

# **Agglomerations- und Korrosionsverhalten von Wirbelschichtfeuerungen beim Betrieb mit biogenen Brennstoffen**

Abschlussbericht zum Vorhaben 12694 N

J. Karl, M. Ottmann, Th. Fischer  
Lehrstuhl Thermische Kraftanlagen  
TU München  
Oktober 2003



---

1	Übergeordnete Zielsetzung.....	3
1.1	Hochtemperatur-Chlorkorrosion.....	3
1.2	Agglomeration.....	3
1.3	Projektablauf.....	4
2	Einzelzielsetzung / Arbeitsprogramm.....	6
2.1	Quantifizierung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion .....	6
2.1.1	Entwicklung der Heatpipe-Korrosionssonde.....	6
2.1.2	Versuchsprogramm zur Quantifizierung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion.....	10
2.2	Agglomeration.....	13
2.2.1	Laborascheschmelzversuche .....	13
2.2.2	Verbrennungsversuche zum Agglomerationverhalten.....	18
3	Versuchseinrichtungen.....	20
3.1	Verbrennungsanlagen für die Korrosionsversuche.....	20
3.2	Ascheschmelzmikroskop für die Agglomerationsmessungen.....	23
3.3	Verbrennungsanlage für die Agglomerationsversuche .....	25
4	Ergebnisse .....	26
4.1	Korrosion.....	26
4.2	Agglomeration.....	31
4.2.1	Phasendiagramme.....	31
4.2.2	Laborascheschmelzversuche .....	32
4.2.3	Agglomerationsversuche in der Wirbelschicht.....	38
5	Zusammenfassung.....	47
6	Literatur.....	49

# I **Übergeordnete Zielsetzung**

Die energetische Nutzung biogener Brennstoffe hat die größten Potentiale für einen wirtschaftlichen Einsatz regenerativer Energien. Die einfachste und bisher häufigste Nutzung ist die Verbrennung. Biomasse stellt jedoch besondere Anforderungen an das Verbrennungssystem. Ziel dieses Projektes ist die Untersuchung der Eignung von Wirbelschichtfeuerungen für die Verwertung von biogenen Brennstoffen.

Im Rahmen dieses Projektes werden insbesondere folgende Probleme behandelt:

## **1.1 Hochtemperatur-Chlorkorrosion**

Ein ernstes Problem stellt der hohe Chlorgehalt vieler Brennstoffe dar [1-4]. Die Hochtemperatur-Chlorkorrosion ist neben wasserdampfseitigen Korrosionsschäden und der Erosionskorrosion die wichtigste Schadensursache in Dampfkraftwerken [5, 6]. Zwar wurde die Hochtemperatur-Chlorkorrosion – vor allem im Zusammenhang mit Rostfeuerungen – bei Müllverbrennungsanlagen bereits in der Vergangenheit untersucht [7, 8], die Korrosionsproblematik hängt allerdings auch wesentlich von der Zusammensetzung der Brennstoffe und den Reaktionsbedingungen ab und muss daher für Biomasse gesondert untersucht werden [9-13]. In der vorliegenden Studie soll die Abhängigkeit der Hochtemperatur-Chlorkorrosion von der Temperatur und den chemischen Brennstoffeigenschaften mit Hilfe von Heatpipe- (= Wärmerohr) Sonden untersucht werden.

## **1.2 Agglomeration**

Eine weitere für die Verbrennung wichtige Eigenschaft biogener Brennstoffe ist die zum Teil sehr niedrige Ascheerweichungstemperatur. Während Holz eine sehr hohe Ascheerweichungstemperatur (ca. 1400 °C bis 1500°C) aufweist, schmelzen Aschen von Halmgütern oder verschiedener biogener Rückstände aus lebensmittelverarbeitenden Betrieben schon bei sehr niedrigen Temperaturen (unter 900 °C) [3]. Die niedrigen Sinter- und Ascheerweichungstemperaturen führen zum Verkleben der Bettpartikel (Coating und Agglomeration) und zu Anbackungen an den Brennkammerwänden und den Heizflächen [14, 15]. Die Bestimmung von Ascheerweichungs- und Schmelztemperaturen in Schmelzmikroskopen kann allerdings nur bedingt Aufschluss über das Verhalten eines Brennstoffes in Wirbelschichten geben. Deshalb sollen Ergebnisse von

Ascheschmelzversuchen mit dem Agglomerationsverhalten einer Wirbelschicht-Verbrennungsanlage verglichen werden. Um den Einfluss des Bettmaterials zu ermitteln, sind bei den Schmelzversuchen geeignete Mischungen mit veränderlichen Anteilen von Asche und Bettmaterialien zu untersuchen.

### **1.3 Projektablauf**

Zunächst wurden vor allem technische Möglichkeiten zur Bestimmung des Materialabtrags durch die Hochtemperatur-Chlorkorrosion untersucht. Die Ergebnisse wurden dem projektbegleitenden Ausschuss vorgestellt. In Übereinstimmung mit dem Ausschuss wurde eine Versuchsmatrix zur Quantifizierung von Korrosionsraten in Abhängigkeit von der Brennstoffzusammensetzung und Wärmeübertragertemperatur festgelegt.

Um eine reibungslose Durchführung der aufwendigen Versuche und Messungen zu gewährleisten, wurden verschiedene Vorversuche an einer einfachen Pelletfeuerung (Abschnitt 3.1) durchgeführt. Außerdem wurden für beide Projektteile (Agglomeration und Chlorkorrosion) geeignete Sonden entwickelt und konstruiert. Parallel zur Sondenentwicklung wurden die für die Versuche notwendigen Brennstoffeigenschaften bestimmt und die Herstellung definierter "Modell-Brennstoffe" in die Wege geleitet.

Nach diesen Vorarbeiten wurden die Experimente zur Chlorkorrosion und zur Agglomeration ausgeführt. Bei den Korrosionsversuchen konnten zwar nicht alle vorgesehenen Messpunkte, jedoch alle Eckwerte mit den entwickelten Sonden an der 50-kW-Labor-Wirbelschicht des LTK untersucht werden. Die Schmelzversuche zur Agglomeration wurden an einem Gerät der Universität Stuttgart, die Agglomerationsversuche an der Wirbelschicht des LTK durchgeführt.

Die Verwendung von Heatpipes für die Durchführung der erforderlichen Messungen ist auf ihre besonderen Eigenschaften zurückzuführen [16]. In einem geschlossenen Behälter befindet sich eine Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem eigenen Dampf. Die Heatpipe ist somit über ihre gesamte Oberfläche nahezu isotherm. Aufgrund der Temperaturübertragung durch Verdampfen und Kondensieren ist eine hohe Wärmestromdichte bei niedrigen Temperaturgradienten gewährleistet. Der Rücktransport des Arbeitsfluids erfolgt mittels Schwerkraft (Thermosyphon) und/oder einer Kapillarstruktur (Docht) (siehe Abb. 1).

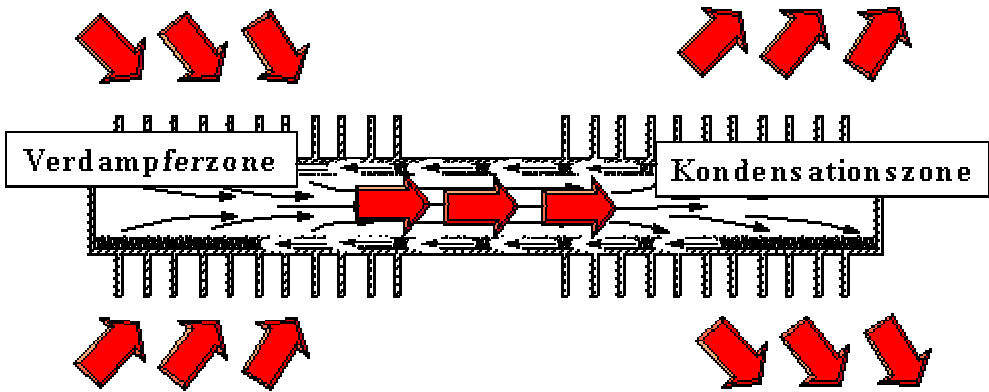


Abbildung 1: Aufbau einer Heatpipe

## 2 Einzelzielsetzung / Arbeitsprogramm

### 2.1 Quantifizierung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion

#### 2.1.1 Entwicklung der Heatpipe-Korrosionssonde

Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der Korrosionsrate in Abhängigkeit von Brennstoffzusammensetzung und Verbrennungsbedingungen. Dazu wurden speziell gefertigte Heatpipes mit definierten Eisen-Schichten beschichtet. Die Änderung der Schichtdicke ("Abtragsrate") ist ein Maß für den Korrosionsfortschritt.

Im Einzelnen wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

Festlegung der Anforderungen an die Heatpipes und ihrer Kühlung

Auswahl und Vergabe der Heatpipe-Fertigung an einen externen Partner

Auslegung und Konstruktion des Sondenkastens für die Heatpipes einschließlich Kühlung

Ermittlung eines geeigneten Beschichtungsverfahrens

Ermittlung eines geeigneten Schichtdicken-Messverfahrens

Zu (1): Festlegung der Anforderungen an die Heatpipes und ihrer Kühlung

Als Temperaturbereich für die Heatpipe-Oberflächentemperaturen wurde 400-600°C gewählt.

Die Rauchgastemperatur sollte bis zu 800°C betragen. Die Länge der Heatpipes wurde mit 270 mm bewusst klein gehalten, um die unter Punkt (5) beschriebene Schichtdickenmessung problemlos durchführen zu können. Aus den gewählten Oberflächendimensionen für den Rauchgas-beaufschlagten, beheizten Teil der Heatpipes (ca. 80 mm) ergibt sich eine maximale Wärmeübertragungsleistung von bis zu etwa 80 W pro Heatpipe.

Zu (2): Auswahl und Vergabe der Heatpipe-Fertigung an einen externen Partner

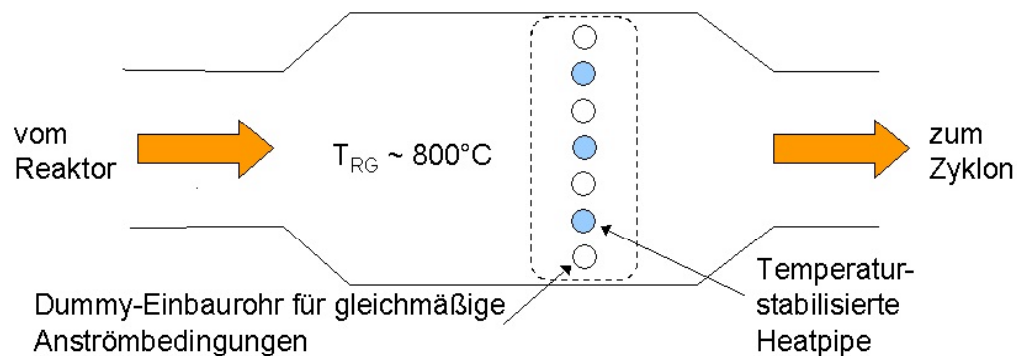
In dem ausgewählten Temperaturbereich stellt Cäsium ein geeignetes Wärmeträgermittel für Heatpipes dar. Aufgrund der günstig wählbaren Einbauposition mit Verdampfer unten und Kondensator oben ergeben sich keine besonderen Anforderungen an die Kapillarstruktur. Als Wandmaterial kommen hochlegierte korrosionsfeste Stähle in Frage. Für die Heatpipe-Fertigung konnte das Institut für Kernenergetik und Energiesysteme der Universität Stuttgart

gewonnen werden. Aufgrund günstiger Verfügbarkeit wurde Inconel 600 als Wandmaterial gewählt.

Zu (3): Auslegung und Konstruktion des Sondenkastens für die Heatpipes einschließlich Kühlung

Die Einstellung der Oberflächentemperatur der Heatpipes geschieht über eine Variation der Kühlleistung. Aufgrund der hohen Temperaturen wurde eine Luftkühlung gewählt, welche entsprechend der berechneten Wärmeübertragungsleistung maximal 80 W pro Heatpipe abzuführen hat. Die Temperaturstabilisierung geschieht über Regelkreise mit Temperaturfühlern in koaxialen Tauchhülsen der Heatpipes und motorgesteuerten Druckluftventilen.

Um Messungen zu 3 verschiedenen Temperaturen gleichzeitig durchführen zu können, wurde ein Sondenkasten für 3 separat gekühlte Heatpipes konstruiert. Er ermöglicht eine gleichmäßige Anströmung der Heatpipe-Sonden mit dem Rauchgas, das bei der Verbrennung der Modellbrennstoffe entsteht. Die Position der Heatpipe-Sonden im Rauchgaskanal wird aus der folgenden Abbildung deutlich:



**Abbildung 2: Rauchgaskanal mit 3 Heatpipes für 3 unterschiedliche Oberflächentemperaturen (Blick von oben)**

Zu (4): Ermittlung eines geeigneten Beschichtungsverfahrens

Verschiedene Beschichtungsverfahren wurden auf ihre Anwendbarkeit für die Korrosionssonden geprüft. Schließlich wurde festgelegt, auf die Heatpipes eine galvanische Reineisenschicht aufzubringen. Diese Entscheidung fiel aus folgenden Gründen auf Reineisen:



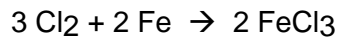
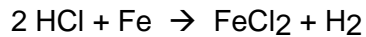
Wichtigstes Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der Abhängigkeit der Hochtemperatur-Chlorkorrosion vom

Chlorgehalt der Bio-Brennstoffe

Oberflächentemperatur der Wärmeübertrager und

Schwefel-Chlor-Verhältnis der Bio-Brennstoffe.

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



Da die Einzelversuchsdauer aufgrund der erforderlichen Anzahl der Messungen so gering wie möglich gehalten werden muss (1 Versuch / Tag), war es also nötig, ein nicht korrosionsbeständiges Material zu wählen, das sich zudem noch im geeigneten Maße auftragen lässt. Außerdem musste für die aktive Schicht eine Detektionsmethode (Schichtdickenmessung vorher und nachher) gefunden werden, welche sowohl technisch als auch im zeitlich vorgegebenen Rahmen durchführbar ist. Ein reines Material, wie nicht legiertes Eisen, lässt sich leichter als Schicht aufbringen als definierte Stahllegierungen. Als Beschichtungsmethode standen vor allem zwei Verfahren zur Auswahl:

- Galvanik (im eigenen Labor oder Vergabe)
- Aufdampfen (Plasmaspritzen) in einem externen Labor

Die Entscheidung fiel aufgrund der höheren Verfügbarkeit, den geringeren Kosten und den Ergebnissen zahlreicher Versuchsreihen mit unterschiedlichen Chemikalien, Zusätzen, Temperaturen und Stromdichten auf die galvanische Beschichtung. Abbildung 3 zeigt die beschichteten Heatpipes vor einem Verbrennungsversuch.



**Abbildung 3: Reineisenbeschichtete Heatpipes**

Zu (5): Ermittlung eines geeigneten Schichtdicken-Messverfahrens

Für die Schichtdickenmessungen gibt es im wesentlichen drei Methoden.

Die optische Erkennung der freigelegten Stellen einer sehr dünnen Schicht oder verschiedenen hohen Stufenschichten, die Differenzhöhenmessung zu einer inerten Referenzschicht (Profilometer „Alpha-Stepper“) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

Die Röntgenfluoreszenz erwies sich dabei als technisch am ehesten realisierbar, obwohl die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Schichtdickenänderung besonders bei geringen Abtragsraten nicht sehr hoch ist.

Den bisher erwähnten Verfahren lagen eine direkte Beschichtung der Heatpipe-Oberfläche (Inconel 600) zugrunde. Sowohl für die galvanische Beschichtung als auch für die Röntgenfluoreszenz muss als Kontrastschicht zuvor Kupfer aufgetragen werden. Es wurde zunächst eine Schichtdicke von 60-100µm Kupfer festgelegt, die von einer externen Firma

erzeugt wird. Nach einigen Versuchen wurde die Cu-Schichtdicke auf 1000µm erhöht, um den Aufwand für die Galvanisierung der Proben zwischen den einzelnen Versuchen zu reduzieren.

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

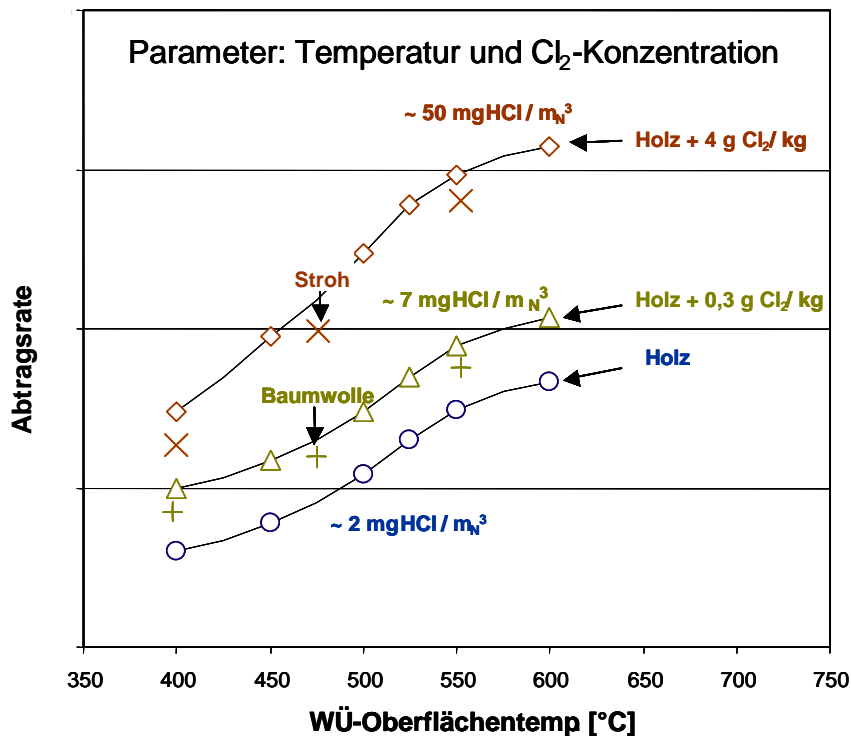
### 2.1.2 Versuchsprogramm zur Quantifizierung der Hochtemperatur-Chlorkorrosion

Für die Durchführung der Korrosionsversuche wurden Modellbrennstoffe mit definierten Eigenschaften hergestellt. Die für die Verbrennungsversuche benötigten Modellbrennstoffe sollten aufgrund der Zielsetzung verschiedene Chlor- und Schwefelgehalte aufweisen. In Übereinstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde als Chlorträger Ammoniumchlorid und als Schwefelträger Methionin bestimmt. Bei beiden Chemikalien ist die Oxidationsstufe des betreffenden Elements so gewählt, dass eine Übereinstimmung mit deren Hauptvorkommen in Bio-Brennstoffen sichergestellt ist. Da es sich bei den entscheidenden Korrosionsschritten um Redoxreaktionen handelt, ist unter anderem die Oxidationsstufe die treibende Kraft. Außerdem mussten die Gegenionen beziehungsweise Molekülreste so gewählt werden, dass mit ihnen kein Störfaktor mit aufgenommen wird, der z.B. die Ascheeigenschaften wesentlich verändert. Mit den so erhaltenen Molekülanteilen wurden dann anhand der später aufgeführten Hauptversuchsmatrix die Chemikalienmengen berechnet und deren Einarbeitung in geeignete Brennstoffformen (6mm Pellets) so geplant, dass unter Berücksichtigung des Wassergehalts des Ausgangsmaterials (Fichtensägemehl) und des Endproduktes die Chemikalien-Konzentrationen abzüglich der Molekülreste und Gegenionen die geforderten Werte erreicht.

Damit sind die zu verändernden Parameter der Brennstoffe abgedeckt. Zusätzlich wurde während den Hauptversuchen die Sondentemperatur eingestellt.

Um den Einfluss des Chlor- und des Schwefelgehaltes auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen wurden zwei Messreihen durchgeführt.

Für die erste Messreihe, die Hauptmessungen, sollten die Parameter Brennstoff und Temperatur wie in Abbildung 4 dargestellt gewählt werden. In dem Diagramm sind ebenfalls dazugehörige Abtragswerte, wie sie erwartet wurden, qualitativ skizziert [17].



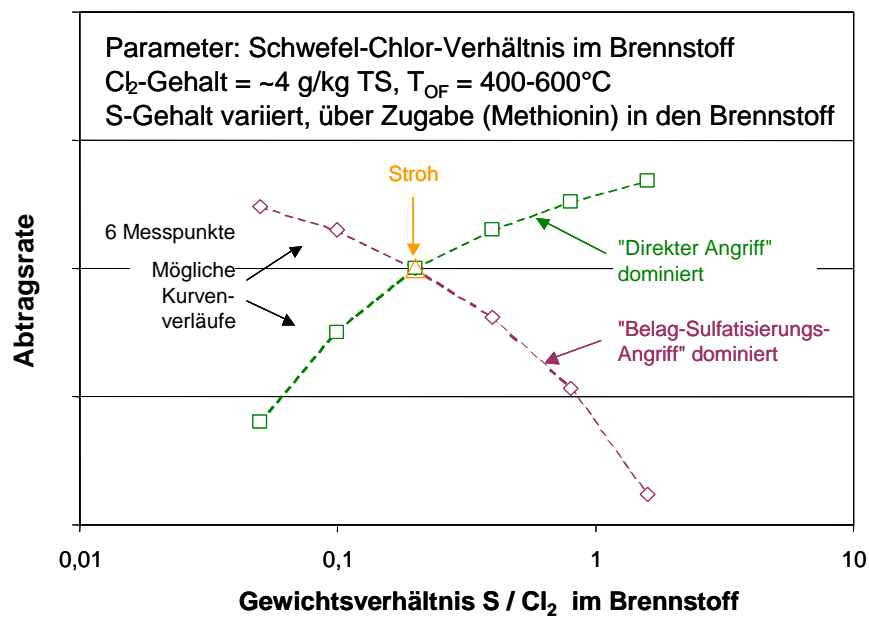
**Abbildung 4: Versuchsmatrix und möglicher Verlauf der Abtragsrate für Variation des Chlorgehalts und der Oberflächentemperatur der Wärmeübertrager**

Die zweite Messreihe behandelt das Schwefel-Chlor-Verhältnis in Biobrennstoffen. Die dafür vorgesehenen Parameterwerte sind in Abbildung 5 dargestellt, wiederum zusammen mit erwarteten Kurvenverläufen für die zu ermittelnden Abtragsraten, hier mit zwei Varianten. Die Lage der Kurven wird dabei vom dominierenden Reaktionsschritt der Hochtemperatur-Chlorkorrosions-Reaktionen bestimmt. In Frage kommen je nach reaktiver Komponente der "direkte Chlorangriff" und der "Belagsulfatisierungs-Angriff" [7].

Im einen Fall ist die dominierende reaktive Komponente Chlor und/oder Chlorwasserstoff, welcher durch die Belagschicht an die Oberfläche des Wärmeübertragers diffundiert. Es erfolgt also ein „direkter Angriff“ der im Rauchgas enthaltenen Komponenten. Hier steigt mit höherem Chlorgehalt unabhängig vom Schwefelgehalt auch die Abtragsrate (siehe Abbildung 5, grüne Kurve).

Handelt es sich bei den reaktiven Komponenten jedoch um Alkali- und/oder Erdalkalichloride, lagern sich diese bevorzugt auf den Vorderseiten der kühlen Wärmeübertrager ab. Nach

einiger Zeit werden die Chloride durch Sulfate des Belags sulfatisiert. Hierbei frei werdendes Chlor diffundiert in der Belagschicht und kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Fe-Grenzfläche treffen. Es entsteht ein hohes Korrosionspotential, welches als „Belag-Sulfatisierungs-Angriff“ bezeichnet wird. Werden nun durch höhere Schwefelgehalte im Brennstoff diese Chloride bereits in der Feuerung sulfatisiert, stehen sie nicht mehr zur Ablagerung an den Wärmeübertragern zur Verfügung und die Abtragsrate müsste mit steigendem Schwefelgehalt zurückgehen [8] (violette Kurve).



**Abbildung 5: Versuchsmatrix und mögliche Verläufe der Abtragsrate für S/Cl-Variation**

Ziel der Messungen ist also eine Bestimmung des tendenziellen Einflusses auf die Chlorkorrosion.

## 2.2 Agglomeration

Die niedrigen Sinter- und Ascheerweichungstemperaturen führen in Wirbelschichtfeuerungen zum Verkleben der Bettpartikel (Coating und Agglomeration) und zu Anbackungen an den Brennkammerwänden und den Heizflächen. Die Bestimmung von Ascheerweichungs- und Schmelztemperaturen in Schmelzmikroskopen kann nur bedingt Aufschluss über das Verhalten eines Brennstoffes in Wirbelschichten geben. Deshalb sollen Ergebnisse von Ascheschmelzversuchen mit dem Agglomerationsverhalten einer Wirbelschichtverbrennungsanlage verglichen werden.

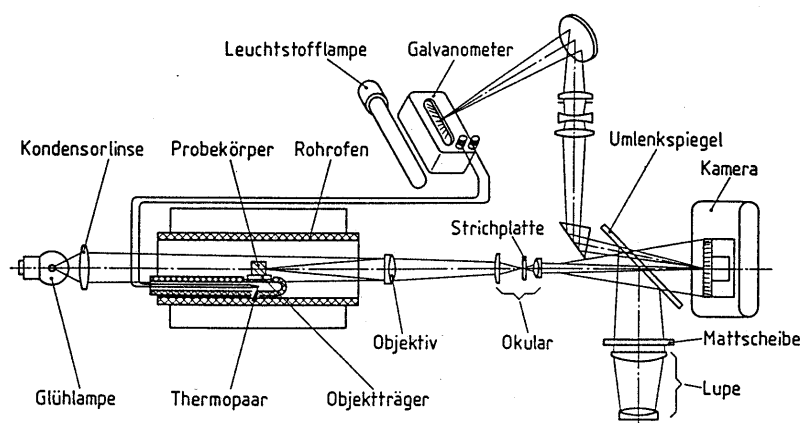
Die Untersuchungen zum Agglomerationsverhalten wurden daher in 2 Bereiche unterteilt:

- Laborascheschmelzversuche, um eine breite Matrix von unterschiedlichen Brennstoffasche-Bettmaterial-Zusatzstoff Gemischen abzudecken und
- Verbrennungsversuche mit ausgewählten Parametern, um die Übertragbarkeit der Laborversuche zu erfassen

Außerdem werden Daten über Mehrstoffgemische im Bezug auf eutektisches Verhalten gesammelt, um damit zu prüfen, ob eine Annäherung an diese Werte auf Grenzflächenreaktionen (Bettmaterial / Brennstoffasche / Zusatzstoffe) hinweist. Dies wäre eine Erklärung für die unerwartet niedrigen Reaktionstemperaturen, bei denen bereits Agglomerate gebildet werden [14, 15].

### 2.2.1 Laborascheschmelzversuche

Für die Laborversuche mussten Veraschungsverfahren sowie Ascheschmelzverfahren geprüft und für die Durchführung bestimmt werden. Bei diesen Ascheschmelzversuchen nach DIN 51730 werden die zu untersuchenden Brennstoffe zunächst verascht und in definierte Formen (z.B. Würfel) gepresst. Anschließend wird der Aschewürfel erhitzt. Über ein Mikroskop wird die Formänderung beobachtet und aufgezeichnet (siehe Abbildung 6).



**Abbildung 6: Schematische Darstellung des Erhitzungsmikroskops nach DIN 51730**

Die Herstellung der Aschen wurde in Übereinstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss an den Entwurf einer europaweiten Norm (CEN/TC 335, Vorschrift zur Bestimmung des Aschegehalts von festen Biomassen, Stand Oktober 2001) angelehnt und mit folgendem Temperatur-Rampenprogramm hergestellt:

- Gefäß und Probe werden bei 105°C getrocknet
- Proben werden in 50min auf 250°C aufgeheizt und 60min bei 250°C gehalten
- Proben werden in 60min auf 550°C  $\pm 10^\circ\text{C}$  aufgeheizt und 120min bei 550°C  $\pm 10^\circ\text{C}$  gehalten
- Temperatur wird weitere 30min bei 550°C  $\pm 10^\circ\text{C}$  bis zur Massenkonstanz ( $< 0,2\text{mg}$ ) gehalten

Im Gegensatz zur DIN 51719 (Temperatur-Rampenprogramm mit 815°C Maximum) bleiben hier flüchtige anorganische Verbindungen (hauptsächlich Alkalien und Silicate), die an Mikropartikeln adsorbieren oder als Aerosol ausgetragen werden, größtenteils in der Asche. Gerade diese Verbindungen sind maßgeblich an der Bildung der schädlichen Bettverklebungen beteiligt.

Ausgewählte Matrixpunkte (Aschemischungen) wurden auch in spontaner Verbrennung bei 850°C hergestellt, um ausgehend von der DIN 51719 auch den ungünstigsten Bereich in Bezug auf Erhaltung der niedrigschmelzenden Aschekomponenten abzudecken.

Die so erhaltenen Aschen wurden dann zu definierten Körpern unter definierten Bedingungen gepresst, um in Anlehnung an die DIN 51730 ihr thermisches Verhalten zu bestimmen. Die diskutierten Körperformen waren

- Würfel,
- Kegelstumpf und
- Zylinder.

Auch verschiedene Herstellungsverfahren dieser Prüfkörper (Presskraft, Milieu) wurden geprüft und ein Gesamtverfahren anhand von Versuchsreihen entwickelt, das im Hinblick auf zukünftige Prüfverfahren dieser Art die sinnvollste Lösung darstellt und den wirklichen Reaktionsbedingungen so nahe wie möglich kommt.

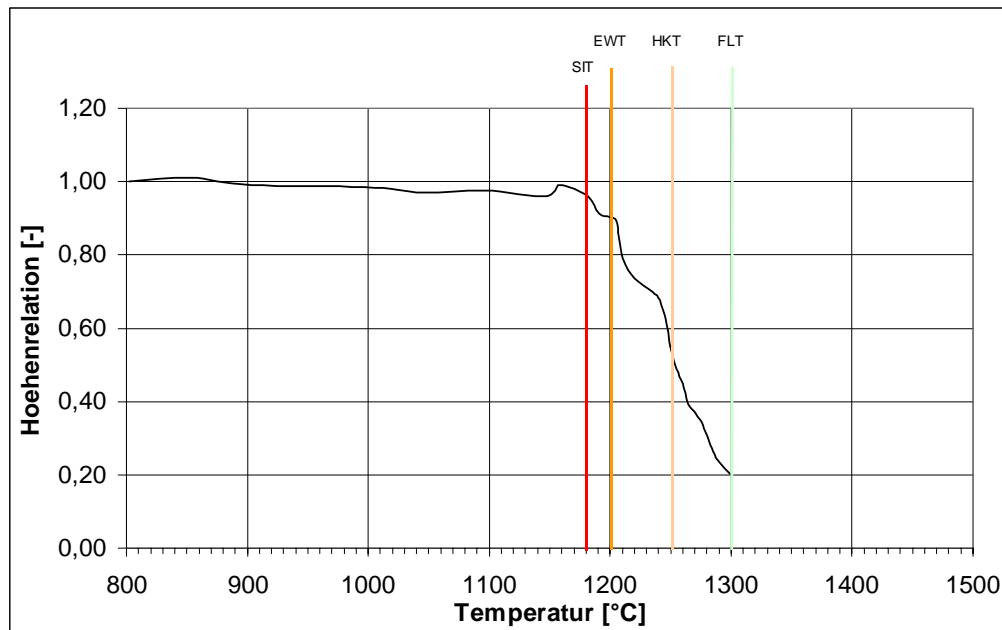
Dazu wurde auch die Schmelzatmosfera im Bezug auf ihr oxidierendes Verhalten bei ausgewählten Matrixpunkten variiert.

Ein weiteres Hauptaugenmerk lag auf der Auswertung der erhaltenen Versuchsbilder. Für die Auswertung standen mehrere Darstellungsformen zur Verfügung, die sich zum Teil stark voneinander unterscheiden. Grund dafür sind einerseits die zur Verfügung bzw. Auswahl stehenden Erhitzungsmikroskope und die damit einhergehende Software, zum anderen die nach DIN vorgegebenen charakteristischen Temperaturen. Eine möglichst enge Anlehnung an die DIN ist wünschenswert, um den Anforderungen der Industrie gerecht zu werden. Allerdings deckt die DIN nicht alle für Biomasse-Asche relevanten Punkte ab, und ist in seiner Darstellung nicht immer sehr aussagekräftig.

Mögliche Verfahren sind:

- Auswertung nach DIN 51730, wobei in der alten Ausgabe noch 3 Charakteristische Aschetemperaturen vorgegeben sind. In der neuen Ausgabe (1998) wurde ein vierter Punkt aufgenommen, die "Sphärischtemperatur". Diese Kontur wird allerdings wohl selten auftreten. Die für unsere Zwecke eher relevante Sintertemperatur findet in dieser DIN keine Berücksichtigung. Anhand einer Videoaufzeichnung können die gesuchten Punkte ermittelt werden.
- Auswertung nach Höhe: Hierbei wird die Höhe der Probe, bezogen auf die Ausgangshöhe, über der Temperatur aufgetragen. Mit dieser Methode lässt sich in der Regel der Sinterpunkt besonders gut ermitteln, da es beim Sintern zu oft erheblichen Volumenverringerungen kommt, die im Konturenbild als Höhenverringerungen leicht zu messen sind (siehe Abbildung 7, Punkt SIT). Auch hier werden die gesuchten Punkte anhand einer Videoaufzeichnung ermittelt.
- Die Fa. Hesse, Hersteller von Erhitzungsmikroskopen, hat eine sehr effiziente Bilderkennungssoftware entwickelt. Damit können die beiden vorgenannten Methoden zusammen in einem Diagramm dargestellt werden. Allerdings findet nicht der Bezug zur Höhe Anwendung, sondern ein so genannter Formfaktor.





**Abbildung 7: Schmelzverlauf eines Probekörpers, bezogen auf seine relative Höhe**

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

**Tabelle 1: Charakteristische Temperaturen des Ascheschmelzverhaltens**

Der Sinterbeginn darf keinesfalls mit dem Sinterungspunkt verwechselt werden. Dieser steht für den Bereich der höchsten Verdichtung, also dem Ende des Sintervorganges.

Für die Versuchsreihe wurde entschieden, nach der neuen Ausgabe der DIN 51730 (1998) auszuwerten, mit Aufnahme des Sinterbeginns (SIT), und Darstellung des Höhenverlaufes in einem Diagramm.

Die Bezeichnung der charakteristischen Temperaturpunkte erfolgt nach deutschen Abkürzungen, der Kennbuchstabe nach DIN; die englische Bezeichnung werden nicht verwendet (siehe Tabelle 1).

Neben dem Vergleich möglicher Auswerteverfahren wurde schließlich der Einfluss des Bettmaterials untersucht. Dazu wurden die Aschen mit möglichen Bettmaterialien definiert vermischt.

Für die Festlegung der Versuchsmatrix für die Ascheschmelzversuche wurden folgende zur Verfügung stehenden Substanzen vorgesehen:

- Fichtenholz
- Weizenstroh
- Baumwollreste
- Gras bzw. Heu
- Quarzsand  $\text{SiO}_2$
- Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Molochit  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
- Olivin  $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeSiO}_4$
- Dolomit  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

#### Versuchsmatrix:

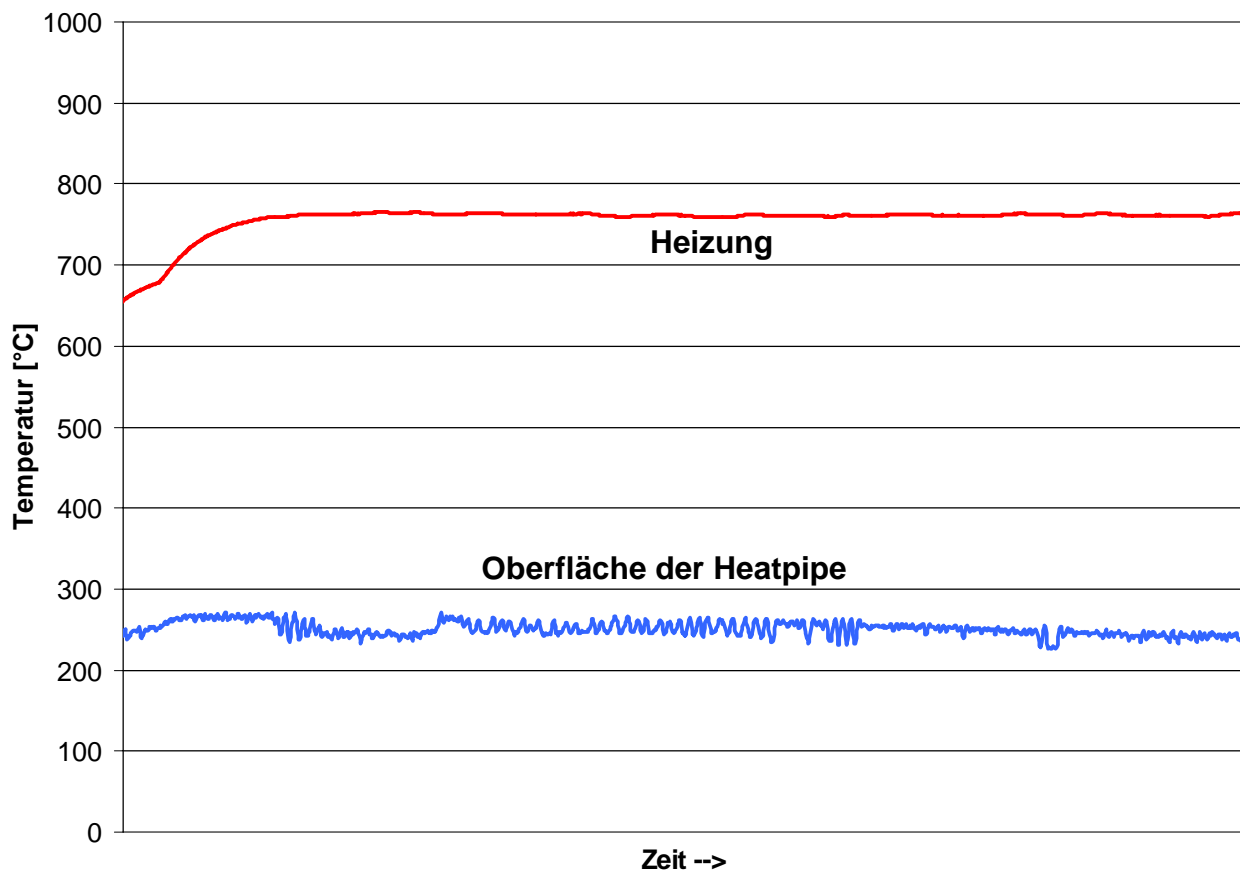
Für die Matrix wurden die Brennstoffe Stroh, Gras und Fichte verwendet und in den zwei oben genannten Veraschungsverfahren, bei 550°C und 850°C, verascht. Die so erhaltene Asche wurde in unterschiedlichen Masseverhältnissen mit den Bettmaterialien Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Olivin ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \bullet \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) vermischt. Auch sollte der Einfluss eines Additivs, in diesem Fall gebrannter Kalk ( $\text{CaO}$ ) und der Einfluss der Atmosphäre, oxidierend bzw. reduzierend, ermittelt werden. Um die Versuchsreihe am Erhitzungsmikroskop in einem zeitlich machbaren Rahmen zu halten, wurden bestimmte Parameter, wie z.B. "oxidierend/reduzierend" und "Olivin" sowie "Zugabe des Additivs", nur stichprobenartig eingestellt.

#### 2.2.2 Verbrennungsversuche zum Agglomerationverhalten

Die Materialien (Brennstoff, Additiv, Bettmaterial) der Verbrennungsversuche zum Agglomerationsverhalten orientieren sich an den Laborversuchen.

Für die Bestimmung des Agglomerationsverhaltens im Bett der Verbrennungsanlage wurde eine Heatpipe-Sonde zur Tauchheizflächensimulation konstruiert. Diese Sonde enthält Thermoöl als Arbeitsfluid. Dadurch stellen sich bei waagrechter Installation etwa 250°C Rohrwandtemperatur im aschebeladenen Wirbelbett ein. Geeignete Vorversuche bestätigten die Eignung des Systems (siehe Abbildung 8).

Die für die Tauchheizflächen typische Wandtemperatur von 250 - 270°C konnte über die gesamte Versuchsdauer gut konstant gehalten werden.



**Abbildung 8: Temperaturverlauf auf der Oberfläche des Thermoölsystems**

Es wurde bei Betttemperaturen von 800°C, 850°C und 900°C solange Brennstoff gefördert, bis eine definierte Brennstoffmasse erreicht wurde oder sich die charakterisierenden Fluidisierungseigenschaften der Wirbelschicht merklich änderten. Bei Versuchen mit 850°C wurde das Bettmaterial variiert und ein Additiv zur Verringerung der Agglomerationsneigung zugegeben. Dadurch kann bestimmt werden, bei welchen Parametern im Bett mit dem Beginn betriebsstörender Agglomeration gerechnet werden muss. Zusätzlich wurde der Korndurchmesser des Bettmaterials variiert und durch eine geeignete Konstruktion der Tauchheizfläche parallel eine heiße (Betttemperatur) und eine kalte (Tauchheizflächentemperatur) strömungsarme Zone im Wirbelbett erzeugt.

### 3 Versuchseinrichtungen

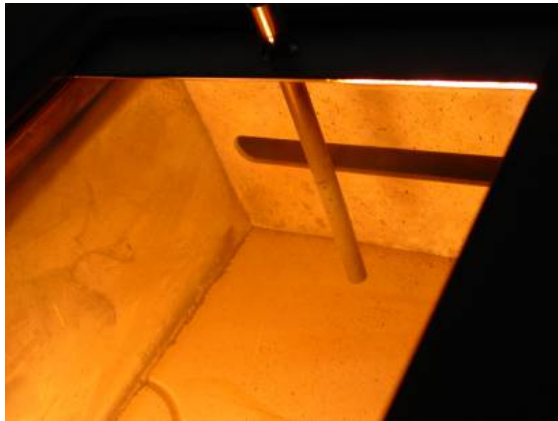
#### 3.1 Verbrennungsanlagen für die Korrosionsversuche

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



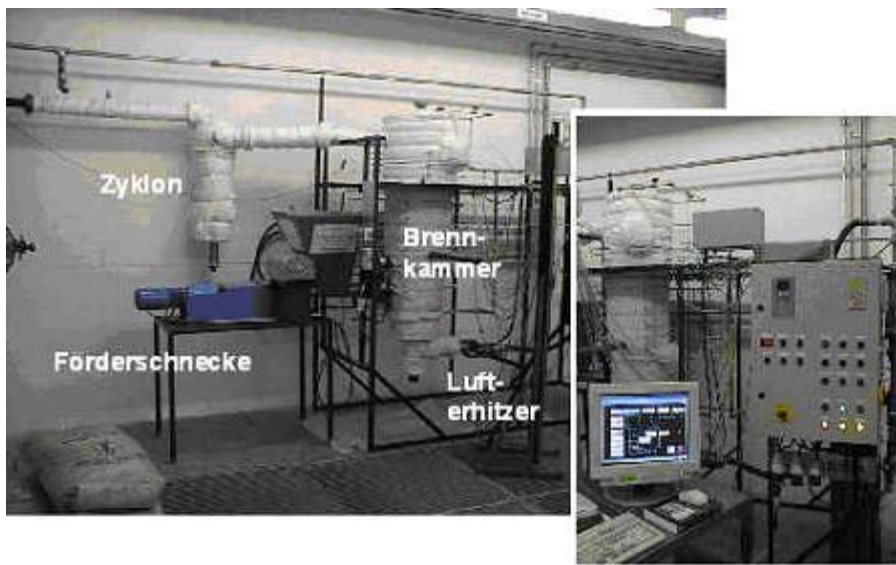
**Abbildung 9: Korrosions-Vorversuche mit Rauchgasanalytik**

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



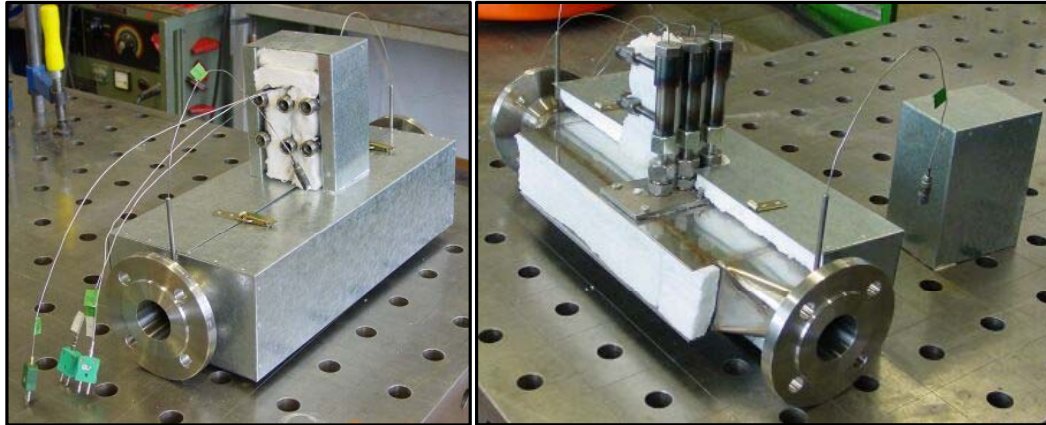
**Abbildung 10: Fe-beschichteter Cu-Stab im Vorversuch**

Eine bereits vorhandene stationäre Wirbelschichtverbrennungsanlage ist zur Durchführung der Hauptversuche (sowohl Chlorkorrosion als auch Agglomeration) vorbereitet worden. Für diese Einrichtung wurde eine neue elektrische Beheizung installiert und der Einbau des erforderlichen Sondenkastens (siehe Abbildung 12) in den Rauchgaskanal ermöglicht.



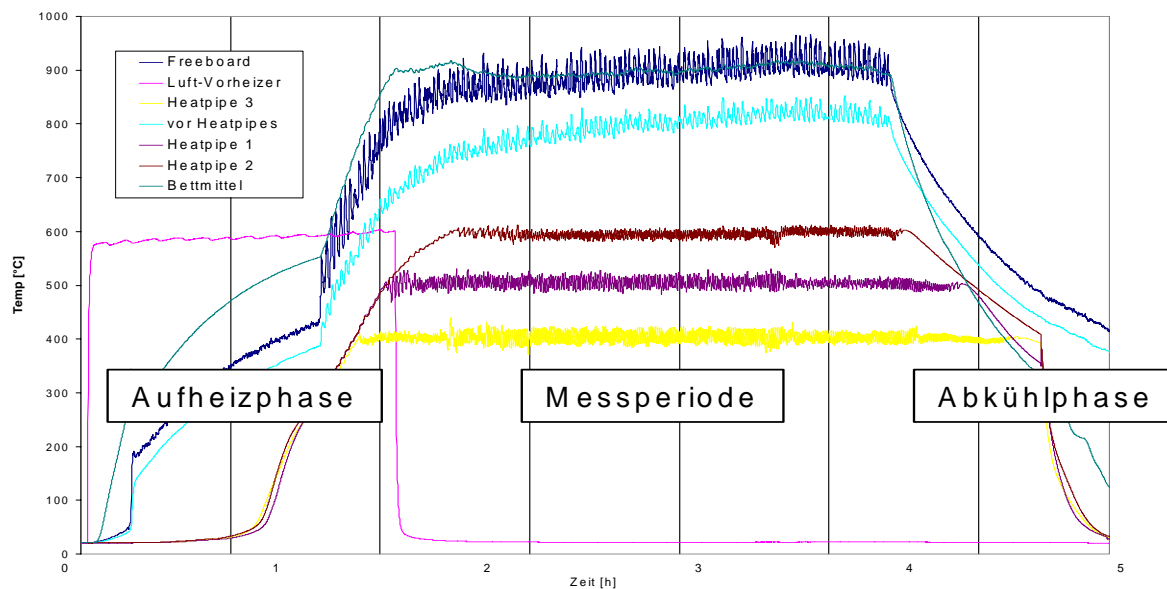
**Abbildung 11: 50kW Wirbelschicht-Brennkammer mit Steuerung**

Die Konstruktion des Sondenkastens für die Korrosionsversuche erfolgte so, dass sowohl Geschwindigkeit als auch Temperatur des Rauchgases trotz des Modellcharakters der Versuchsanlage den Dimensionen von herkömmlichen Feuerungen entsprechen.



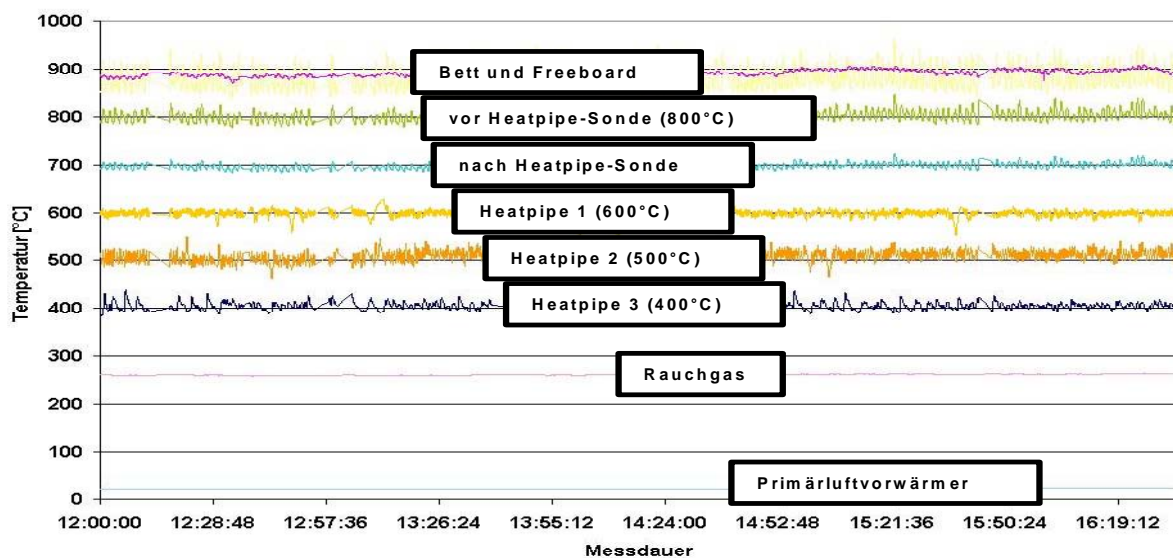
**Abbildung 12: Wärmegedämmter Sondenkasten mit Temperaturfühlern und Kühlanschlüssen**

Aufgrund der physikalischen Rauchgasbedingungen in realen Feuerungen sollte versucht werden, die Rauchgastemperatur auf 820°C zu erhöhen, statt wie vorgesehen 750°C einzustellen. Dies gelang jedoch aufgrund der hohen Wärmeverluste der Versuchsanlage nur zum Teil; die sich einstellende Rauchgastemperatur vor den Sonden beträgt ~800°C.



**Abbildung 13: Beispiel für einen Versuchsverlauf**

Die Korrosionsversuche bestehen aus einer Aufheizphase, bei der der Reaktor u. a. elektrisch auf 800°C gebracht wird, und einer anschließenden Korrosionsphase (Messperiode), bei der eine definierte Masse an Modellbrennstoff verbrannt wird und einer Abkühlphase (siehe Abb. 12). So entsteht Rauchgas, das die temperaturgeregelten Heatpipesonden mit der erforderlichen Geschwindigkeit und Temperatur passiert. Die Temperaturen der Heatpipe-Sonden werden mittels Luftkühlung der Kondensationszonen eingestellt. Ein Temperaturverlauf an den Heatpipes ist in Abbildung 14 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Heatpipe-Temperaturen mit guter Genauigkeit eingestellt und gehalten werden können.



**Abbildung 14: Beispiel für Temperaturverläufe während einer Korrosionsmessung**

### 3.2 Ascheschmelzmikroskop für die Agglomerationsmessungen

Zunächst war geplant, die Messungen zum Ascheschmelzverhalten an einem Erhitzungsmikroskop der Firma Leica am Lehrstuhl Thermische Kraftanlagen durchzuführen. Hierzu wurde der Rohofens des Erhitzungsmikroskop ersetzt. Der Ersatzofen entspricht allerdings nicht mehr dem Originalofen, die elektrischen Anschlüsse sind den gängigen Sicherheitsvorschriften angepasst, auch ist die Baulänge des neuen Ofens etwas größer. Im Zuge der notwendigen Anpassungsarbeiten wurden weitere Verbesserungen am Erhitzungsmikroskop vorgenommen. So wurde das abgenutzte Thermoelement ersetzt und bediener-freundlicher angeordnet. Die LCD-Anzeige der Ofensteuerung wurde mittels Spiegel in die Nähe des Würfel-Schattenbildes projiziert, um den Bildausschnitt und damit die



Würfelgröße zu optimieren. Dadurch ergibt sich eine Erleichterung bei der Auswertung am Bildschirm.

Es kann bei diesem Gerät pro Analysengang jedoch nur eine Probe geschmolzen werden, bei drei Analysengängen am Tag. Damit wäre der Zeitrahmen für die durchzuführenden Arbeiten durch die vorangegangene Wartezeit gesprengt worden.

So blieb noch die Option, die Versuchsreihe am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfesselwesen der Universität Stuttgart durchzuführen.

An diesem Institut steht ein Gerät der Fa. Carbolite zur Verfügung. Das Gerät besteht aus den Einheiten Ofen mit Steuerung und Videokamera, Bildschirm und Videorecorder (Abbildung 15).



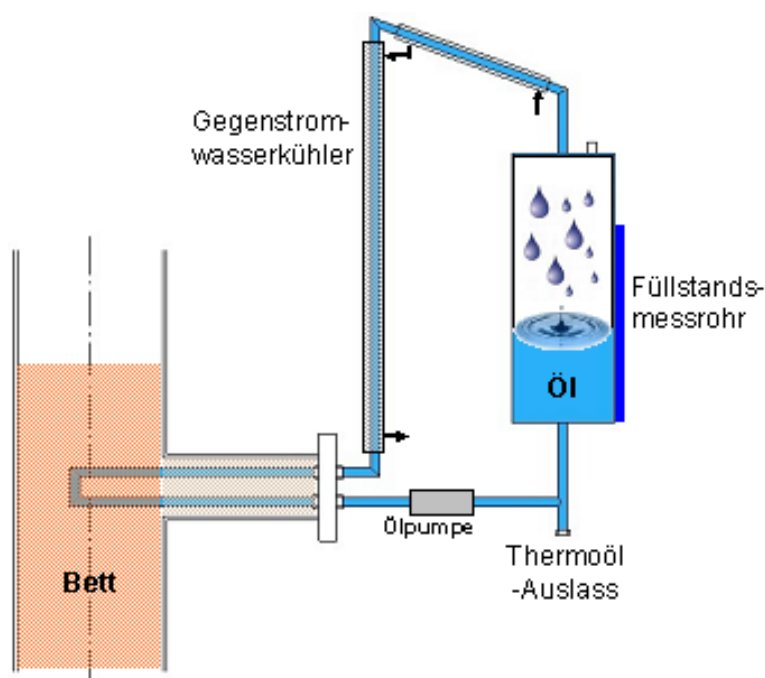
**Abbildung 15 Asche-Schmelzmikroskop an der TU Stuttgart**

Die Maximaltemperatur des Ofens beträgt  $1500^{\circ}\text{C}$ , die Aufheizrate ca.  $10\text{ K/min}$ . Der Innendurchmesser des Rohrofens beträgt  $79\text{ mm}$ . Mit dem vorhandenen Zoom-Objektiv sind vier Proben pro Analysengang möglich, pro Tag können 4 bis 5 Analysen durchgeführt werden. Die Versuche können unter oxidierender respektive reduzierender Atmosphäre durchgeführt werden.

Die von der Videokamera aufgezeichneten Bilder werden mittels Videorecorder auf einer Kassette gespeichert. Die Daten werden mit geeigneter Software digitalisiert, die Proben können dann am Bildschirm bzw. an einem ausgedruckten Standbild abgemessen werden.

### 3.3 Verbrennungsanlage für die Agglomerationsversuche

Für die Durchführung der Verbrennungsversuche zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens wurde im Prinzip die Verbrennungsanlage der Hochtemperatur-Korrosionsversuche verwendet. Abbildung 16 zeigt, wie die Bereitstellung einer Tauchheizfläche im Wirbelbett realisiert wurde.



**Abbildung 16: Schema des Versuchsaufbaus der Verbrennungsanlage für die Agglomerationsversuche**

Die Oberflächentemperaturen können gut eingestellt und konstant gehalten werden (siehe Abbildung 17).

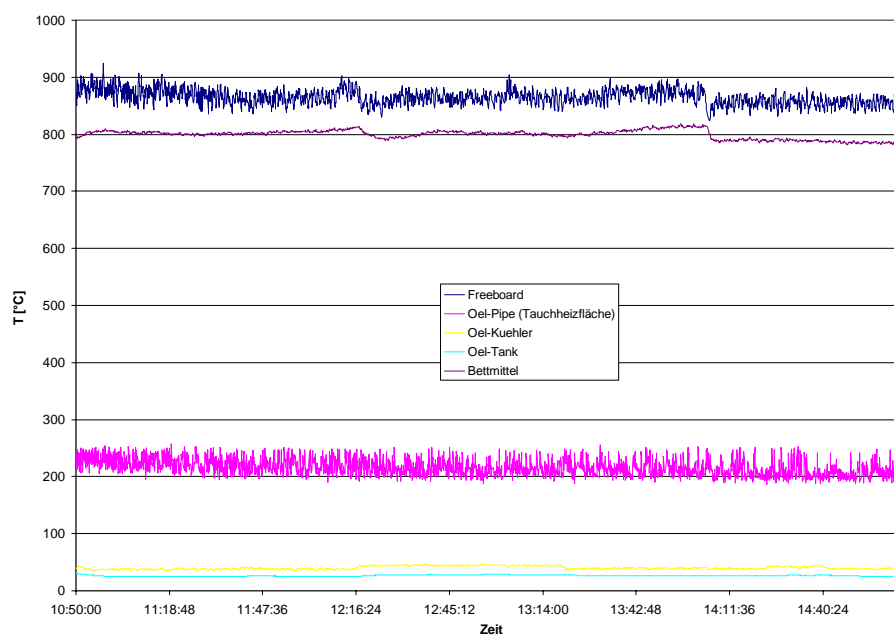


Abbildung 17: Beispiel für Temperaturverläufe während eines Verbrennungsversuchs mit Tauchheizfläche

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Korrosion

Vor der Durchführung der Verbrennungsversuche wurde die Zusammensetzung der Modellbrennstoffe analysiert. Diese Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

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

Tabelle 2: Analyseergebnisse der verwendeten Modellbrennstoffe

Die Schwankungen des Cl-Gehalts zwischen 3,0 und 5,3 g/kg Trockensubstanz bei den Chargen für hohen Chlorgehalt (nominell 4,0 g/kg) sind wohl auf nicht ausreichende Vermischung des NH<sub>4</sub>Cl mit dem Fichtenholz-Sägemehl bzw. unzureichend statistisch gestreute Probenahme zurückzuführen. Da für jede Messung jedoch eine größere Menge

Brennstoff verfeuert wurde, dürften sich diese Schwankungen in ihrem Effekt auf die Korrosion weitgehend ausgleichen.

Die Dauer der Korrosionsversuche wurde über die Verbrennung einer konstanten Brennstoffmasse bestimmt. Bei zu hoher Brennstoffmasse, war der Fe-Abtrag so groß, dass die erforderlichen Schichtdicken durch Röntgenfluoreszenz nicht mehr mit akzeptablen Messfehlern bestimmt werden konnten. D.h., der Messfehler der (dickeren) Ausgangsschicht lag bei geringer Korrosion im Bereich der Abtragsrate. Zusätzlich wurden die Schichten bei hohen Korrosionsraten komplett zerstört, sodass keine Messung mehr möglich war (siehe Abbildung 18).

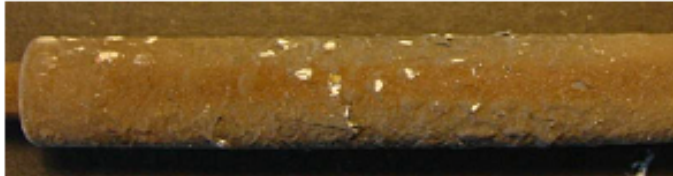


**Abbildung 18: Holz mit 5g Cl / kg bei 820°C Rauchgas- und 500°C Heatpipe-Temperatur**

Daraufhin wurde die Brennstoffmasse in kleinen Schritten reduziert, bis reproduzierbare Ergebnisse mit akzeptablen Abweichungen und Messfehlern bei allen Korrosionsstärken erzielt werden konnten. Die Probenbeläge bestehen nun, je nach Heatpipe-Temperatur und Brennstoff, aus einer Staubschicht, einer darunter liegenden Oxidschicht und einer intakten Fe-Schicht, die als Differenzschicht gemessen werden kann (siehe Abbildung 19).

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

Probe 1 (Kopfmitt) mit Belagschicht & Staub-Ablagerungen



Probe 1 (Kopfmitt) mit Belagschicht ohne Staub (Oxidschicht sichtbar)



Abbildung 19: Holz ohne Zusatz bei 800°C Rauchgas- und 400°C Heatpipe-Temperatur

In Abbildung 20 sind für den Anströmbereich die gemessenen Materialabträge für verschiedene Brennstoffe dargestellt.

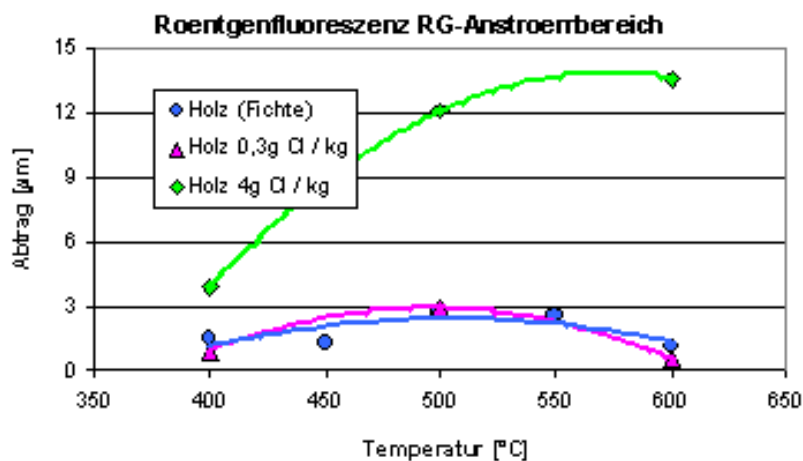


Abbildung 20: Messungen des Materialabtrags im Anströmbereich bei Variation des Chlorgehalts

Ein deutlicher Einfluss der Oberflächentemperatur und des Brennstoff-Chlorgehalts ist ersichtlich.

Bei der Temperaturabhängigkeit ist zunächst ein Ansteigen und dann ein Trend zur Abschwächung der Korrosion oberhalb 500-550°C erkennbar. Dass eine solche Abschwächung unter bestimmten Bedingungen auftreten kann, war uns von einem Anlagenbauer als Möglichkeit genannt worden [18], auch gibt es Messungen des Chlorgehalts von Ablagerungsschichten aus dem Heizkraftwerk Falun [19], welche auf ein solches Verhalten hindeuten, jedoch wurden unseres Wissens noch keine detaillierten Abtragsmessungen hierzu publiziert.

Ein möglicher Grund für die Abschwächung der Korrosion bei hohen Oberflächentemperaturen ~600°C ist die Gaskinetik. Bei niedrigen Temperaturen behindern die Beläge das Verdampfen der Eisenchloride. Die Chloride verbleiben in den Belägen und stehen nach erneuter Oxidation wieder für den Chlorangriff zur Verfügung. Bei hohen Temperaturen dominiert dagegen das direkte Abdampfen der Fe-Chloride durch die Belagschicht und zusätzlich kondensieren Alkalichloride in geringerem Maße.

Hinsichtlich der Variation des Brennstoffs ist die bekannte Steigerung der Abtragsrate bei Brennstoffen mit hohem Chlorgehalt mit dieser Messmethode deutlich darstellbar. Der moderate Cl-Gehalt von 0,3 g Cl / kg führt jedoch gegenüber dem naturbelassenen Brennstoff (~ 0,1 g Cl / kg) noch nicht zu einer signifikanten Erhöhung der beobachteten Korrosionsrate.

Für den Abströmbereich sind die erhaltenen Ergebnisse in Abbildung 21 wiedergegeben.

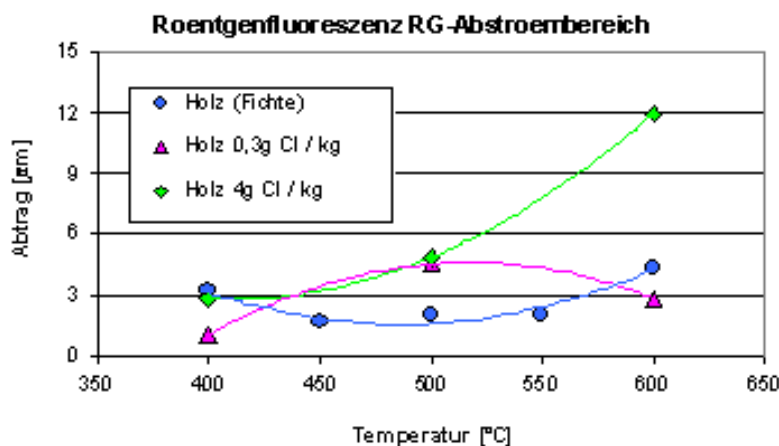
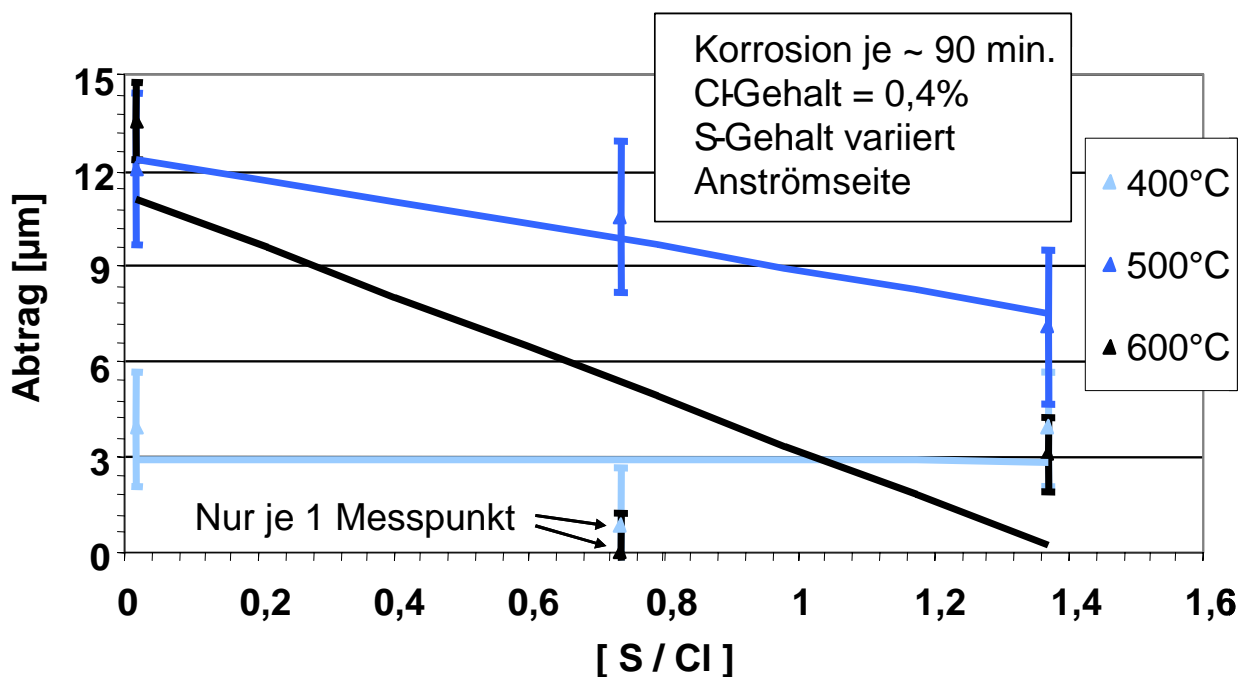


Abbildung 21: Messungen des Materialabtrags im Abströmbereich bei Variation des Chlorgehalts

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

Zur Ermittlung des Einflusses des Schwefelgehaltes im Brennstoff konnten Versuche mit drei verschiedenen Schwefelgehalten bei gleichbleibend hohem Chlorgehalt von 0,4 % durchgeführt werden. Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse. Bei zwei Messungen lag aufgrund von Unebenheiten im Belag leider nur jeweils ein Messpunkt vor; die dort erhaltenen Ergebnisse sind deshalb eventuell nicht repräsentativ. Dennoch zeigt sich deutlich, dass ein höheres Schwefel-Chlor-Verhältnis bei gleichem Chlorgehalt die Korrosion zurückdrängt. Damit ist dieser bereits beschriebene und in [21] durch Messungen mit Biomasse-Brennstoffen belegte



Sachverhalt mit der vorliegenden Methode messbar.

**Abbildung 22: Messungen des Materialabtrags im Anströmbereich bei Variation des Schwefel-Chlor-Verhältnisses**

Die geplanten Vergleichsmessungen mit original Kesselstahlsonden konnten bisher aufgrund nicht ausreichender Verfügbarkeit der hierfür nötigen Oberflächenmesstechnik noch nicht durchgeführt werden. Diese Messungen an bereits angefertigten Stahl-Halbschalen mit korrosionsbeständigen Referenz-Beschichtungen sollen jedoch noch am LTK mit Eigenmitteln durchgeführt werden.

## 4.2 Agglomeration

### 4.2.1 Phasendiagramme

Ein Ansatz, Aussagen über das Erweichen der Asche treffen zu können, führt über Phasendiagramme, aus denen man Schmelzverhalten und Eutektikumsbildung ablesen kann. So lässt sich das Schmelzverhalten zumindest von einfachen Gemischen in Phasendiagrammen recht übersichtlich darstellen.

Die Problematik bei Phasendiagrammen liegt in der Vielzahl der Bestandteile der Asche. Bei der Reduzierung auf drei der wichtigsten Inhaltsstoffe können durchaus grobe Aussagen über den Temperaturbereich gemacht werden, in dem die Asche schmilzt. Auch kann mit Phasendiagrammen der Einfluss einzelner Elemente, ob schmelzpunktniedrigend oder -erhöhend, bestimmt werden.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Asche sind Phasendiagramme jedoch nur bedingt geeignet, um konkretere Aussagen über das Asche-Schmelzverhalten zu treffen. Wenn man eine typische Zusammensetzung von Biomasse-Asche heranzieht, dann sieht man schnell, wo die Problematik liegt. Man erhält eine große Zahl an Variationsmöglichkeiten. Die Vorhersage des Schmelzbereiches oder gar eines Eutektikums wird daher nahezu unmöglich, da nicht bekannt ist, welche Mischkristalle sich ausbilden. Zudem kann aus solchen Phasendiagrammen immer nur die Schmelztemperatur abgelesen werden, in der Praxis ist jedoch der gesamte Schmelzbereich interessant, insbesondere der Schmelzbeginn. Man kann allerdings mit Hilfe der Phasendiagramme den Einfluss bestimmter Elemente vorhersagen bzw. bestätigen.

Für Strohasche ist in Abbildung 23 eine Beurteilung des Schmelzverhaltens mit Hilfe des Phasendiagramms  $K_2O$ - $MgO$ - $SiO_2$  dargestellt. Für ein homogenes Gemisch entsprechend den Verhältnissen der Anteile dieser Oxide in der Asche würde man eine Schmelztemperatur von  $\sim 820^\circ\text{C}$  erwarten, bzw. einen Wert zwischen  $820^\circ\text{C}$  und  $685^\circ\text{C}$ , der dem minimalen Eutektikum



in der Nähe des „Strohpunktes“. Diese Spanne umschließt zwar den im Schmelzversuch beobachteten Sinterbeginn bei 750°C, die Unsicherheiten sind jedoch noch recht groß.

### $K_2O$ - $MgO$ - $SiO_2$

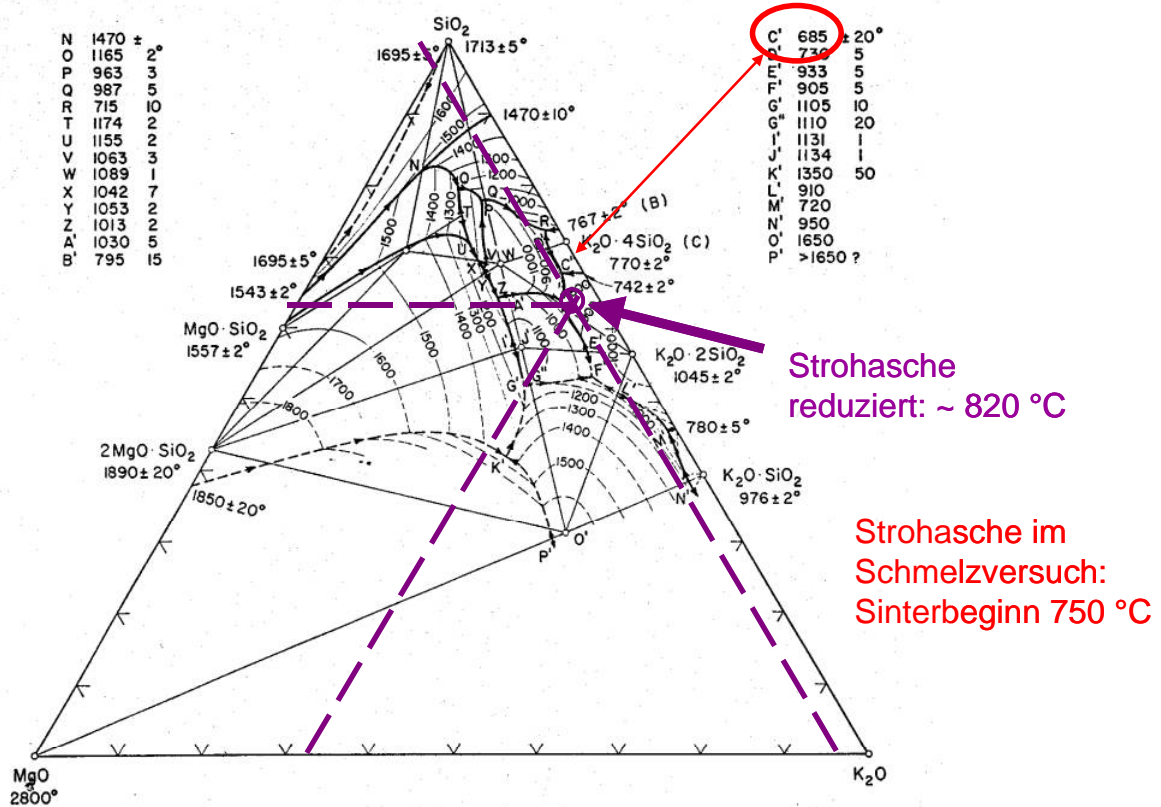


Abbildung 23: Beurteilung des Schmelzverhaltens von Strohasche anhand des Phasendiagramms von  $K_2O$ - $MgO$ - $SiO_2$

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

Aber Phasendiagramme können sicherlich nicht Schmelzversuche mit Aschen im Erhitzungsmikroskop ersetzen.

#### 4.2.2 Laboraschesmelzversuche

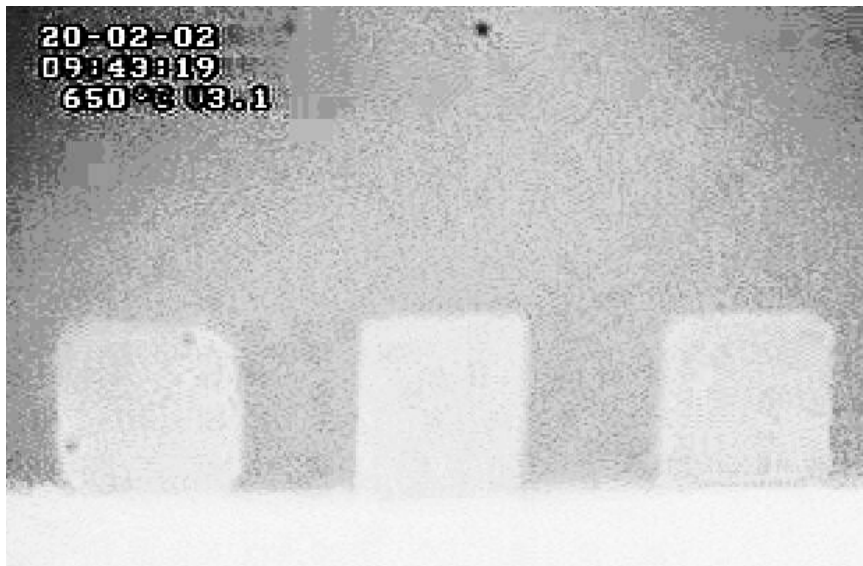
Die Schmelzversuche im Erhitzungsmikroskop bieten die Möglichkeit, systematisch Versuche mit unterschiedlicher Asche in Kombination mit verschiedenen Bettmaterialien und veränderten Randbedingungen durchzuführen.

Für die Versuchsreihe dieser Arbeit mussten im Vorfeld die Rahmenbedingungen der Schmelzversuche festgelegt, und hinterfragt, werden. Dies betraf die Herstellung der Asche, aber auch die Herstellung der Probekörper, sowie den Modus für die Auswertung der Versuchsergebnisse. Letztere beiden Punkte sind in DIN 51730 genormt.

Im Rahmen von Vorversuchen wurde diese offenen Fragen geklärt.

Für die Herstellung der Asche kam die CEN TC 335/WG4 N 43 – Bestimmung des Aschegehaltes für Biomasse-Brennstoffe – zum Einsatz. Diese hat eine Höchsttemperatur von 550°C, und ist damit geeigneter als DIN 51719, welche eine Höchsttemperatur von 815°C vorschreibt. Bei dieser Temperatur versintert Strohasche bereits.

Nach DIN 51730 wird die Asche mit destilliertem Wasser angefeuchtet, und mit einer Handfederpresse bei einem Druck von 1,5N/mm<sup>2</sup> zum Probekörper, Würfel, Zylinder oder Kegelstumpf, verpresst. Der Kegelstumpf wurde von vornherein als ungeeignet angesehen. Auch stellte sich der zylindrische Probekörper als geeigneter heraus als der würfelförmige. Er hat schärfere Konturen im Projektionsbild, und kann sich aufgrund seiner rotationssymmetrischen Form nicht aus der Beobachtungsebene verdrehen (siehe Abbildung 24).

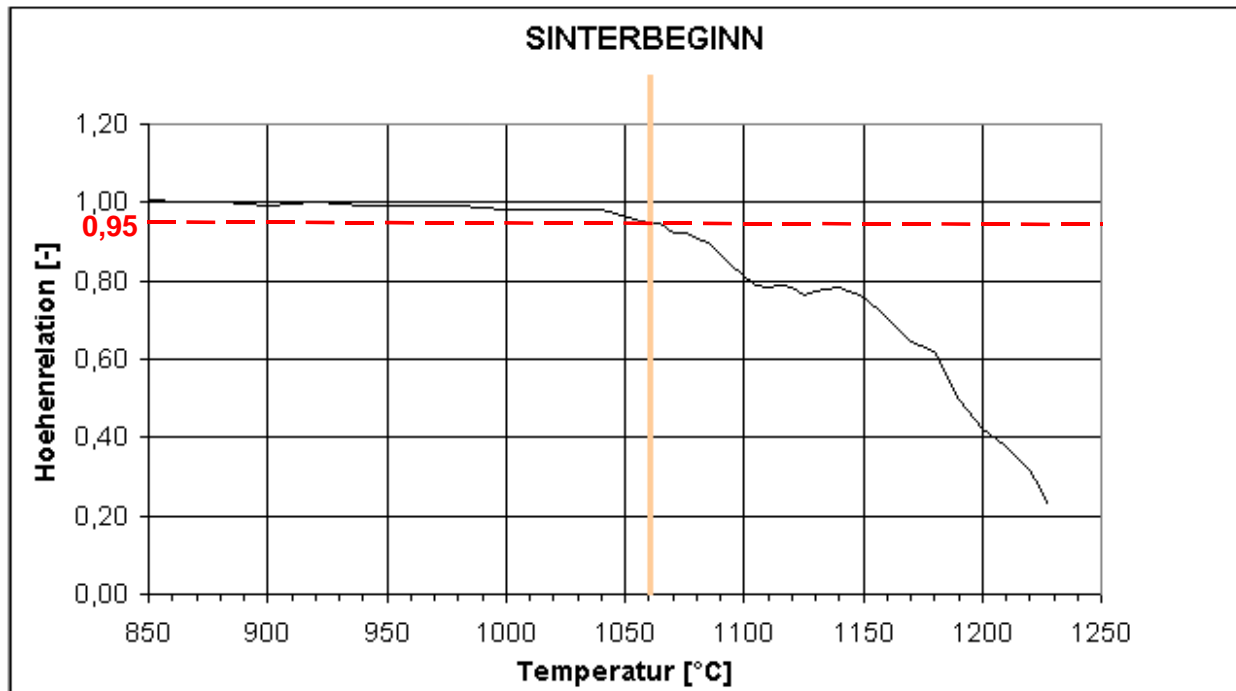


**Abbildung 24: Scharfkantigkeit: Würfel – Zylinder – Würfel (der Würfel links ist leicht verdreht)**

Eine Veränderung des Schmelzverhaltens durch Umkristallisation bei mit destilliertem Wasser angefeuchteter Asche konnte nicht bestätigt werden.

Es wurde daher bei der Herstellung der Probekörper nach DIN 51730 vorgegangen, mit angefeuchteter Asche und  $1,5\text{N/mm}^2$  Pressdruck.

Für die Auswertung wurde die DIN 51730 um den "Sinterbeginn" erweitert, da diese bei den 'Charakteristischen Temperaturpunkten' nach DIN nicht definiert wird. Sie scheint aber für das Agglomerationsverhalten von großer Bedeutung, und wurde von uns mit Erreichen von 95% der Ausgangshöhe definiert, siehe Abbildung 25.



**Abbildung 25: Festlegung des Sinterbeginns**

Für die Versuchsreihe kam Fichten-, Gras- und Strohasche zum Einsatz, als Bettmaterial Quarzsand. Bei Strohasche wurde noch der Einfluss der Bettmaterialien Olivin und Korund untersucht. Stichprobenartig wurde noch eine zweite Veraschungsart (spontane Verbrennung bei  $850^\circ\text{C}$  unter Flammenbildung), der Vergleich zu reduzierender Atmosphäre (mit  $\text{CO}_2$ ), und der Einfluss des Additivs Dolomit untersucht.

Die Auswertung der Schmelzversuche brachte folgende Ergebnisse:

a) Bestätigung des bekannten Erweichungsverhaltens von Fichten-, Gras- und Strohasche

Der von uns für Fichte, Gras und Stroh gefundene Sinterbeginn (Abbildung 27, für Quarz = 0%) lässt sich qualitativ aus den für die Aschen ermittelten Zusammensetzungen verstehen, siehe Abbildung 26.

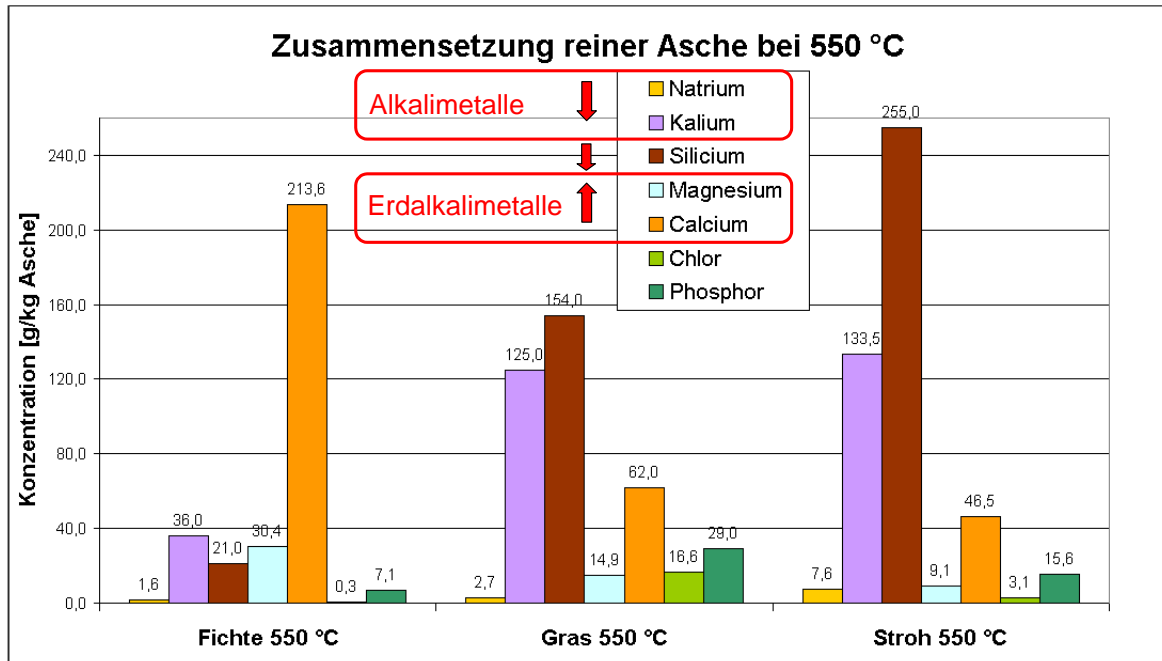
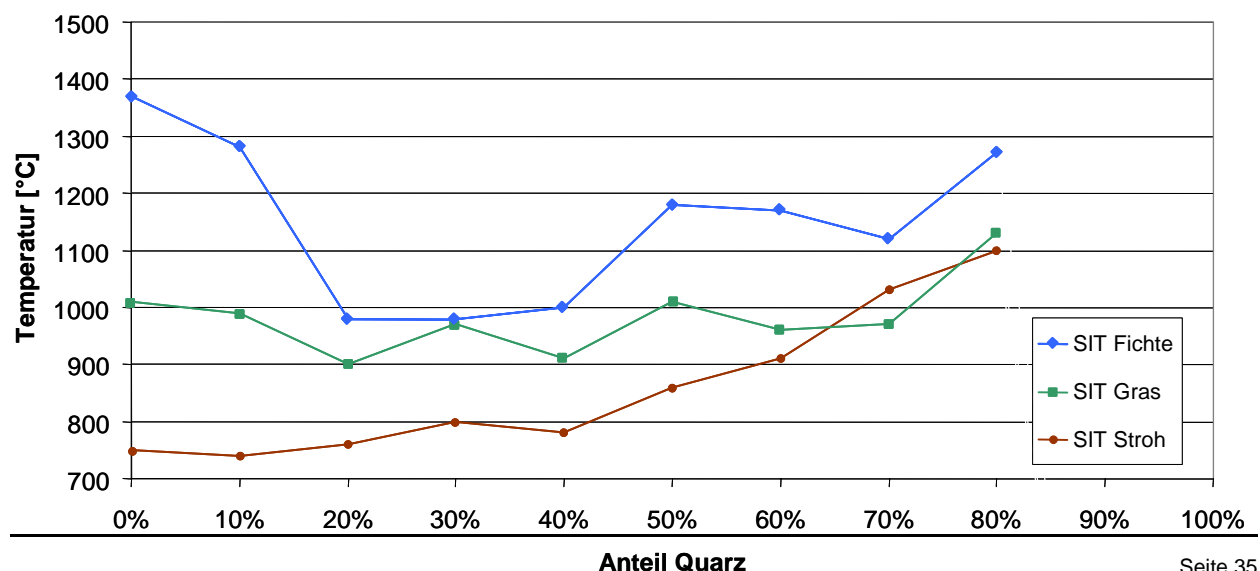


Abbildung 26: Vergleich der Aschezusammensetzungen von Fichte, Gras und Stroh. Rote Pfeile in der Legende: Auswirkungen der Elemente auf die Ascheschmelztemperatur

b) Die Zugabe von Quarz als Bettmaterial erhöht den Sinterbeginn bei Strohasche und in höheren Konzentrationen auch bei Grasesche.

**Sinterbeginn SIT mit Bettmaterial Quarz**



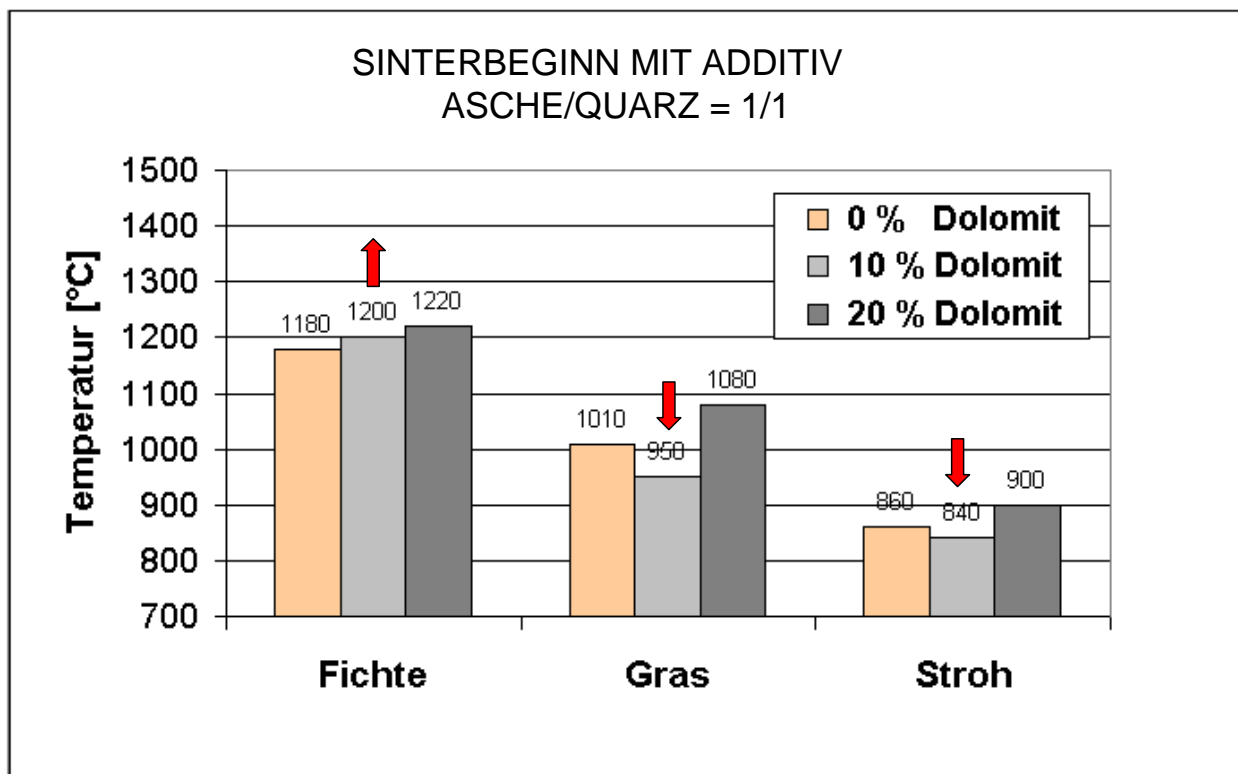
**Abbildung 27: Sinterbeginn für Fichten-, Gras- und Strohasche mit variierendem Quarzanteil**

c) Klar erkennbare eutektische Ausbildung bei Fichtenasche mit Quarz

Für Fichtenasche ergibt sich mit Quarz als Bettmaterial ein ausgeprägtes Eutektikum mit Sinterbeginn unterhalb von 1000°C. Dies zeigt, dass auch für Fichtenholz ein gewisses Agglomerationspotenzial bei lokal auftretenden Temperaturspitzen besteht.

d) Dolomit hat nicht immer die erwünschte Wirkung

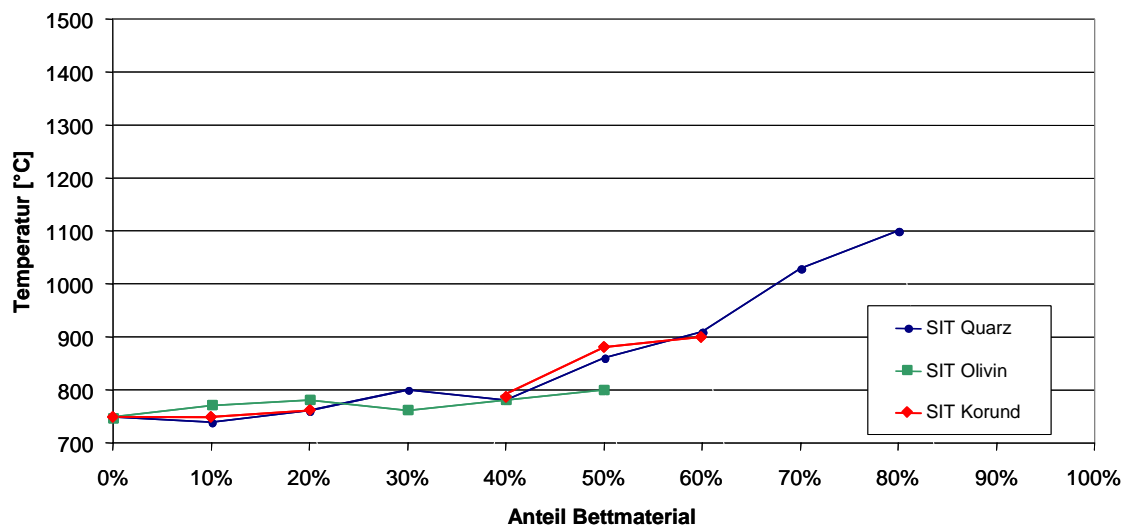
Die Zugabe von Dolomit als Additiv führt nicht in allen Fällen zur Erhöhung des Sinterbeginns. Wie aus Abbildung 28 ersichtlich ist, erniedrigt sich der Sinterbeginn bei 10% Dolomitzugabe im Fall von Gras- und Strohasche.

**Abbildung 28: Veränderung des Sinterbeginns durch Zugabe von Dolomit**

Dies widerspricht in gewisser Weise der einfachen Abschätzung, wonach bei Zugabe von Dolomit =  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , d.h. bei Erhöhung des Erdalkaligehalts der Sinterbeginn steigen sollte.

e) Alternative Bettmaterialien ergeben keine Änderungen des Sinterbeginns bei Strohasche  
 Wie aus Abbildung 29 ersichtlich ist, führt ein Ausweichen auf die alternativen Bettmaterialien Olivin und Korund nicht zu einer signifikanten Erhöhung des Sinterbeginns verglichen mit dem

**Sinterbeginn von Strohasche mit Bettmaterialien**



Standard-Bettmaterial Quarz.

**Abbildung 29: Sinterbeginn bei verschiedenen Bettmaterialien**

f) Auswirkung einer reduzierenden Atmosphäre bei den Schmelzversuchen

Alternativ zu der üblichen oxidierenden Atmosphäre wurden einige Schmelzversuche in reduzierender Atmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse sind nicht einheitlich, sie variieren z.T. mit dem verwendeten Quarz-Anteil von 30% bzw. 70%. Für Fichtenasche ergab sich eine leichte Erhöhung des Sinterbeginns, für Gras- und Strohasche im ungünstigen Fall eine Erniedrigung um 50 K bzw. 20 K. Dieses Phänomen kann für den Einsatz in Feuerungen, wo lokal reduzierende Atmosphären auftreten, von Bedeutung sein.

g) Veraschung bei 850 °C erhöht den Sinterbeginn

Wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, wurden alternativ zu den Messungen mit Veraschung nach CEN TC 335/WG auch Schmelzversuche mit Veraschung nach der DIN 51719 durchgeführt, welche nicht explizit für Biomassebrennstoffe gilt und mit einer erhöhten

Veraschungstemperatur von 815°C arbeitet. Für Gräsasche ergeben diese Vergleichsmessungen eine Erhöhung des Sinterbeginns um 40-100 K, für Fichtenasche eine Erhöhung um 170-320 K. Grund ist vermutlich eine Reduktion des Kaliumgehalts bei der Veraschung. Strohasche versintert bereits bei der Herstellung der Asche bei Anwendung dieser Methode. Diese Ergebnisse bestätigen unsere Präferenz für die Veraschung nach CEN TC 335/WG.

#### 4.2.3 Agglomerationsversuche in der Wirbelschicht

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

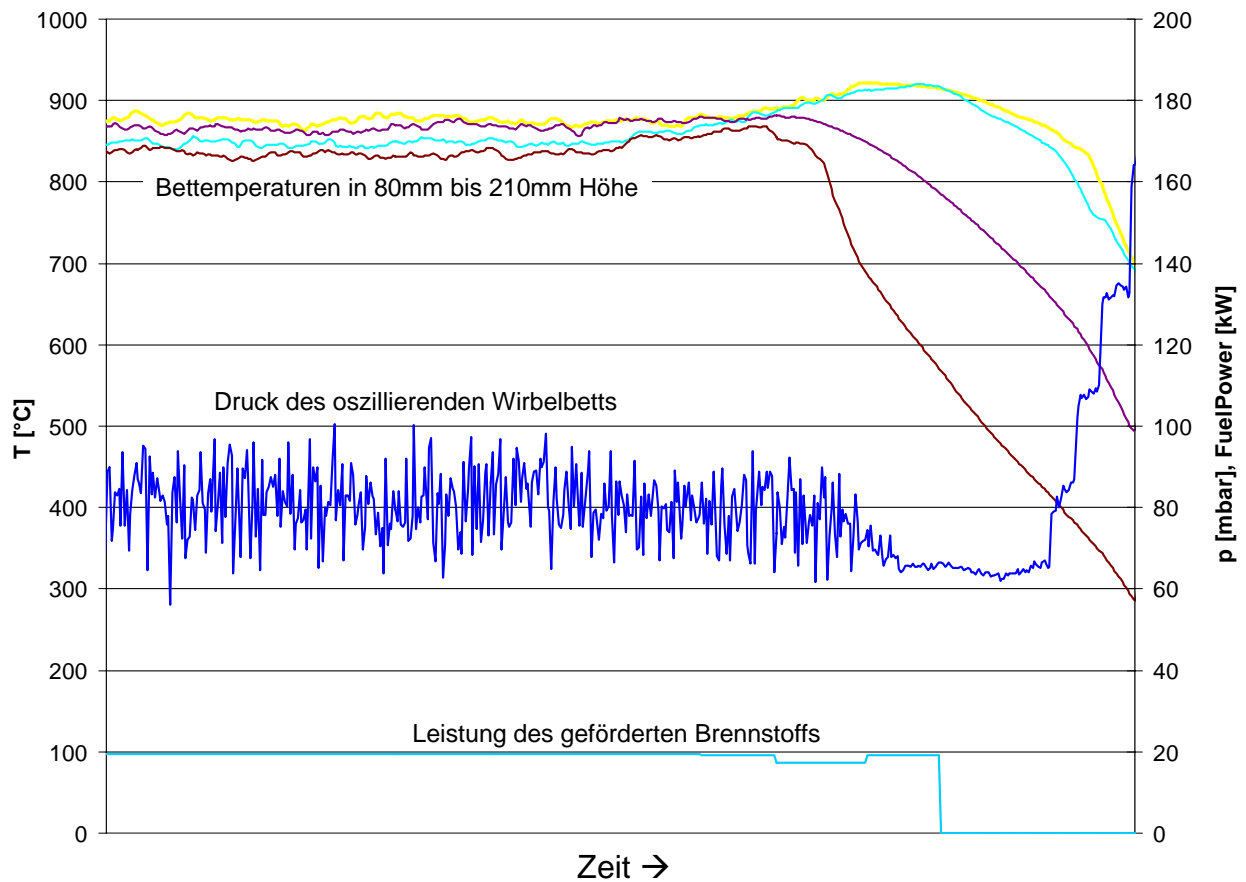
Die Versuchsreihen zur Agglomeration ergaben folgende qualitativen Informationen: Agglomerationen entstehen nur beim Abkühlen des Reaktors oder an kalten Flächen während des Betriebs. Agglomerate an kalten Flächen werden aufgrund der Fluidisierungsbewegung zerstört oder verkleinert, außer sie befinden oder sammeln sich an permanent strömungsarmen Zonen. Die Tauchheizflächen wurden offensichtlich in der Versuchsanlage nur durch Erosion oder Korrosion angegriffen, nicht jedoch von Agglomeraten verklebt. Zumindest nicht von Agglomerationen während der max. eintägigen Versuche. Es finden sich keine Anbackungen an den horizontalen Heizflächen, dennoch entstehen aufgrund der kalten Wärmeübertrager Agglomerate, die jedoch von den Tauchheizflächen weggerissen werden und sich im Bett verteilen (man erkennt dies an den Rohr-Profilen einiger Agglomerate). In Abbildung 30 sind Agglomerate aus der Wirbelschicht zu verschiedenen Bettmaterialien wiedergegeben. Da schon bei der Verwendung des „Problembrennstoffs“ Stroh teilweise sehr geringe Mengen an Verklebungen an den gekühlten Tauchheizflächen erzeugt wurden, ist auf eine Verwendung von weniger problematischen Brennstoffen verzichtet worden.

Abbildung 31 zeigt das typische Ende eines Agglomerationsversuches, bei dem trotz gleichbleibender Massenströme (Primärluft, Brennstoff) der charakteristische Druckverlauf der Wirbelschicht abflacht und somit eine Betriebsstörung verursacht, die zum Stillstand des Systems führt.



**Abbildung 30: Ausgesiebte Agglomerate (> 1,5 mm) aus der Wirbelschicht mit Quarz (links) und Olivin (rechts) als Bettmaterial. Versuche bei 850°C.**





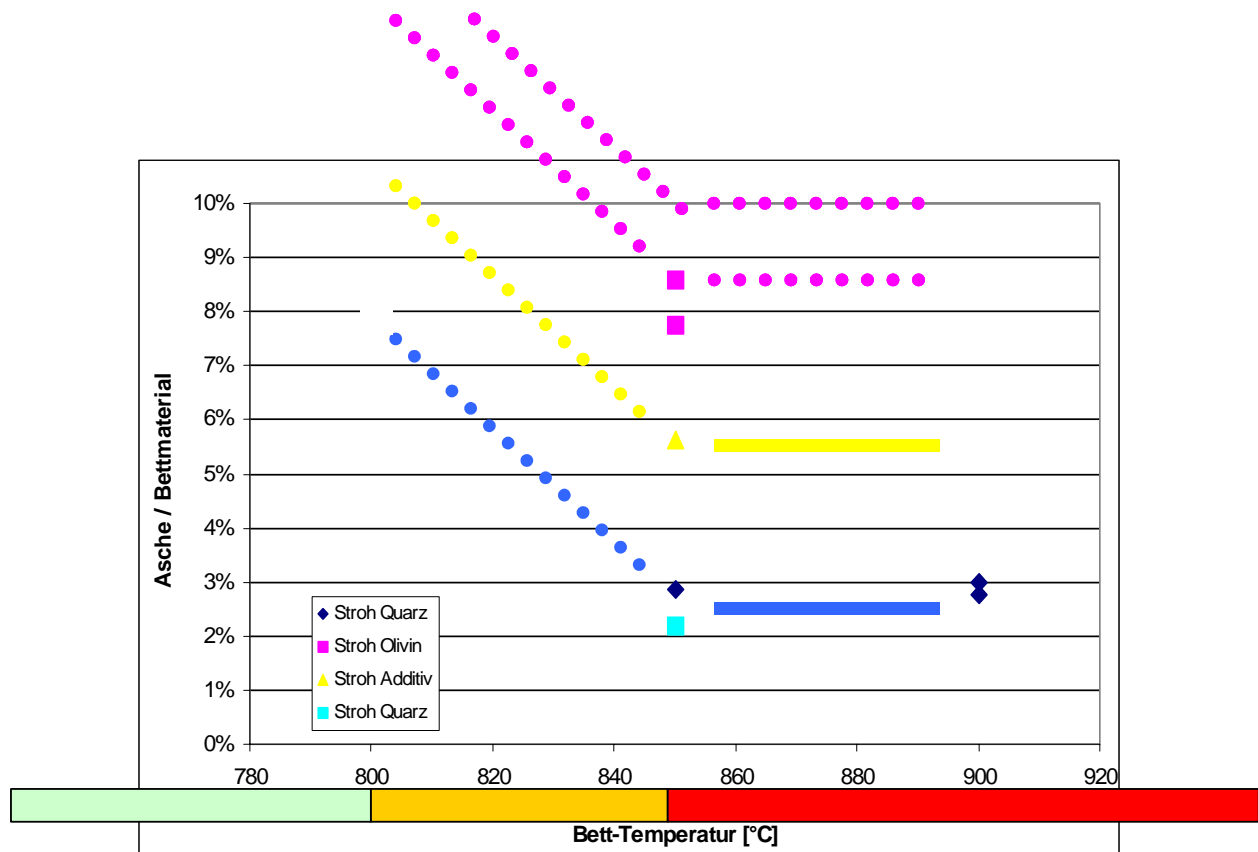
**Abbildung 31: Typisches Ende eines Verbrennungsversuchs zur Agglomeration**

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

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

Am anfälligsten für Agglomeration ist das System Stroh/Quarz. Unabhängig vom Korndurchmesser des Bettmaterials ist bei 2,5-3% Ascheanteil pro Inertmaterialmasse die

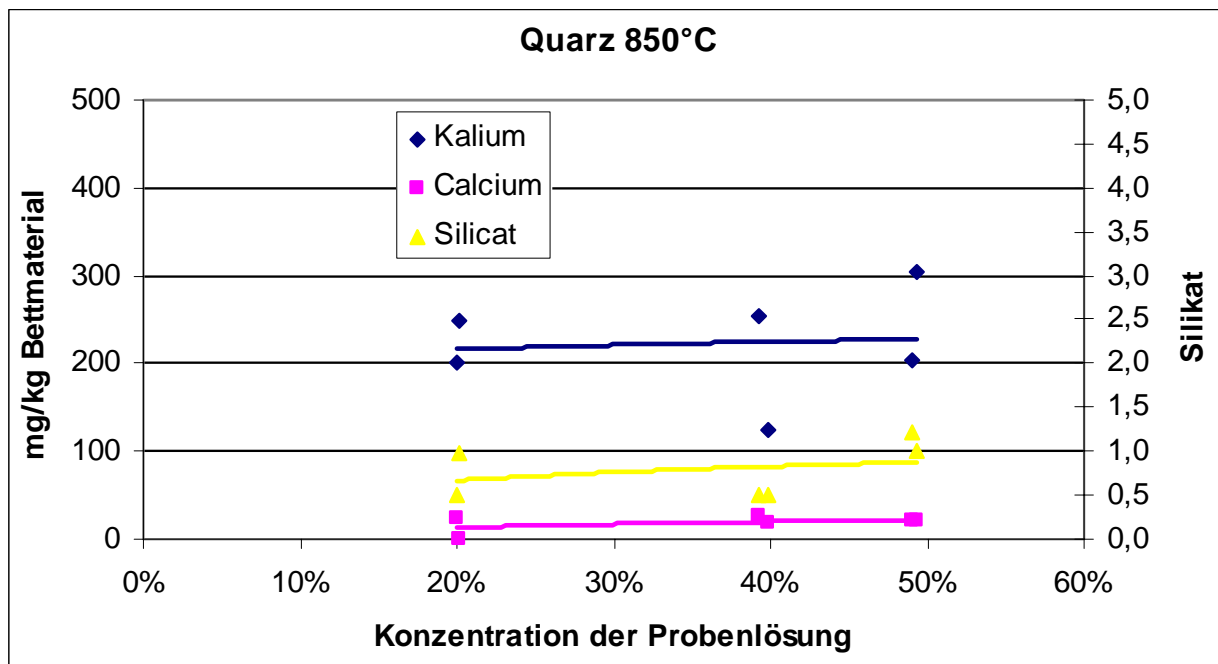
Belastungsgrenze des Wirbelbettes erreicht, vorausgesetzt die Betttemperatur beträgt 850°C oder höher. Es zeigte sich, dass ein wesentlicher Parameter für das Auftreten der Agglomeration die Aschemenge war, die im Laufe des Versuchs in die Wirbelschicht eingebracht wurde. Es werden hier nicht in die Fraktionen Bettasche, Zyklonasche und Feinstaub unterschieden, sondern die absolut aufgegebene Asche angegeben. Bei 800°C konnte in diesem System kein Betriebsstillstand erzeugt werden. Gibt man nun zu dem System Stroh/Quarz das Additiv Dolomit, erhöht sich die Belastungsgrenze auf etwa 6% Ascheanteil. Dieser Wert kann durch die Menge an Additiv geringfügig verändert werden, hier wurde 2,75% Additiv zum Brennstoff gegeben, was einem Additiv-Asche-Verhältnis von  $\frac{1}{2}$  entspricht. Eine weitere Erhöhung der Betriebszeit wird durch das Verwenden von Olivin als Bettmaterial erreicht. Das System Stroh/Olivin erzeugt einen Betriebsstillstand nicht unter 8% Aschebelastung. Den Temperaturverläufen ist jedoch mit einer Wahrscheinlichkeit von >90% eine Belastungsgrenze von 10-12% zu entnehmen. In Abbildung 32 sind die Belastungsgrenzen graphisch dargestellt. Quarz mit 1mm mittlerem Korndurchmesser ist dunkelblau und Quarz mit 0,25mm mittlerem Korndurchmesser hellblau dargestellt. Der mittlere Korndurchmesser von Olivin betrug 1mm.



**Abbildung 32: Belastungsgrenzen der einzelnen Brennstoff/Additiv/Bettmaterial-Systeme**

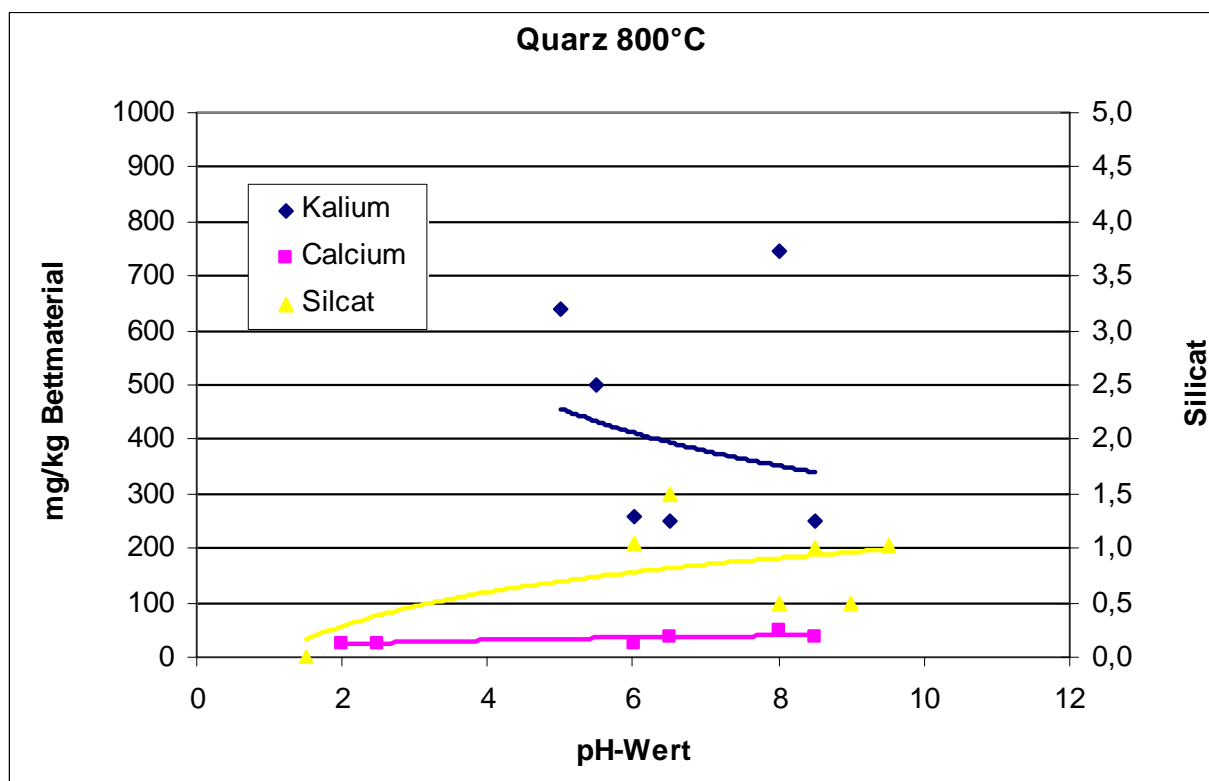
Es wurde nun versucht, eine geeignete Methode zur Bestimmung der Aschebelastung eines Wirbelbettes zu finden, um die Annäherung an einen kritischen Betriebspunkt durch Entnehmen von Bettmaterial ermessen zu können. Das frühzeitige Erkennen eines kritischen Bereiches würde eine einigermaßen sichere Mitverbrennung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

Zuerst wurde die Eignung der chemischen Fertigtests der Firma Merck / VWR geprüft und die geeignetste Probenaufbereitung erarbeitet. Eine typische Probe (Bettmaterial des Systems Stroh/Quarz bei 850°C nach dem Betriebsstillstand) wurde in verschiedenen Konzentrationen gelöst und die überstehende Lösung auf die Substanzen Kalium, Calcium und Silikat analysiert. Abbildung 33 zeigt die dabei festgestellte mittlere Abhängigkeit, die zu höheren Probenkonzentrationen hin minimal steigt.



**Abbildung 33: Analysenwerte bei unterschiedlichen Probenkonzentrationen am Beispiel Quarz 850°C**

Auch die Abhängigkeit der Analysenwerte vom pH-Wert der Probenlösung anhand einer typischen Probe (Bettmaterial des Systems Stroh/Quarz bei 800°C bei 8% Ascheeintrag in das Verbrennungssystem) wurde ermittelt. Hier wurde jedoch kein einheitlicher Trend erkannt (siehe Abbildung 34).



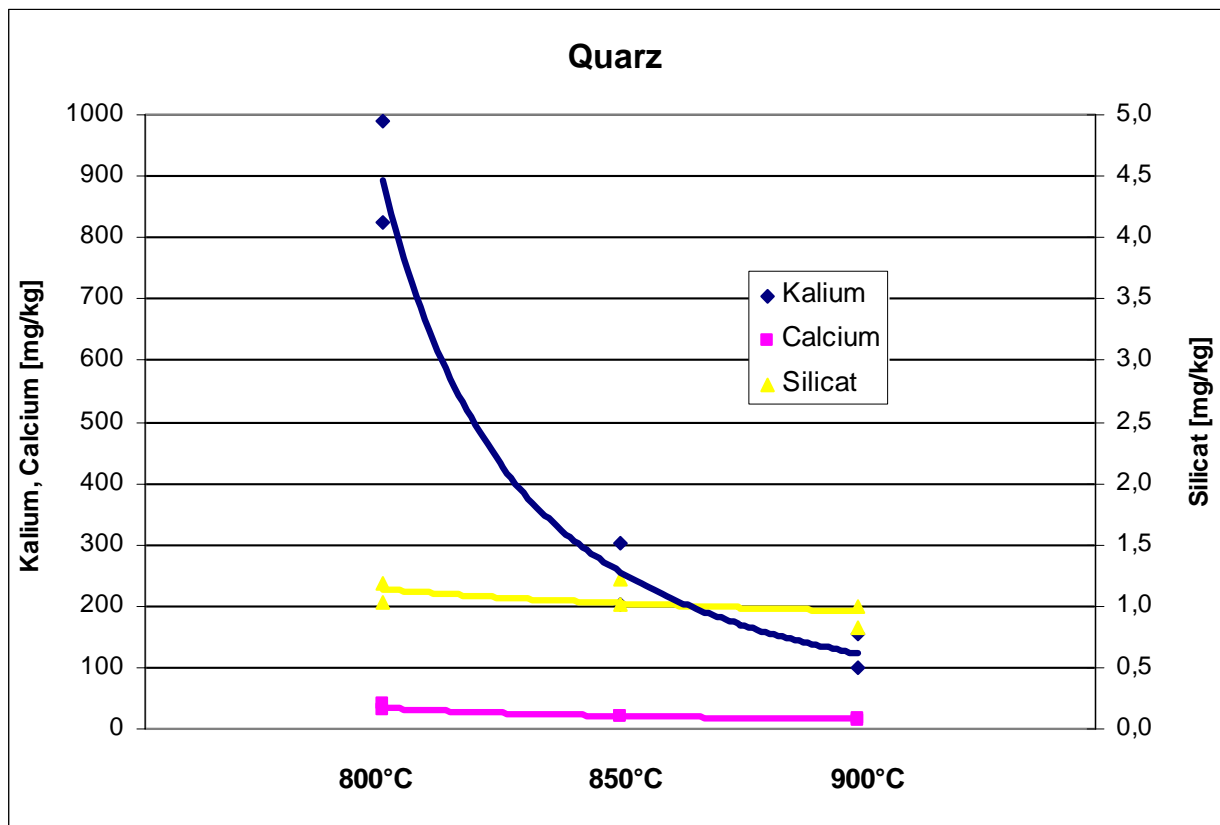
**Abbildung 34: Analysenwerte bei unterschiedlichen pH-Werten der Probenlösung am Beispiel Quarz 800°C**

Auch eine Erhitzung der Probenlösung ergab keine Änderung der Messwerte. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde folgende Vorgehensweise festgelegt:

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

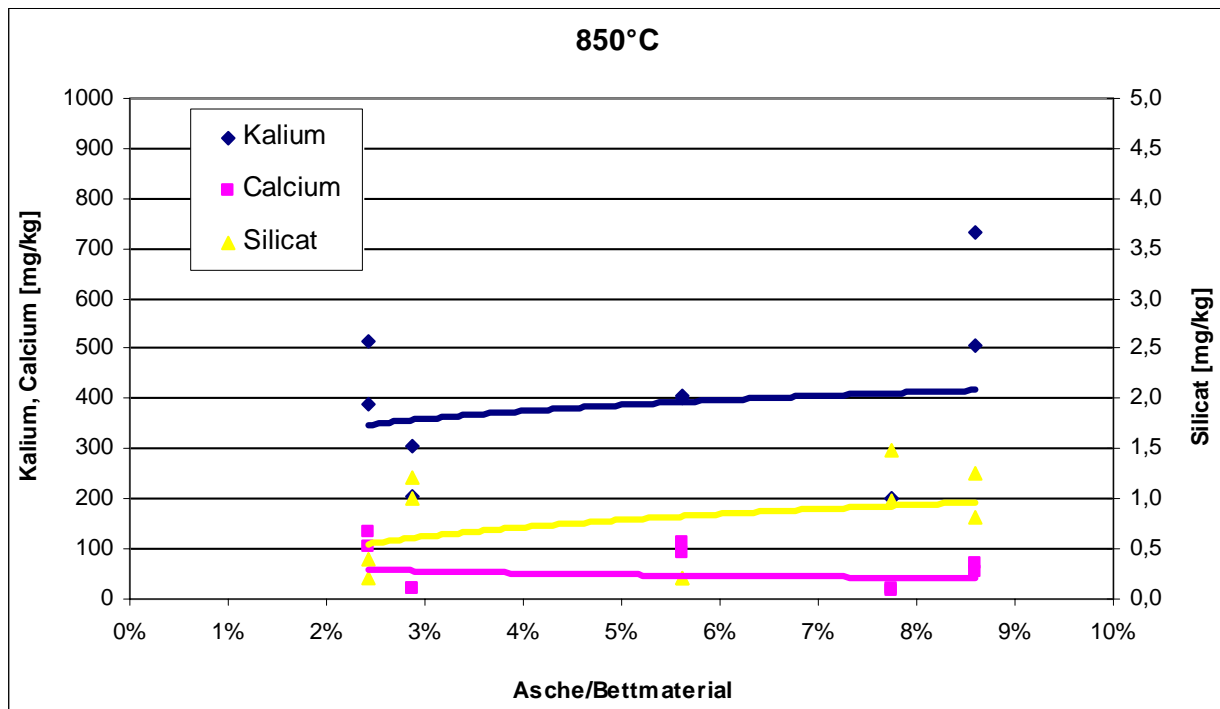
Mittels dieser Vorgehensweise wurden folgende Ergebnisse ermittelt:

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Alkaliverbindungen nimmt die Kalium-Konzentration im Bettmaterial mit steigender Temperatur unabhängig von der Menge an zugeführter Asche stark ab, was in Abbildung 35 gut zu erkennen ist.



**Abbildung 35: Analysenwerte aller Proben der Quarz-Versuche in Abhängigkeit von der Betttemperatur**

Betrachtet man jedoch die Konzentrationen der Ausgewählten Substanzen in Abhängigkeit von der Aschebelastung des Bettes bei gleichbleibender Temperatur (hier 850°C, weil bei dieser Temperatur alle Variationen durchgeführt wurden), so ist kein Trend erkennbar (siehe Abbildung 36). Der leichte Konzentrationsanstieg mit Annäherung an einen Gleichgewichtszustand von Brennstoffeintrag und Ascheaustrag liegt in einem Bereich, der teilweise kleiner als die Abweichung der Doppelbestimmungswerte untereinander ist. Das chemische Analysieren anderer Brennstoffinhaltsstoffe im Bettmaterial wäre entweder erheblich aufwendiger oder weniger repräsentativ zur Bestimmung des Ascheanteils im Bett.



**Abbildung 36: Analysenwerte aller Proben der 850°C-Versuche in Abhängigkeit von der Aschebelastung**

Die in Abbildung 37 dargestellte Abhängigkeit des pH-Wertes von der Aschebelastung zeigt erwartungsgemäß einen asymptotischen Verlauf zu hohen alkalischen Werten hin, der auf die basische Reaktion von Oxiden in Wasser zurückzuführen ist. Außerdem puffern große Aschemengen pH-Wert-Änderungen. Auch diese Messung würde also nicht zu befriedigenden Aussagen hinsichtlich des Ascheanteils im Bett führen.

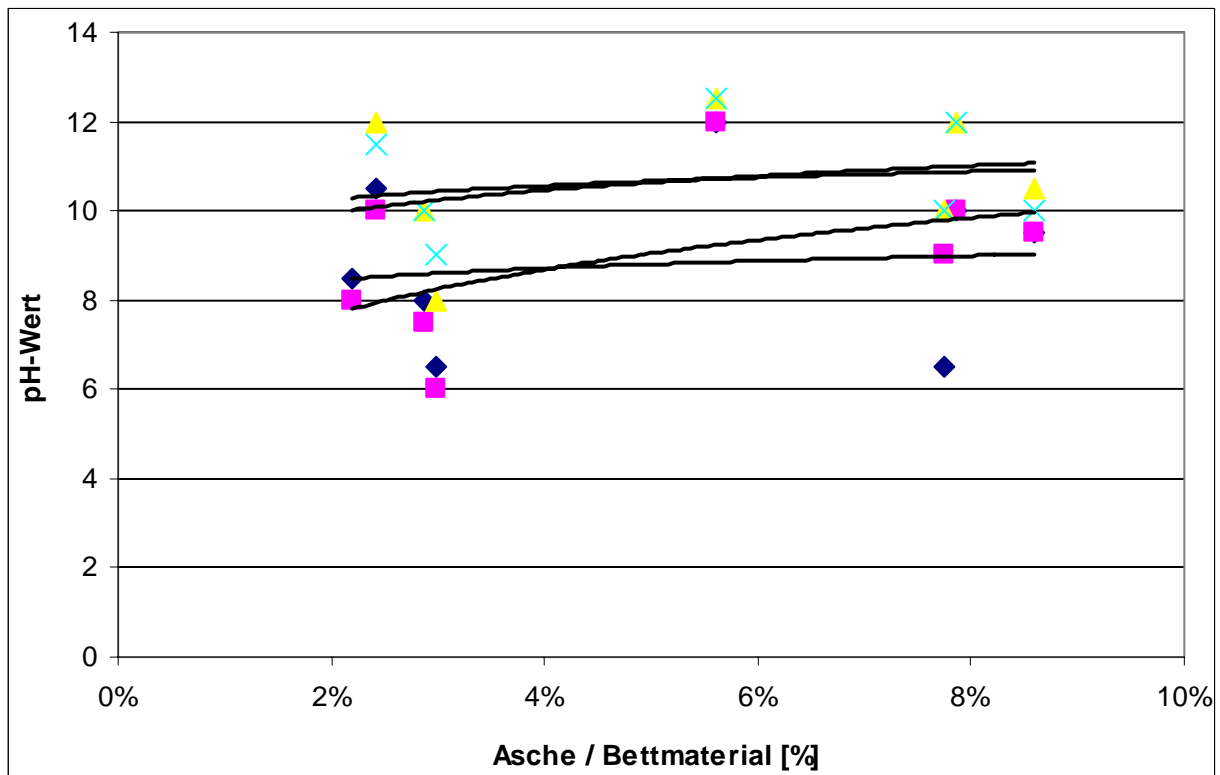


Abbildung 37: pH-Werte aller Proben in Abhängigkeit von der Aschebelastung

## 5 Zusammenfassung

**In der vorliegenden Studie wurden grundlegende Zusammenhänge zur Korrosion und Agglomeration in Wirbelschichtfeuerungen beim Betrieb mit biogenen Brennstoffen untersucht.**

Für diese Untersuchungen wurden Heatpipe- (Wärmerohr-) Sonden entwickelt, welche eine Exposition von Testoberflächen im Rauchgas oder Wirbelbett bei wählbaren und gleichbleibenden Oberflächentemperaturen gestatten.

Zur Untersuchung der Korrosion wurden die Sonden mit einer galvanischen Reineisenschicht versehen und bei Oberflächentemperaturen von 400-600°C einem Rauchgasstrom von 800°C aus der Verbrennung von Modellbrennstoffen ausgesetzt. Die Modellbrennstoffe auf der Basis von Fichtenholzpellets waren mit definierten Chlorzusätzen dotiert. Der Korrosionsabtrag der Reineisenschicht wurde mit Röntgenfluoreszenz gemessen.

Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Abtragsrate bei deutlich erhöhtem Chlorgehalt – entsprechend demjenigen von Stroh – allerdings auch eine bisher noch nicht so im Detail



bekannte Stagnation oder sogar Rückgang der Korrosion bei Temperaturen oberhalb 550-600°C. Weiterhin konnte der Effekt eines Zurückdrängens der Korrosion durch Schwefelzugabe in den Brennstoff mit Hilfe der Sonden nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung des Agglomerationsverhaltens wurden zum einen detaillierte Ascheschmelzversuche durchgeführt. Als Brennstoffe wurden hierzu Fichte, Gras und Stroh herangezogen, die nach einem in Normung befindlichen Verfahren verascht wurden. Als zu untersuchender Parameter wurde insbesondere der Sinterbeginn betrachtet.

Die Variation des Sinterbeginns mit zunehmendem Anteil von Quarz als Bettmaterial konnte für die Fichtenasche ein deutliches Eutektikum im kritischen Bereich unter 1000°C ermitteln. Für Stroh steigt der Sinterbeginn mit Start bei 750°C (für 0% Quarz) langsam auf 1000°C (70% Quarz).

Die Zugabe von Dolomit zeigt nicht immer die erwünschte Wirkung einer Erhöhung des Sinterbeginns. Eine nur 10%-ige Zugabe wirkte bei Gras und Stroh erniedrigend auf den Sinterbeginn.

Weitere Ergebnisse betreffen die Verwendung von Olivin und Korund sowie die Auswirkungen einer reduzierenden Atmosphäre auf das Ascheschmelzverhalten.

Ergänzend zu den Veraschungsversuchen wurden Agglomerationsversuche im Wirbelbett durchgeführt.

Nach den hierbei gefundenen Ergebnissen entstehen Verklebungen in größerem Umfang erst ab einer bestimmten Betttemperatur. Um Betriebsstörungen zu verursachen, muss jedoch auch eine bestimmte Menge an Brennstoffasche vorhanden sein. Reaktionstemperaturen unter 800°C verursachen keine Betriebsstörungen bzw. erst nach erheblichen Mengen Problembrennstoff, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifiziert wurde. Der Bereich zwischen 800°C und 850°C sollte in weiteren Versuchen noch genauer untersucht werden, ist jedoch beim Betrieb mit Problembrennstoffen kritisch zu beobachten. Reaktionstemperaturen über 850°C verursachen auf jeden Fall Betriebsstörungen, welche auch durch Zusatz von Additiven und/oder geeigneter Bettmaterialwahl nur verzögert, nicht aber verhindert werden können.

Die Bestimmung des Ascheanteils im Bettmaterial wäre geeignet, Betriebsstörungen zu verhindern, bereitet aber noch Schwierigkeiten. Die Konzentration einzelner Elemente im Bettmaterial ist jedoch stärker von der Betriebstemperatur als von der eingetragenen Aschemenge abhängig. Auch der pH-Wert des Bettmaterials ist für diese Erkennung nicht geeignet.

## 6 Literatur

- [1] Reichel, H.-H.: „Rauchgasseitige Korrosion in fossilbefeuerten deutschen Kraftwerken“, VGB Kraftwerkstechnik 68 (1988), Heft 2, S. 186-197
- [2] Plür, R.: „Erfahrungen mit Maßnahmen zur Reduzierung von Korrosion und rauchgasseitiger Ablagerung auf den Heizflächen von Müllverbrennungskesseln“, VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990) Heft 8, S. 694-701
- [3] Obernberger, I. : "Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente" dbv-Verlag für die Technische Universität Graz 1997
- [4] Allica, J.H. et al.: „Straw quality for its combustion in a straw-fired power plant“, Biomass and Bioenergy 21 (2001) 249-258
- [5] Meyer, B., Willmes, O. und Röper, B.: „Mechanismen der chlorinduzierten Korrosion von Wirbelschicht-Heizflächen“, VGB Kraftwerkstechnik 75 (1995), Heft 12, S. 1043-1048
- [6] Reichel, H.-H.: „Korrosionserscheinungen in Industrie- und Heizkraftwerken, VGB Kraftwerkstechnik 77 (1997), Heft 11, S. 920-926
- [7] Husemann, R.U.: „Korrosionserscheinungen und deren Reduzierung an Verdampfern und Überhitzerbauteilen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen“, VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992), Heft 10, S. 918-927
- [8] Schirmer, U.: „Korrelation bei Korrosionsproblematik und Dampfparametern bei Müllverbrennungsanlagen“, in: Korrosion in energieerzeugenden Anlagen, VDI-Berichte Nr. 1680, VDI Verlag GmbH Düsseldorf 2002, S. 27-44
- [9] Riedl, R. und Obernberger, I.: „Corrosion and fouling in boilers of biomass combustion plants“, in: Konferenzband 9. Europ. Biomasse-Konferenz, Kopenhagen 1996, S. 1123-1129
- [10] Rasmussen, I. et al.: „Das ELSAM-Kohle und Biomasse-ZWSF-Kraftwerksprojekt“, VGB Kraftwerkstechnik 77 (1997), Heft 6, S. 465-469
- [11] Kaufmann, H. und Nussbaumer, Th.: „Bildung und Eigenschaften von Chlorverbindungen bei der Verbrennung biogener Brennstoffe“, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 59 (1999), Nr. 7/8, S. 267-272
- [12] Lund, H.C., Brüggemann, K. und Duwe, C.: „Strom und Wärme erzeugen mit strohgefeuerten Kraftwerken“, WLB Wasser Luft Boden 6/2000, S. 73-75

- [13] Madsen, M. und Pedersen, V.D.: "Straw fired CHP-Plant, Operational experience, development and next generation", in: Tagungsband 12. Europ. Biomasse-Konferenz Biomass for Energy and Industry, 17.-21.6.2002, Amsterdam, S. 1545-1548
- [14] Baxter, L. L. et al. : "The Behavior of inorganic Material in Biomass-Fired Power Boilers" Volume II, Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants, Sandia National Laboratory, US Department of Energy, 1996
- [15] Natarajan, E. et al. : "Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural Residues in Fluidized bed combustion and Gasification systems" Biomass and Bioenergy, Vol. 15, No. 2, pp 163-169, 1998
- [16] VDI Wärmeatlas, Abschnitt MI „Wärmerohre“, Springer-Verlag 2002
- [17] Sander, B. et al. : "Emissions, corrosion and alkali chemistry in straw-fired combined heat and power plants", in: Tagungsband 1<sup>st</sup> World Conf. Biomass for Energy and Industry, Sevilla 5.-9. Juni 2000, James&James Science Publishers Ltd. London 2001, S. 775-778
- [18] FLS miljø, telefonische Mitteilung 2001
- [19] Överhettarkorrosion i bioeldad panna-teorier och prov i Västermalmsverket, Falun, 2000, Värmeforsk
- [20] Hansen, L. A. et al. : "Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler" Fuel Processing Technology 64 (2000), 189-209
- [21] Henderson, P. et al. : "The use of fuel additives in biomass-fired boilers to reduce corrosion problems" 12<sup>th</sup> European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam 2002