, mit den 3 Randzonen, Schlierenbildung in der Matrix.

Das Füllmaterial der Risse hat einen etwas niedrigeren z-Kontrast (geringere BSE Signalintensität) als die Kernzone 1 und scheint ähnlich wie bei die BSE Intensität der Zone 2. Die Rissfüllung der Zone 1 besteht aus SiO_2 und untergeordneten Al_2O_3 , also identisch mit dem Einkristall-Kern . Abgesehen von den gefüllten Mikrorisse werden nur wenige offene Risse mit unregelmäßigen Geometrie entdeckt, die den Kern der Sandpartikel durchziehen. Der Sand der Kornrandzone 2 ist mehrere hundert Mikrometer dick und gekennzeichnet durch ein Fischschuppenmuster offener Risse. Die Fragmentgrößen die in Richtung des Partikelrand (Bild 10) zeigen sind von kleiner werdenden Abmessungen. Zone 2 ist von reiner SiO_2 Zusammensetzung, ähnlich dem Kern, aber erscheint etwas dunkler als die Kerndomäne in den BSE-Bildern. Angesichts ähnlicher Elementzusammensetzung als Zone 1 ist vermutlich aufgrund der geringeren Materialdichte in Zone 2. Die Fischschuppig offenen Rissmuster sind charakteristisch für Cristobalit, das aus beta zu alpha-Cristobalit umgewandelt wurde.

Im Folgenden die zugehörige EDX Analysen von Spot 1,2 und 3 aus Abb. 64:

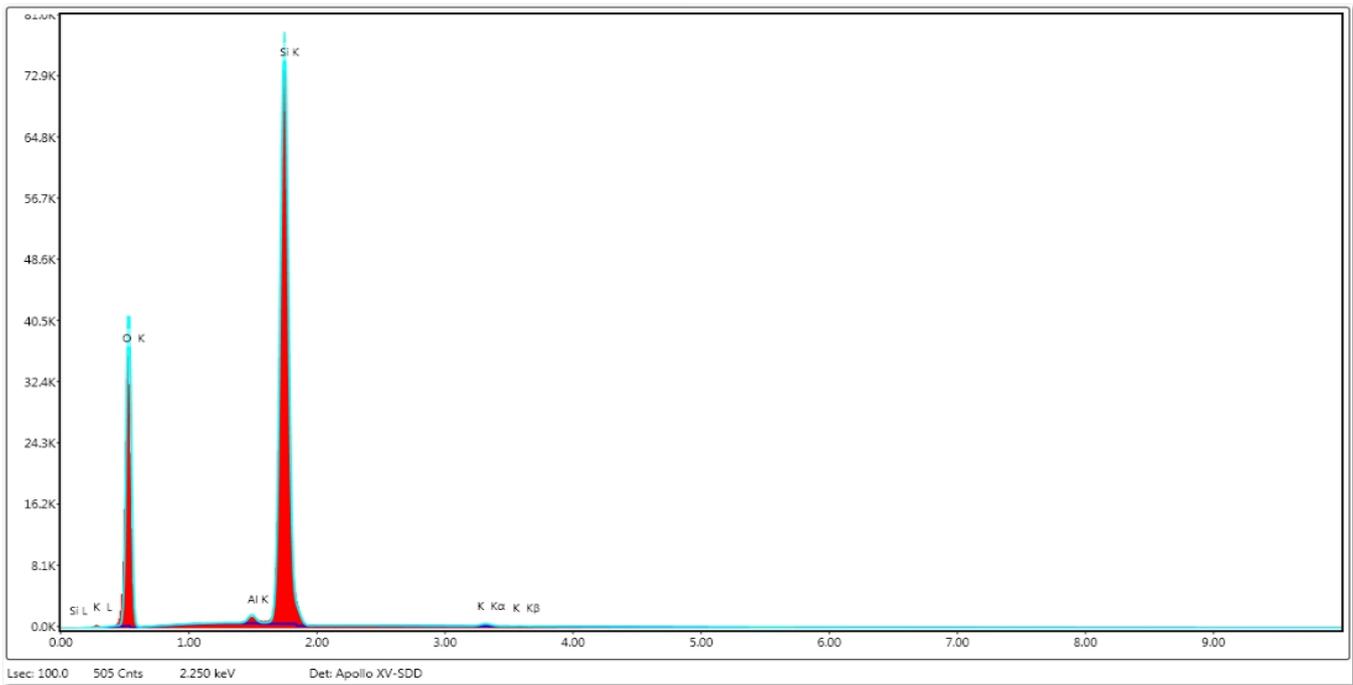


Abb. 64a Meßergebnis Spot 1 aus Abb. 64

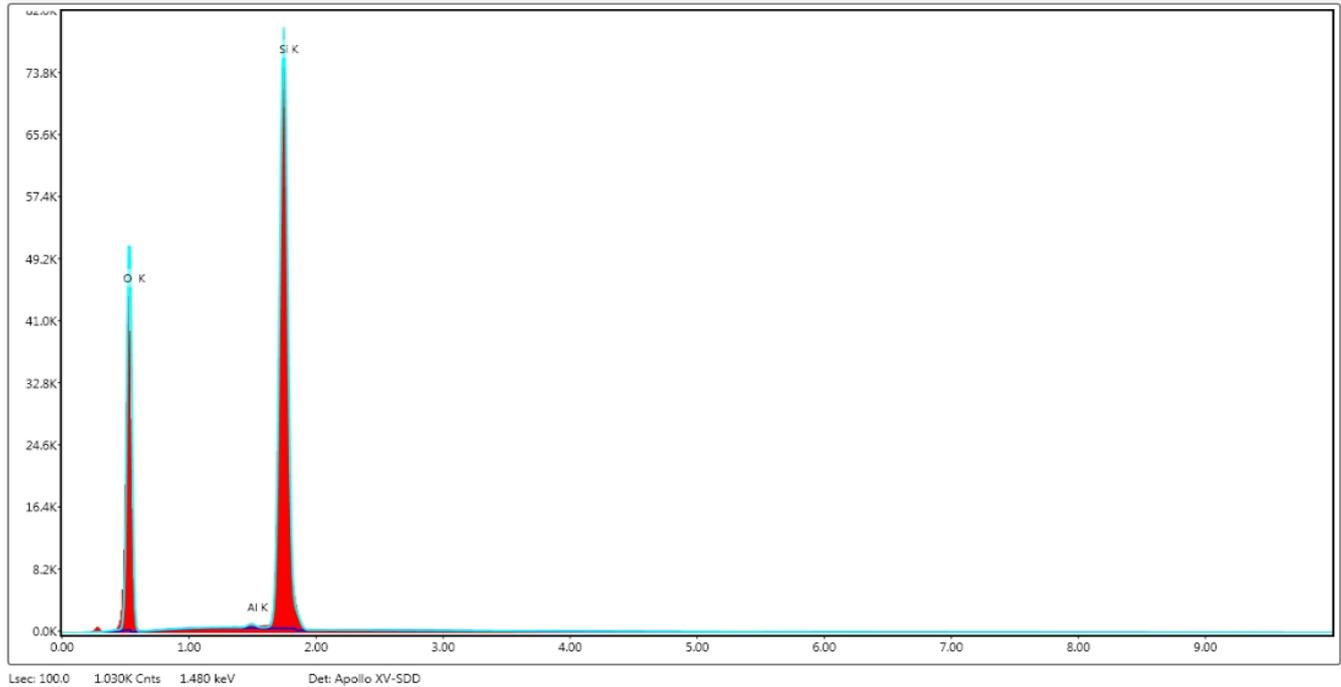


Abb. 64b Meßergebnis Spot 2 aus Abb. 64

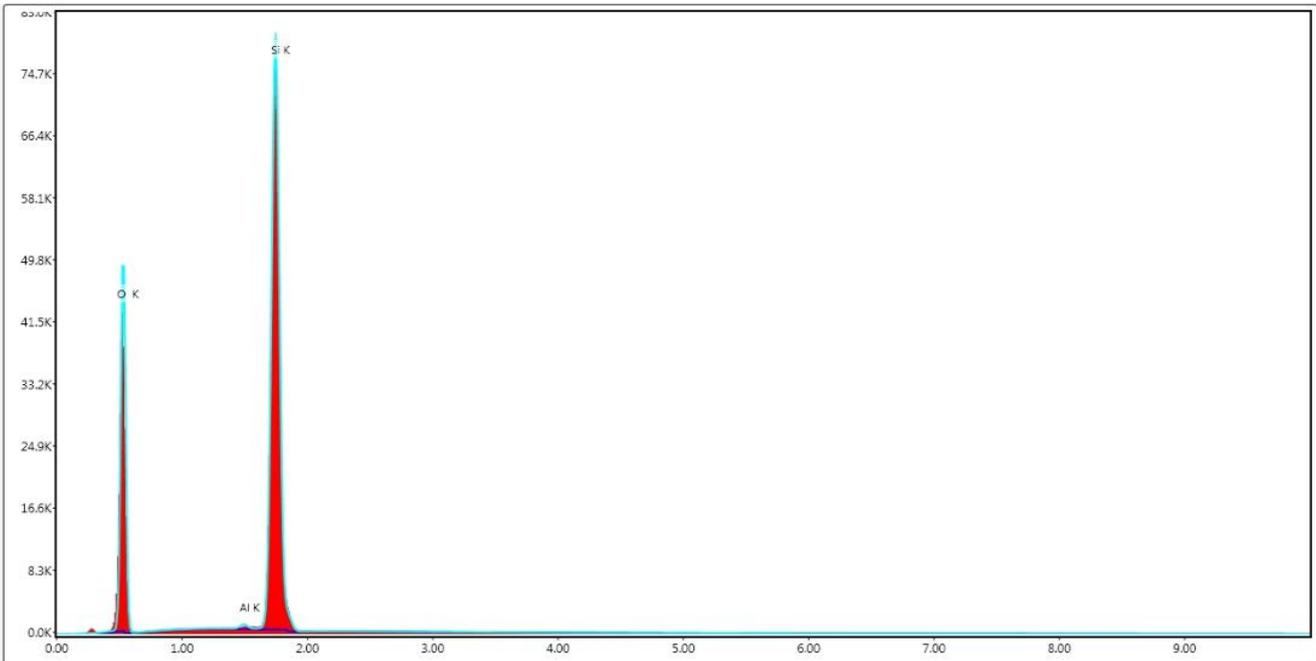


Abb. 64c Meßergebnis Spot 3

Zur Klärung der Rissbildung verbleiben somit nur noch Volumensveränderungen zufolge der genannten Phasenumwandlungen von Silizium in Cristobalit. Dieser Phasenübergang erfolgt beim Abkühlen bei etwa 200 ° C und ist mit einer ca. 5% Volumenabnahme verbunden (Damby et al, 2014, J Angewandte Kristallographie). Einige sehr feinkörnige Reste des Kernmaterials findet sich innerhalb der Zone 2, was darauf hinweist, dass der Quarz-Einkristall zufolge einer Festkörpermineral Reaktion zu Cristobalit umgewandelt wurde.

Der äußerste Rand der Sandpartikel, der in Kontakt mit der amorphen Matrix tritt, besteht aus Aggregaten sehr feinen Körnern mit Cristobalit Form die in länglicher Form senkrecht zu der Sandkorngrenze ausgerichtet sind. Die Grenze zwischen Sandkorn Zonen 2 und 3 wird durch das Auftreten von Mikrometer-Größe markiert. Die Kugelmatrixeinschlüsse befinden sich innerhalb des Cristobalit in der Nähe des Sandkornrandes (helle Punkte in den Abbildungen 65 bis 65d). Diese Matrixeinschlüsse verbinden Kanäle von außen kommend mit der Zone 3.

In der Peripherie des Sandkornes finden sich feinkörnige Einkristalle mit gut ausgebildeten Kristallflächen als Kornaggregate innerhalb der Matrix. Sie haben teilweise kreuzförmige oder rautenförmige Querschnitte mit präzisen Kornspitzen (Abbildung 65ff), und sie sind von amorphem Matrixmaterial umgeben.

Die folgenden Abbildungen belegen obgenannte Phänomene:

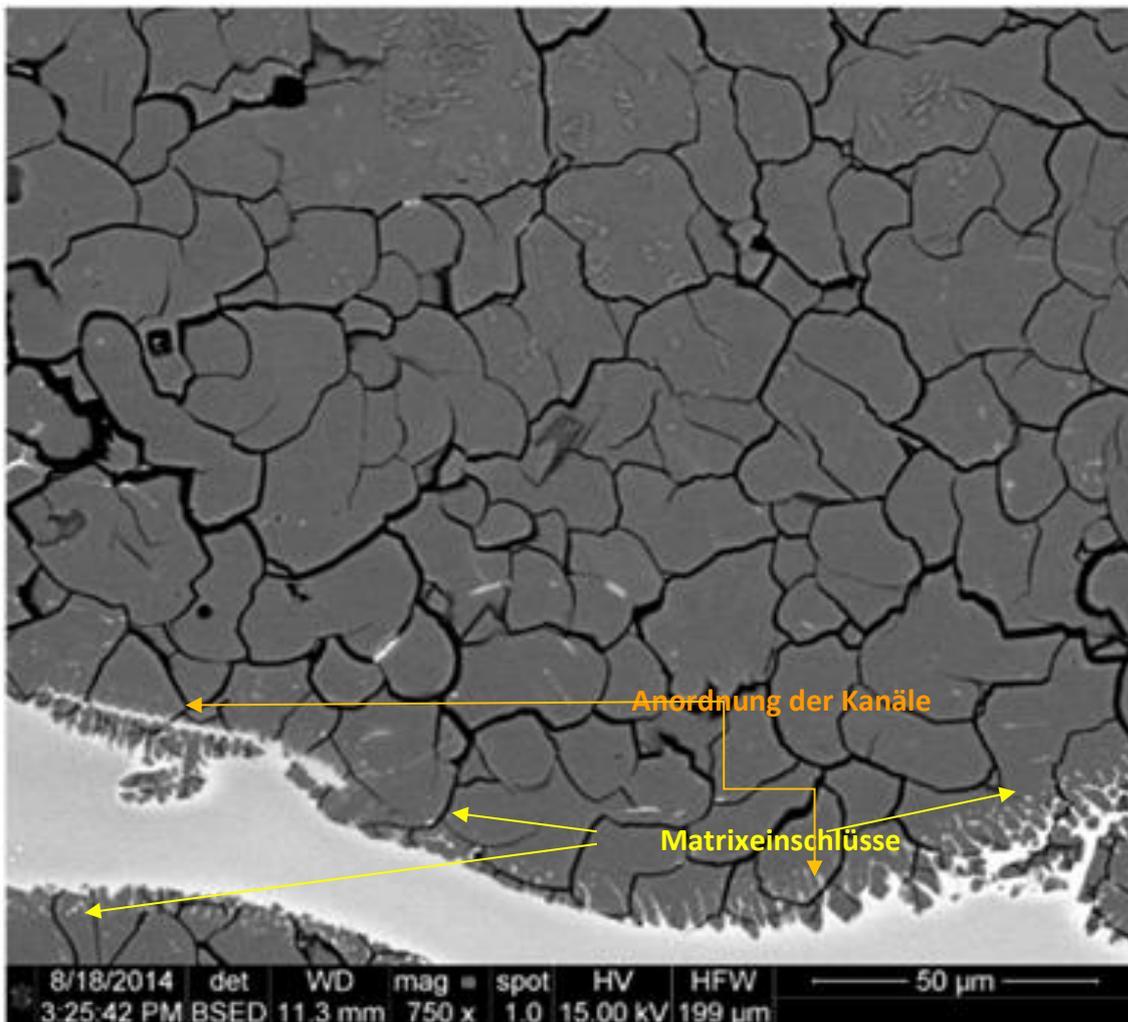


Abb.:65 Ausschnitt aus Zone 2 und der Kontaktzone eines Kones mit der Matrix. Fischschuppige Rissmuster in der Zone 2, flüssige Kugelmatrixeinschlüsse, rechtwinkelig zur Korngrenze orientierte Kanäle.

Die Abb.:65 a zeigt den linken unteren Bildausschnitt der Abb. 65 mit weiteren Phänomenen:

An der Korngrenze sind bereits “zugewachsene” Kanäle zu sehen. Direkt an der Grenze zur Matrix fallen sehr feine Kristallstrukturen auf die durch ihre exakten Begrenzungsflächen den Zuwachs an Material bekunden. Dies stellt den finale Beweis dar, dass es sich nicht um einen Schmelzprozess handelt, sondern um Zuwachs aus der Matrix. Weiters auffällig die kreuzförmigen Strukturen der vorgelagerten Kristalle.

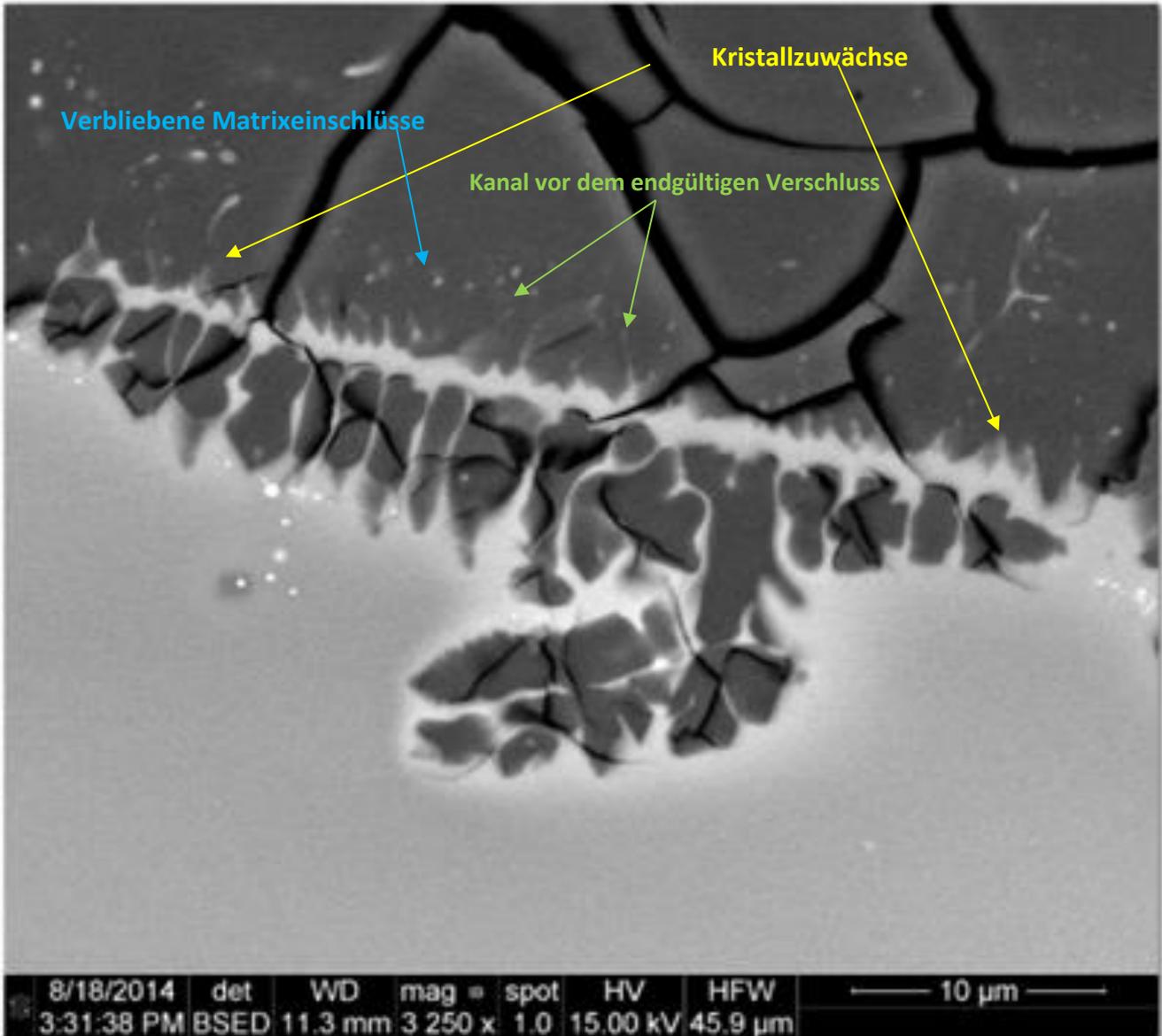


Abb.:65a Detailausschnitt zu Abb.65, Einschlüsse, Kristallzuwachs, Kanälchen vor dem Verschluss

Die Abbildung 65b zeigt ein entstehendes Kristall in der Matrix. Die deutlichen Begrenzungsflächen zeigen, dass es ein Kristall in Entstehung sein muss, nicht ein schmelzendes Kristall. In diesem Fall würden die Kristallkanten und Begrenzungsflächen Schmelzschäden aufweisen und nicht formhaltig sein.

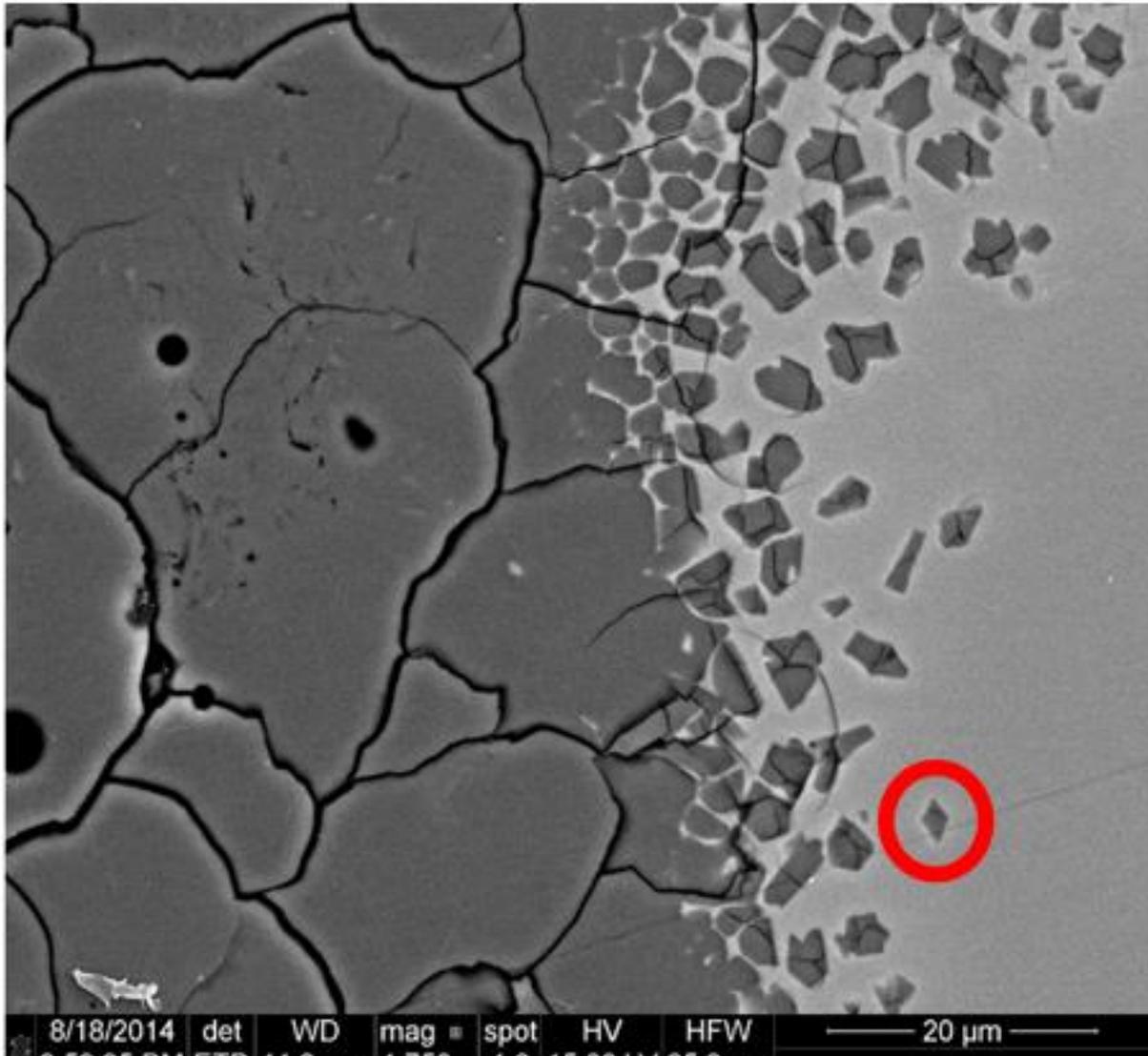


Abb.:65b Kristall in Entstehung mit präzisen Grenzflächen.

Die Abbildungen 65c und 65d stellen einen Überblick über die beschriebenen Phänomene dar.

Das umgewandelte Cristobalite bildet aus der angrenzenden Matrix neues Kristallmaterial. Es ist die Orientierung der zuwachsenden Kristallmasse ist rechtwinklig zur Korngrenze angelegt, die entstehende Kristallmasse lässt die zur Matrix offenen Kanäle und Kanälchen verschwinden bei seinem kugeligem Cristobaliteinschluss zunächst verbleibt. Die Kristalle zeigen durchaus seltsame (kreuzförmige) Querschnitte.

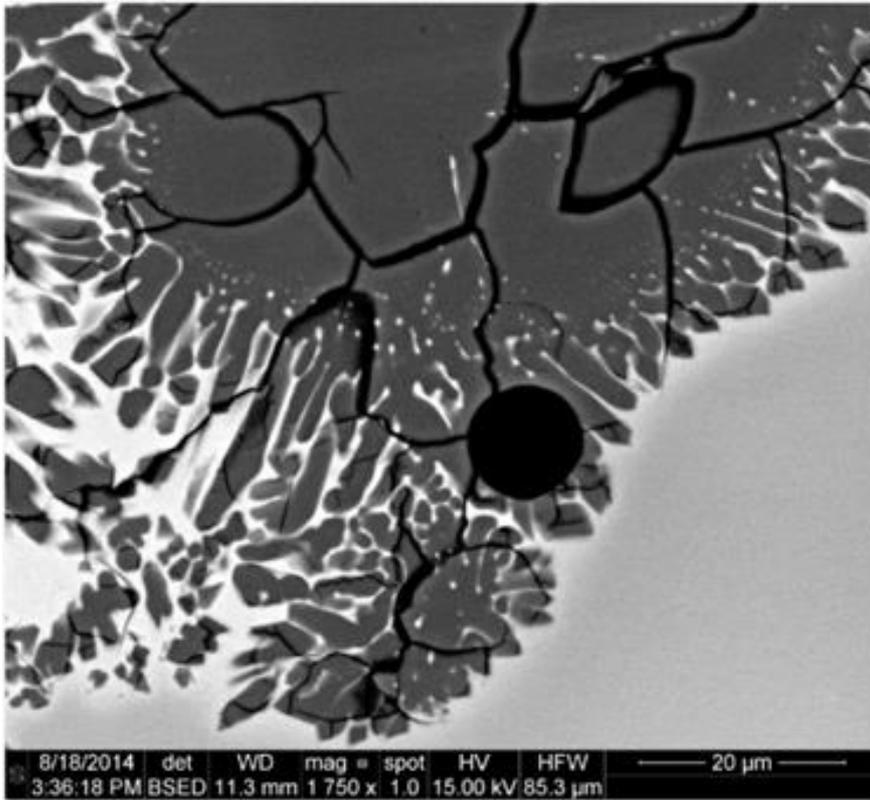


Abb. 65c Darstellung der Schrumpfung zufolge Cristallitbildung und Kristallzubildung in vielen Stadien de Prozesses.

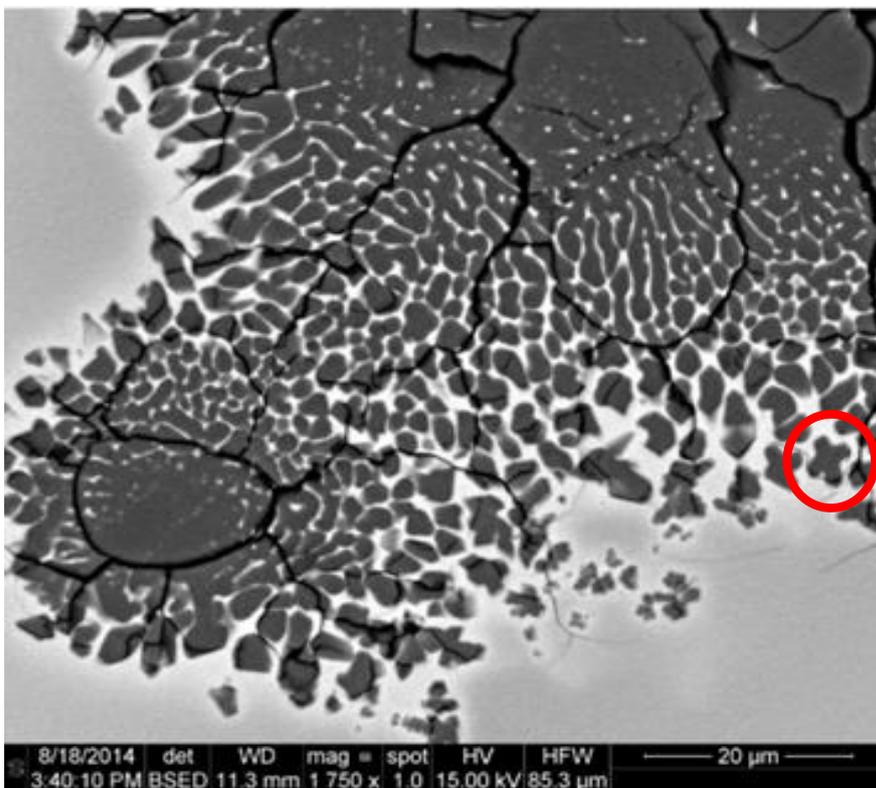


Abb.65d wie Abb 65c. Orientierungskonflikt neuer Kristalle, kreuzförmiger Kristallquerschnitt.

F.3.1.2 Untersuchung der Matrix, eingeschlossener Sandpartikel und Holzreste.

Die Matrix die Sandpartikel umschließt erscheint transparent und glänzend unter dem Auflichtmikroskop (ausgenommen: Wand-Domänen von schwarzen Kavernen). In gekreuzt polarisiertem Licht Mikroaufnahmen erscheint die Matrix isotrop, während ebenes polarisiertes Licht Strömungsstrukturen in der Nähe von unverbrannten Holzreste anzeigt. Diese Strömungsstrukturen sind auch in BSE Bilder durch z-Kontraständerungen (Abb. 66/67) zu sehen.

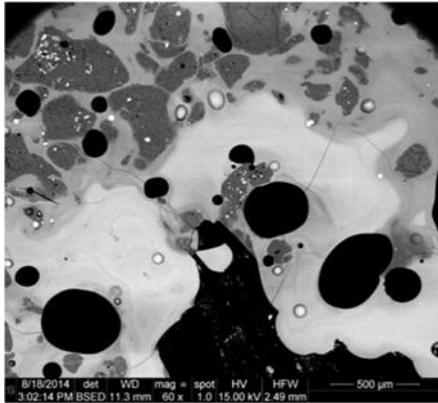


Abbildung 66. Matrix: Unterschiede bei Sandumgebung und bei Holzresten

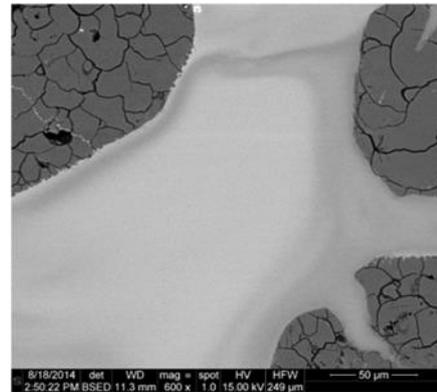


Abbildung 67 Matrixschlieren

In der Nähe von Holzresten, wird Matrix heller in BSE-Bildern dargestellt, während Probe Domains mit vorherrschend Sandpartikel in der Matrix-Domänen mit niedrigeren z-Kontrast dunkler dargestellt sind. Matrix neben Holzresten erscheinen heller, der Ca-Gehalt ist aber variabel. Der Si-Gehalt ist umgekehrt proportional dem Ca-Gehalt, während Al und K-Gehalte sehr klein neben Holzresten sind. Matrix aus der Umgebung von Sandpartikel zeigen im Allgemeinen kleinere Ca-Konzentrationen haben aber erhöhte Al und K-Gehalte und teilweise kleinere Fe-Gehalte. Daher wird Al-, K- und untergeordneten Fe-Verunreinigungen räumlich dem Bett Sand zugeordnet, während Ca Kontamination räumlich mit Holz in Verbindung steht. Bemerkenswert ist, dass sich die unterschiedlichen Matrix-Domänen nicht vermischen. Außerdem zeigt die Matrix keinerlei interne Kornstruktur, auch bei hohen räumlichen Auflösung nicht. Es ist daher anzunehmen, daß amorphes Material beim schnellen Abkühlen einer Schmelzphase gebildet wurde. Dies würde dem Postulat über vorhandene Temperaturfelder im Kessel entsprechen.

F.3.1.3 EDX Meßdaten der Matrix

Es handelt sich um einen Bereich amorpher Masse der von Schlieren durchzogen wird. Von dem helleren Bereich in der Bildmitte sind dunklere Schlieren abgesetzt. Mit Spot 1, 3, und 2 sind die Meßpunkte der EDX Messungen bezeichnet.

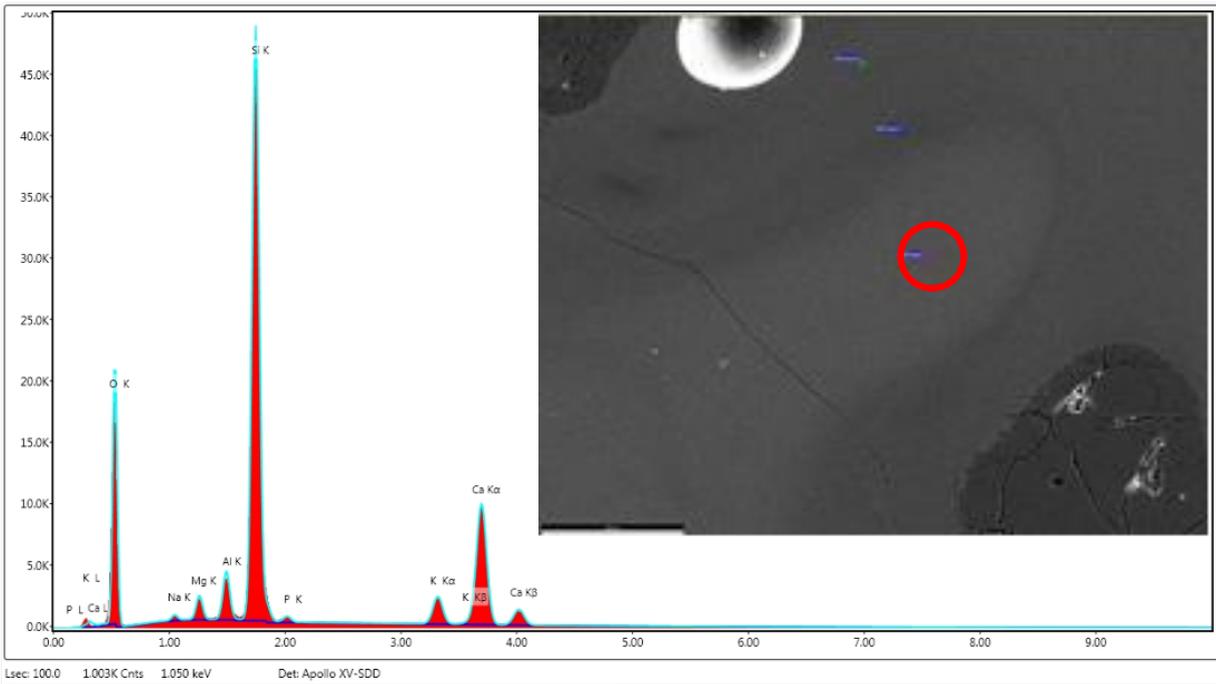


Abb. 68 Messergebnis im Spot 1 "Typ Holzaffin"

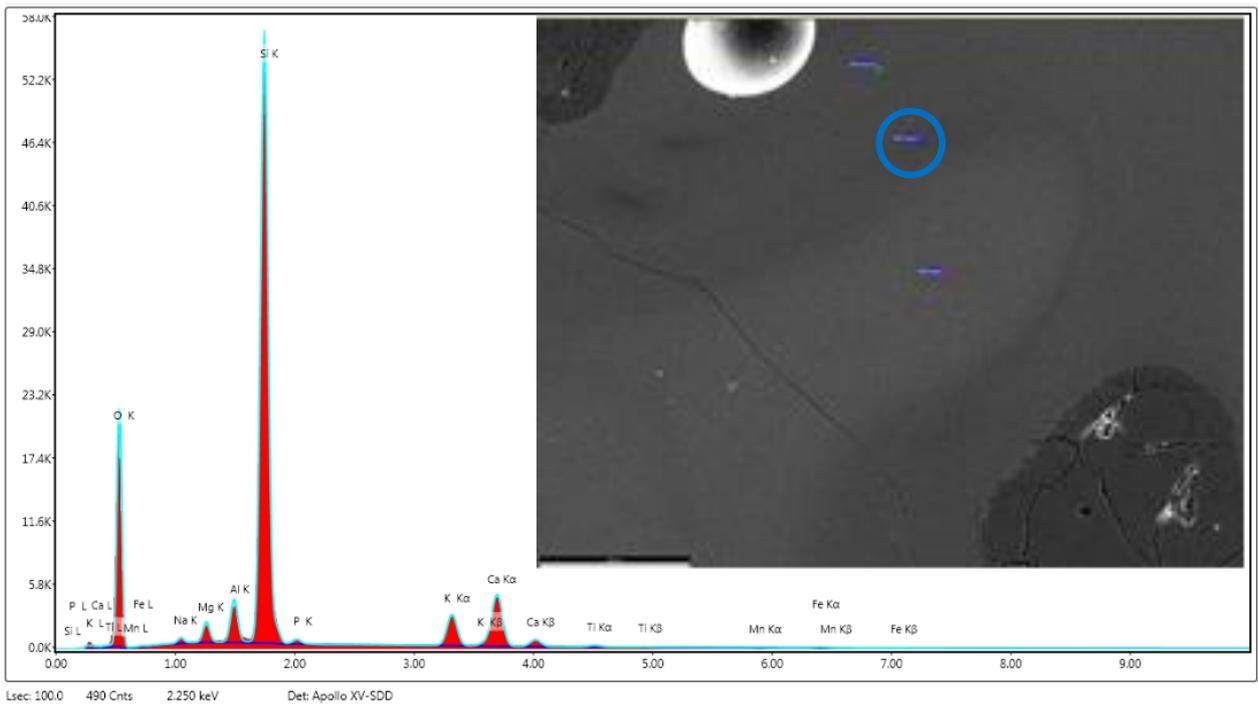


Abb. 68b Messergebnis im Spot 2 (zu Abb. 67) "Typ Sandaffin"

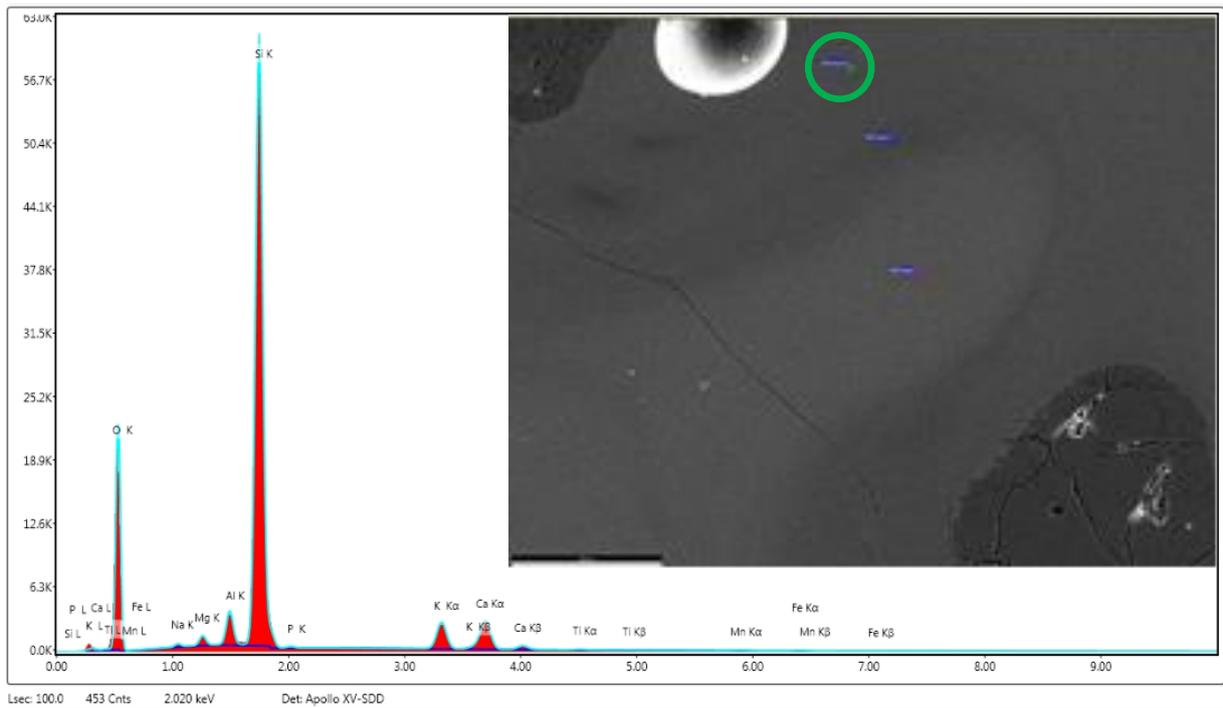


Abb. 68c Messergebnis im Spot 3 (zu Abb. 67) "Typ eher Sandaffin"

Abschließend seien die relevanten Daten nochmals in Tabellenform angegeben:

Analysis Number	12A_a1_3	12A_a4_1	12A_a4_2	5E_a6_1	5E_a6_2	5E_a6_3
	/sand	/sand, BSE bright	/sand, BSE dark	/wood, BSE bright	/wood, BSE dark	/wood, BSE dark
Na2O	0.65	0.55	0.36	0.39	0.47	0.36
MgO	1.30	2.28	0.39	1.7	1.56	0.98
Al2O3	16.61	4.64	14.43	3.84	4	3.54
SiO2	64.14	67.43	70.66	62.46	73.44	81.36
P2O5	0.57	0.93	0.13	0.68	1.1	0.02
K2O	8.32	4.88	8.63	3.84	5.14	4.88
CaO	4.37	17.63	4.80	25.98	12.77	7.81
TiO2	0.59	0.33	0.16	0.31	0.58	0.3
MnO	0.25	0.56	0.14	0.39	0.33	0.29
FeO	3.20	0.77	0.20	0.41	0.62	0.47
Cr2O3	n.a.	n.a.	0.12	n.a.	n.a.	n.a.
sum	100.00	100.00	100.02	100.00	100.01	100.01

Tabelle 15:EDX Daten der Spots gemäss Abb 68-68c

F.3.1.3.a Eine Analogie zur Feldspatmischungslücke.⁸³

In Abschnitt F 3.2 wird darauf hingewiesen, dass in den BSE Abbildungen (Abbildungen 65 und 66) Schlieren in der Matrix sichtbar sind. Diese Schlieren existieren nebeneinander, vermischen sich nicht. Dies legt die Analogie nahe, dass Feldspate über Mischungslücken verfügen, aber nebeneinander existieren können. Im Gegenständlichen Fall sind zwar Feldspate nicht nachgewiesen worden, die Analogie zur Unvermischbarkeit der Minerale innerhalb eines Temperaturfensters, (Orthoklas mit Anorthit) liegt aber trotzdem nahe. Es sei ausdrücklich festgestellt, dass es sich nicht um Feldspatschmelzen handelt sondern wie gezeigt um schmelzflüssiges Silizium mit diversen Beimengungen die eine Schmelze erst ermöglichen bzw. begünstigen. Da die dem Holz entströmenden Stoffe und die dem Sand entstammenden Störstoffe die bekannten Übeltäter sind (K, Ca, Al, Fe) ist die Analogie zu den Feldspatmischungslücken naheliegend.

F.3.2 Die Analogie zur Eutektik, amorphe Schmelze und rasche Erstarrung

Die aus Untersuchungen von Agglomeraten erhaltenen neuen Ergebnisse zeigen, dass die Konsolidierung des Bettsandes aufgrund der Bildung und der anschließenden Verfestigung einer Schmelze zur amorphen Masse entstand. Im folgenden Abschnitt diskutieren wir vorliegende Informationen von Agglomeraten, Aspekten der Petrographie, Mikrostrukturen und Kompositionen in Verbindung mit Kesseleigenschaften und Materialfluss während des Betriebs. A) eine Schmelzbildung

Die Arbeitstemperatur des Kessels erreicht bei Grundlast mit dem Brennstoff Holz etwa 830 ° C (im Durchschnitt), in einigen Strähnen werden sicherlich bis c. 1000 ° C erreicht. Die Schmelztemperaturen der reinen Stoffe betragen z.B.:

SiO₂ (1600 ° C, www.Chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_de),

Al₂O₃ (2054 ° C, www.Chemicalbook.com)

Daher kann die Zugabe von kontaminierenden Komponenten einen großen Einfluß auf die effektive Schmelztemperatur des SiO₂-reichen Systems haben. Die EDX-Analyse der amorphen Matrix die die ehemaligen Schmelzphasen repräsentiert ergab Beiträge von Al₂O₃, K₂O- und CaO-Komponenten sowie Spuren von FeO-, TiO₂, MgO- P₂O₅.

Da das Wort „Eutectic“ oftmals mißverständlich und in verschiedenem Sinne gebraucht wird möchte ich auf den Begriff verzichten und statt dessen ein „leicht schmelzendes Gemisch“ beschreiben. Das Ergebnis dieses Prozesses ist also eine Schmelze die in Abhängigkeit von der Anwesenheit der erforderlichen Komponenten in durchaus großen Mengen entsteht und durch rasches Abkühlen die amorphe Masse bildet.

⁸³ Quelle und Bildquelle : online unter <<http://www.geologieinfo.de/feldspat.html>>

Literaturdaten von Asche und Schlacke Material aus ähnlichen Holzbrennstoffkessel ergab die Anwesenheit der folgenden Phasen:

Aschen enthalten⁸⁴

CaCO ₃	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃
Ca(OH) ₂	KCaPO ₄
CaO	MgO
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	SiO ₂
KCl	CaSiO ₃
K ₂ SO ₄	CaSiO ₄
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	Ca ₃ SiO ₅

Schlacken enthalten⁸⁵

SiO ₂	Quarzsand	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	Merwinite
NaAlSi ₃ O ₈	Plagioclase	CaSiO ₃	Wollastonite
<u>KAlSi₃O₈</u>	<u>Microcline</u>	CaCO ₃	Calcite
KAlSi ₂ O ₆	Leucite	CaO	(Lime)
KAlSiO ₄	Kalsilite	Ca(OH) ₂	Portlandite
Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	Akermanite		

Vor allem der Zusatz von K₂O- und Al₂O₃-Komponenten durch Verunreinigungen des Bettsand und mit natürlichen Phasen wie Feldspäte, Leucit, Tonmineralien oder Glimmer senken deutlich den Schmelzpunkt zumindest in lokalen Domänen des SiO₂-reichen Systems. (Schaerer und Bowen, 1955, American Journal of Science, 253, 681-746). Wie beschrieben durchmischt der Primärluftstrom Bettsand, Treibstoff und Schadstoffe. Die hohe Materialtransportgeschwindigkeit im Kessel führt zu schnellen Temperatur-Varianten, wenn das Material durch die Zonen unterschiedlicher Temperatur-Bedingungen, in verschiedenen Teilen des Kessels verläuft. Die Amorphe Erstarrung des Agglomerats dokumentiert die hohe Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze, wodurch die Kristallisation verhindert wird. Es wird daher vermutet, dass die flüssigen Phase der Schmelze nur einen recht kurzen Zeitraum andauert während des Kesselbetriebs. Da die Sandbewegung durch den heißen Abschnitt, durch den primären Luftstrom angetrieben wird, ist dies für die abgerundete Form der Agglomerate verantwortlich. Zusätzlich haften Schmelzen Rohren oder Wänden und weiteren relativ kühlen Teilen der Kesselwände.

Da die Schmelze als amorphe Phase erstarrt ist, ist zu folgern, dass, sobald Schmelze gebildet hatte, der Zusammenbruch der Strömung und der Systemausfall sofort gefolgt sein muß. Im Falle, daß die

⁸⁴ M.J.Fernandez LLORENTE, J.M. Murillo LAPLAZA, R.Escalada CUADRADO, J.E Carasco GARCIA, Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion, fuel 85 (2006) 1157-1165

⁸⁵ Erica LINDSTRÖM, Marcus ÖHMANN, Rainer BECKMANN, Dan BOSTRÖM; Influence of Sand Contamination on Slag Formation during Combustion of Wood Derived Fuels, Energy&Fuels Vol22No4(2008)2216-2220

erstarrte Schmelze für eine längere Zeit in einer Umgebung erhöhter Betriebstemperatur geblieben wäre, würden wir eine Entglasung der Glasmatrix erwartet. Mit Ausnahme von Cristobalit Überwachungen auf Sandpartikeln, die Entglasung Funktionen darstellen könnte, gibt es keine weiteren Beweise von (Re) Kristallisation der amorphen Matrix.

Alternativ dazu kann die Bildung von Schmelze zu einer schnellen Agglomeration geführt haben. Der kontinuierliche Ausfall klebriger Partikel kann zum Anhaften des Bettsandes, bzw. zum Anhaften an technischen Einrichtungen des Kessel führen.

F.3.3 Quellen der Verunreinigungen

Wie bereits erwähnt zeigen die EDX Daten von Agglomeraten, dass eine erhöhte CaO-Gehalt in der amorphen Matrix räumlich verwandten mit Holz, während Al_2O_3 , K_2O und FeO hauptsächlich aus Verunreinigungen des Quarzsandes entstammen. Andere kleinere und Spurenelemente wie Na_2O , P_2O_5 , MgO und TiO_2 sind gleichmäßig in der Schmelzphase verteilt, so daß die Lokalisierung der Quelle nicht möglich ist. Verunreinigungen der Holzbrennstoff aus Rinde, Phloem und Cambium, gelangen in den Prozess, wenn ganze Bäume gefällt und geschreddert werden. Verunreinigungen des Quarzsand sind vor allem Al_2O_3 , K_2O und FeO , die von zusätzlichen Gefährdungs Phasen die mit dem Quarzsand vermischt sind stammen können. Röntgenbeugungsstudien über original Bett-Sand zeigte, dass es eine gewisse Leucit und Sanidine neben Quarz (Tabelle 1) enthält. Diese zusätzlichen Phasen liefern Al_2O_3 und K_2O zu dem System. Die Quarz und Cristobalit Partikel selbst weisen nur einen sehr geringen Al-Gehalt. Alle verunreinigenden Substanzen werden daher in den Kessel automatisch von Brennstoff und Bettsand zugeführt. Weitere Quellen der Verschmutzung sind Schmutz und Staub von Reinigungstätigkeiten abgeleitet. Aufgrund der vernachlässigbaren Massenbeitrag im Vergleich zu Holzbrennstoff und Sandbett ist anzunehmen, dass Schmutz und Staub dazu beigetragen haben kann, Gehalte an Elementen zu verfolgen.

Der Anstieg des Cristobalitgehaltes vom ungenutzten Sand zu den Gehalten der „Sinter“ Proben (siehe Abschnitt F.2, Abb. 61) könnte dadurch erklärt werden:

- Abrasionskräfte des Sandes schädigt die Feuerfest Auskleidung des Kessel.
 - Umwandlung von SiO_2 während des Prozesses im Kessel.
- Die SEM-Untersuchungen zeigten, dass ein überwiegender Massenanteil des Quarz zu Beta-Cristobalit umgewandelt wird, und das beta-Cristobalit auch aus der Schmelzphase auskristallisiert. Die Anwesenheit von beta-Cristobalit im Schlackematerial ist also eine Folge von sowohl Phasenumwandlung von Quarz und neue Kristallisation aus der Schmelze.

F.3.4 Phasenumwandlungen des Silizium des Sandbettes

Petrographische Untersuchungen durch Lichtmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie zeigten eine Reihe von Phasenumwandlungen von primären Quarzkörnern. Diese wurden mit der

Entwicklung verschiedener Rissmuster mit den durch Transformation induzierten Volumenänderungen der Sandpartikel in Zusammenhang gebracht. Quarz-Sandkörner wurden zu beta-Cristobalit umgewandelt, einer Phasentransformation, die vom Rand zum Kern der Quarzkörner verläuft. Als Zeichen, dass die Beta-Cristobalitbildung nicht vollständig abläuft, verbleiben Kerne von Quarz-Einkristallen in zentralen Bereichen der größeren Sandpartikel erhalten. Eine anschließend progressive Transformation von Quarz zu beta-Cristobalit die entlang von Mikrorissen in diesen Kernbereichen abläuft, führte zu der Bildung eines zweiten Rissmusters, die durch radiale keilförmige Risse in der zuvor gebildeten Cristobalit Zone dargestellt wird. Diese Radialrisse sind mit amorphen Matrixmaterial gefüllt, was anzeigt, dass die beta-Cristobalitbildung zu einem Zeitpunkt auftrat, als die Matrix in auf flüssigem Zustand war. Cristobalit koexistierte daher mit Schmelze während der Quarz Zersetzung. Dies wird auch durch die Phasenbeziehungen an den Sandkorn Rändern, wo Wucherungen von sehr feinkörnigen länglichen Cristobalit-Kristallen während deren fortschreitenden Wachstums von der Schmelzphase eingeschlossen sind gekennzeichnet. Euhedral Kristallflächen und scharfen Spitzen der Cristobalitkristalle am Rand der Sandpartikel sind in Kontakt mit der Schmelze (Abb. 64-65). Dies zeigt, dass Beta-Cristobalit im Gleichgewicht mit Schmelzphase kristallisiert, wobei eine potentielle Instabilität der festen Phase während der Schmelzbildung würde abgerundeten Kornformen durch Korrosion erzeugt haben. Schmelzen und beta-Christobalitbildung sowie Quarz Zersetzung treten daher gleichzeitig auf und stehen miteinander in Kontakt.

Die Fischschuppigen Rissmuster von Cristobalit sind charakteristisch für die Volumenabnahme des SiO₂ während Phasenumwandlung von Beta- zu Alpha-Cristobalit, die beim Abkühlen unter Temperaturen von 200 ° C eintritt (Damby et al, 2014, J Angewandte Kristallographie). Die offenen Risse betrafen sowohl Cristobalit als auch die amorphe Matrix in einem Stadium, als die Matrix bereits verfestigt war. Die Risse pflanzen sich nicht zu weit in die Matrix fort und sind räumlich deutlich auf den Sandpartikeln verbunden. Die beschriebenen Phasenbeziehungen zeigen, dass beta-Christobalitbildung und der flüssige Zustand der amorphen Matrix zeitlich affin sind. Die zu erwartenden hohen Raten thermischer Veränderungen und die Materialrückführung lassen erwarten, dass das chemische Gleichgewicht in dem Kesselsystem erreicht wird und dass die beobachteten Phasenübergänge durch kinetische Prozesse gesteuert werden. Experimentelle Untersuchungen zur Flugasche ergab die Bildung von metastabilen beta-Cristobalit bei Temperaturen weit unter dem geschätzten Niveau, basierend auf Gleichgewichtsthermodynamik (Molla et al, Brennstoff 78, 1277-1282). Die vorherrschenden Mechanismen metastabiler Christobalitbildung in vergleichbaren natürlichen Systemen, z.B. in vulkanischen Kuppeln, wo flüssige und gasförmigen Phasen in Si-gesättigten Systemen schnell vermischt werden traten als 1) Ausfällen aus gegebenen Si tragenden Dampfphase oder 2) Kristallisation von amorphem Glas durch Entglasung (Horwell et al, 2013, Bulletin für Vulkanologie, 75, 696) in Erscheinung. Beide Mechanismen sind auch für das hier untersuchte Material zu berücksichtigen. Bei der Sandrückführung durch Primärluft kann Si auch in die Gasphase überführt werden. Auf der anderen Seite ist, folglich des Umwälzens von Bettsand, es durchaus möglich, dass Agglomerate wiederholt Hot Spots innerhalb der Kesselanlage durchlaufen, was zu einer Entglasung des amorphen Matrix zu Folge des Cristobalit-Kristallisation führt.

F.4 Fazit der Untersuchungen

Agglomerierten Bettmaterial aus einem CFB Kessel wurde in Bezug auf Inhalt, Mikrostrukturen und Phasenzusammensetzungen untersucht, um die Ursache der Bett Sand Agglomeration während des Kesselbetriebes erkennen zu können. Folgende Hauptergebnisse konnten erzielt werden:

1) Es sind Bettsand Agglomerationen von SiO_2 -reicher Schmelzenbildung, die vermutlich von lokalen Hochtemperatur-Strähnen des Kessels verursacht werden, aufgetreten. Während der amorphen Verfestigung der flüssigen Phase wurden Sandpartikel und unverbrannte Holzstoffreste von der Matrix verfestigt und bilden hochporöse feste Schlacke.

2) Semi-quantitative Analysen der Zusammensetzung von EDX in einem SEM zeigen räumliche Zusammensetzungs Heterogenitäten in der amorphen Matrix, wodurch variable Inhalte von SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O und CaO , sowie eine geringe Konzentration von Spurenelementen: Na_2O , MgO , FeO , TiO_2 , P_2O_5 enthalten sind. Hauptverunreinigungen des SiO_2 -System sind Al_2O_3 und K_2O die von Verunreinigungen aus dem Quarz-Bettsand entstammen. Diese wurden als Leuzit und Sanidine im ungebrauchten Bettsand identifiziert. CaO überwiegend tritt folglich der Holzreste in den Agglomeraten auf. Über den Holzbrennstoff gelangen auch Ca-Carbonate in die Kesselanlage. **3)** Quarzsand Teilchen aus dem Bettsand erlitten eine Phasenumwandlung in beta-Cristobalit in Verbindung mit einer Schmelzbildung. Ferner kristallisiert beta -Cristobalit neu aus der Schmelze unter Bildung euhedral Überwachungen auf den Sandpartikeln. Nach amorphen Erstarrung der Schmelze und einer weiteren Phasenumwandlung von beta zu alpha-Cristobalit (unter 200°C) entstehen die charakteristischen Schuppenrissmuster von Cristobalit.

4) Beide, Schmelzbildung und Quarz-Zersetzung zu beta-Cristobalit trat gleichzeitig ein bei Kesselbetrieb und bei Temperaturen von lokal ca. 1000°C bei maximaler (ca. 830°C im Durchschnitt). Die relativ moderate Temperaturbedingungen der Schmelzebildung im Vergleich zum reinen SiO_2 sind angeblich aufgrund der Kontamination des Bettsandes und Holzbeimengungen möglich.

5.) Schwarze Kavernen treten in Folge verbrennenden Holzes auf, wenn Brennstoff von flüssiger/zäher Matrix umgeben wird. Verbrennt Holz nicht vollständig, bleiben dessen Reste in dem Einschluß erhalten, findet eine vollständige Verbrennung statt, verfestigt sich die Kaverne ohne Reste zu enthalten. In allen Fällen wird die umgebende Matrix durch Kohlenstoffreste schwarz gefärbt.

G Zusammenfassung der Erkenntnisse

Ausgehend von der Reinheit des Brennstoffes ist zu bemerken, dass die Anlage als "Waldkraftwerk" bezeichnet wird. Die Bezeichnung beinhaltet aber sprachlich, dass Bäume als ganze Pflanze gesehen werden und der Verbrennung zugeführt werden. "Waldkraftwerk" steht für das Synonym, dass lediglich Holz als Brennstoff dient.

- Der Mechanismus, der die Bildung von Agglomeraten im Bettsand als auch an den Einbauten des Kessel anhaftend bewirkt, basiert auf dem Zusammentreffen des Bettsandes mit seinen Verunreinigungen, sowie den Stoffen die brennstoffseitig, in schwankenden Konzentrationen, "eingeschleppt" werden. Die durch die Bewegungen des Sandes und Brennstoffes vermischte Stoffgemenge bildet ein Gemisch, das einen besonders niedrigen Schmelzpunkt der Partner hat. Es bildet sich eine homogene Matrix, die den Bettsand durchtränkt und als homogene Matrix erstarrt.

- Der Auslöser für das Absinken der Schmelztemperaturen von Silizium und dessen Modifikationen ist derzeit noch NICHT bekannt. Da nur wenige Elemente und Verbindungen am Prozess teilnehmen, bleibt nur die Spekulation, wonach sehr wahrscheinlich Aluminiumoxid und eventuell Kalium- oder Calciumverbindungen eine Wirkung auslösen können.
- Gleichzeitig und am gleichen Ort findet eine Abbau- und Phasenumwandlung statt bei der Silizium Kristalle abgebaut und zu beta Cristobalit umgewandelt werden. Dass dies bei den bekannt niedrigen Temperaturen des Kessel erfolgt, ist mit großer Sicherheit auf die Einflüsse der Beimischungen (Störstoffe) zurückzuführen.
- Die zweite Phasentransformation findet bei einem Temperaturdurchgang von ca. 200°C statt. Dies ist praktisch nur bei Abkühlprozessen erreichbar.
- Die Tatsache, dass amorph erstarrte Schmelzen gefunden werden beweist, dass die Agglomerate Zonen "kalte" Zonen durchwandern müssen. Das Postulat nach Cold Spots wird dadurch bestätigt, jedoch gibt es noch keinen meßtechnischen Nachweis.
- Das Auffinden dieser amorph erstarrten Schmelzen zeigt auch, dass es keine vielfachen "Durchläufe" der Agglomerate geben kann, da keine "Entglasung" gefunden werden konnte. Die Betriebserfahrungen des Kesselbetriebes decken sich mit dieser Aussage, da die Abläufe, die zum Shut-Down der Anlage führten, stets von kurzer Dauer waren.
- Schmelzenbildung und Siliziumoxidumwandlungen sind Prozesse die augenscheinlich getrennt voneinander ablaufen. Die Siliziumoxidmodifikationen laufen wahrscheinlich als Feststoffumwandlung ab (Si-> beta Cristobalit), (beta Cristobalit -> alpha Cristobalit). Abgebautes Silizium wird durch Cristobalitkristalle ersetzt die aus der Matrix an den Korngrenzen neu entstehen. Die Schmelze wird von der Masse aus Silizium und Cristobalit gemeinsam gespeist.
- Die Reinheit des Brennstoffes bedeutet, dass möglichst reine Cellulosemasse zerkleinert werden soll, Rinden, Speichergewebe (zwischen Borke und Stamm gelegen), Stoffwechselgewebe (Grünanteile) und Wurzelgewebe sollten als potentielle Auslöser unerwünschter Schmelzen möglichst vom Massestrom des Brennmaterials abgetrennt werden.
- Die Reinheit der Stoffe im Prozess wird aber auch durch den Bettsand selbst gestört, der in Form von Leucit, Sanidin und Aluminiumoxyd –umgangssprachlich als Glasmacher bezeichnet- diese Verunreinigungen stets selbst nachgeliefert. Dies ist eine systemimmanente Schwachstelle deren Beseitigung einen massiven Eingriff in das Sandregime des Kraftwerkes bedeuten würde. Der Wechsel zu hochreinem Sand als Betriebsstoff würde den Gehalt an Aluminiumoxyd auf etwa 1/100 des derzeitigen Niveaus reduzieren, ist aber deutlich teurer. Hier gilt es abzuwägen, ob der Mehrpreis durch Kauf hochreinen Bettsandes kaufmännisch vertretbar wäre

H Lösungaspekte

Da kritisch funktionierende Gemische aus Sand und Verschmutzungen im Kessel immer ungeplant und ungewollt auftreten und wenn sie auftreten stets in großem Maßstab vorhanden sind, ist anzustreben, dass sich diese Gemenge nicht bilden können. Daher sind alle Maßnahmen als geeignet anzusehen, die einzelne oder mehrere Komponenten entfernen, die Teil der Mischung sind. Im konkreten Fall könnten vermieden werden:

- Quarzsand wird auch in Reinform geliefert. Beimengungen von Aluminium und Eisen können dadurch vermieden, bzw. um mindestens eine 10-er Potenz vermindert werden. Nachteil sind die höheren Betriebskosten der Anlage da sich der höhere Preis des Reinsandes auf die Produktpreisgestaltung umgehend auswirkt.
- Quarzsand könnte ersetzt werden. Das Material des Quarzsand ist ersetzbar z.B. durch Olivin, Basalte oder Na- Feldspate. Nachteil ist die Forderung nach peinlich genauer Qualitätsüberwachung der Inhalte der Materialströme.
- Einschleusung schädigender Stoffe –z.B. Edalkalien, Orthoklase u.a- ist nach Möglichkeit zu vermeiden. Generell ist auf die Verbesserung der Prozessüberwachung Augenmerk zulegen. Nur durch die durchgängige und geschlossene Aufzeichnung der laufenden Betriebsdaten ist eine Performance der Anlage zu gewährleisten. Aus dem Ruder laufende Betriebsparameter bedürfen einer wirksamen Organisationsstruktur, um gegebenenfalls Massnahmen in vertretbaren Zeiträumen auch durchsetzen zu können.
- Vermeiden von Brennstoffbeimengungen. Es wurden verschiedene Methoden diskutiert Alkalien und Erdalkalien aus dem Brennstoff zu bringen. Sortieren scheint realistisch ist aber ob des riesigen technischen Aufwandes und Platzbedarfes eher problematisch. Waschen wegen des Energieaufwandes bis zum atro- Brennstoff zu teuer.

Somit verbleibt das Entrinden de Bäume vor dem Schreddervorgang und das Abscheiden der Rindenanteile samt Gewebsanteilen, Wurzeln und allen Grünanteilen. Dieser Prozessschritt wäre vom Brennstofflieferanten durchzuführen bzw. wäre den Waldbesitzern oder Zulieferern zuzordnen. Für den Fall der mechanisierten Erntemethoden durch Harvestermaschinen stellt die Entrindung keine zusätzlichen Aufwände dar, da Harvester die Ernte, das Entrinden und Ablängen von Stämmen automatisch erledigen. Im nicht mechanisierten Fall sollten die Stämme einen Entrinder vor dem Häcksler durchlaufen.

- Schaffen eines entsprechenden Problembewußtseins. Durch Problemorientiertes handeln lassen sich große Anteile des Fremdstoffeintrages in den Kesselprozess vermeiden. Wird beim Lieferanten das Problembewußtsein darauf gelenkt, dass der Wirbelschichtkessel ein empfindliches chemisches Gleichgewicht enthält, das wirksam durch Beimengungen gestört werden kann, können Massnahmen zur (Erd-)Alkalienvermeidung sicherlich einfacher umgesetzt werden. Der Brennstofflieferant wird naturgemäß versuchen, die zusätzlich erforderlichen Aufwände zur Abtrennung der Störstoffe dem Anlagenbetreiber zuzurechnen

bzw. dem Holzlieferanten weiterzugeben, jedenfalls ist von Beginn an auf die Reinheit und Belastungsfreiheit des Brennstoffes zu achten und diese auch zu überwachen.

- Das Bild des idealisierten "reinen" Holzkraftwerkes sollte zurechtgerückt werden indem man klarstellt, dass lediglich ein zelluloseverbrennendes Kraftwerk "sauber" aber sicher nicht wirtschaftlich arbeiten kann.
- Eine weiterführende Untersuchung der Temperaturfelder im Kessel erscheint erforderlich.
- Experimentell wird nachzuprüfen sein, welche der Verunreinigungen die Funktion der Schmelztemperaturabsenkung auslöst (en).

a1) Verzeichnis von Abkürzungen und Fachausdrücken

WS	...	Wienstrom (ehem. Firmenname)
OBf	...	Österreichische Bundesforste AG
KW	...	Kraftwerk
Kraftwerksblock	...	Eine Energieumwandlungseinheit zumeist in einem Gebäude zusammengefasst.
Kombi KW	...	Kraftwerksblock mit der konzentrierten Anwendungsmöglichkeit mehrerer kalorischer Umwandlungstechnologien.
GuD	...	Gas und Dampf(turbinen)prozess. Produktbezeichnung der Fa.SIEMENS AG.
SRM	...	Schüttraummeter (Raummass gebräuchlich für loses Schüttgut z.B.Holzpellets)
FW	...	Fernwärme
Hu	...	alte Bezeichnung für „unterer Heizwert“
Lutro	...	Lufttrocken (Gleichgewichtsfeuchte des Holzes zur Luftfeuchte: 15%- 20% Holzfeuchtigkeit)
Atro	...	Absolut trocken (Trockenzustand durch technische Behandlung erreicht)
INTREX	...	Produktbezeichnung der Fa. Foster Wheeler für den Feststoffüberhitzer des Sandkreislauf zur Überhitzung des Wasserdampf im Kesselkreislauf.
Co-Fire	...	Fachausdruck für gleichzeitiges und gemeinsames Verbrennen verschiedener Fraktionen an Brennstoffen.

a2) Literaturübersicht

- [1] Klaus SEEGER, Rainer MARUTZKY, : Energie aus Holz und anderer Biomasse, (Leinfeld-Echterdingen 1999)S32
- [2] Elisabet BRUS, Marcus ÖHMAN, Anders NORDIN, Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels. In: Energy&Fuel, Vol 19 No3 (2005) 825-832
- [3] Laura H. NUUTINEN, Minna S. TIAINEN, Mika E. VIRTANEN, Sonja H. ENESTAM, Risto S. LAITINEN, Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized Beds Boilers, In: Energy&Fuel, Vol 18 No1 (2004) 127-139
- [4] Edgardo C. ZABETTA, Vesna BARISIC, Kari PELOTA, Arto HOTTA, Foster Wheeler Experience with Biomass and Waste in CFBs, Presented at 33rd Clearwater Conference, Clearwater Fl, June 1-5, 2008, (USA 2008)
- [5] Karol NICIA, Edgardo C. ZABATTA, Miko HUPA, Leena HUPA, Testing procedures for refractory material in bottom grid of biomass/waste-fired CFBs, (Naantali 2009)10
- [6] B. GATTERNIG, U. HOHENWARTER, J. KARL, 11. Symposium Energieinnovationen, Graz, Austria,
- [7] Erica LINDSTRÖM, Marcus ÖHMANN, Rainer BECKMANN, Dan BOSTRÖM; Influence of Sand Contamination on Slag Formation during Combustion of Wood Derived Fuels, Energy&Fuels Vol22No4(2008)2216-2220
- [8] Rainer BACKMAN, Kristoffer SANDELIN, Petri KOUVO, Marcus ÖHMAN, Anders NORDIN, Elisabeth BRUS, Reactions between trace elements and sand bed particles in fluidized bed combustion of biomass and waste based fuels, online unter <https://pure.ltu.se/portal/files/-1437395/6._Backman_et_al_Finish_Swedish_Flame_Days_2002.pdf>
- [9] M.J. Fernandez LLORENTE, J.M. Murillo LAPLAZA, R. Escalada CUADRADO, J.E. Carasco GARCIA, Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion, fuel 85 (2006) 1157-1165
- [10] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**. 102. Auflage. de Gruyter, Berlin 2007, [ISBN 978-3-11-017770-1](https://www.degruyter.com/doc/9783110177701).
- [11] Hugo Strunz, Ernest H. Nickel: *Strunz Mineralogical Tables*. 9. Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart 2001, [ISBN 3-510-65188-X](https://www.degruyter.com/doc/978351065188x), S. 693

a3) Literaturreferenzen

- [10] S. ARVELAKIS, H. GEHRMANN, M. BECKMANN, E.G. KOUKIOS, Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification, *Biomass&Bioenergy*, 22 (2002) 55- 69
- [11] Khanh-Quang TRAN, Kristiina IISA, Magnus Hagström, et.all., On the application of surface ionization detector for the study of alkali capture by kaolin in a fixed bed reactor, *Fuel*, 83 (2004), 807- 812
- [12] S. ARVELAKIS, B. FOLKEDAHL, K. DAM-JOHANSEN, J. HURLEY, Studying the Melting Behaviour of Coal, Biomass, and Coal/Biomass Ash using Viscosity and Heated Stage XRD Data, *Energy & Fuels*, 20 (2006), 1329 – 1340, published on Web 03/15/2006
- [13] Vesna BARISIC, Lars-Erik AMAND, Edgardo Coda ZABETTA, The Role of Limestone in Preventing Agglomeration and Slagging during VFB Combustion of High Phosphorous Fuels, Foster Wheeler Departement R&D, Varkaus Finland & Chalmers University of Technology, Göteborg Sweden, Presented at World Bioenergy 2008 in Jönköping Sweden (May 27-29, 2008)
- [14] Pasi MAKKONEN, Erzeugung von Prozesswärme und Strom vom Altholz in industriellen Feuerungsanlagen mit 20 MWel – Vorliegende Betriebserfahrungen und Planungen nach E EG, Foster Wheeler Forschungszentrum Karhula, Karhula Finland, (k.A)
- [15] Pasi MAKKONEN, Erfahrungen aus neuer Wirbelschichttechnologie mit hochkalorischen Abfällen, Foster Wheeler Forschungszentrum Karhula, Karhula Finland, (k.A)

Lebenslauf

von

Dipl.-Ing. Alexander PESEK

- 1974Matura am BG 7
- 19852. Diplomprüfung des Studiums Maschinenbau Wahlplan C
- 1985 – 1987 PHILIPS Wien (Zentrale), Projektingenieur
- 1987 – 1989 PHILIPS Stmk. Bildröhrenwerk Lebring , Leiter Organisation
- 1989 – 1990 PHILIPS Wien (Zentrale), Projektbeauftragter der Gebäudegeneral-
sanierung
- 1990 – 1991Austria Telecom, OEM Systemanalytik und Programmierung
- 1992 – 2000 Wr. Stadtwerke Wienstrom, Kraftwerksplaner der eigenen
Planungsabteilung
- 2000 - 2012 Kraftwerk Simmering, Planung, Projektrealisierung
Betriebsleiter von Gasturbinen GuD Anlagen bei Kunden
Planung, Errichtung und Betriebsleitung der ersten WKA Anlage in Wien
Co Planung, Errichtung und Betriebsleitung der Photovoltaikanlage der
UNO City Wien
Co Planung und Betriebsleitung des Wald-Biomasse-Kraftwerkes in Wien
- 2002 – 2012 Gerichtlich beeideter Sachverständiger am HG Wien.