

Abschlussbericht

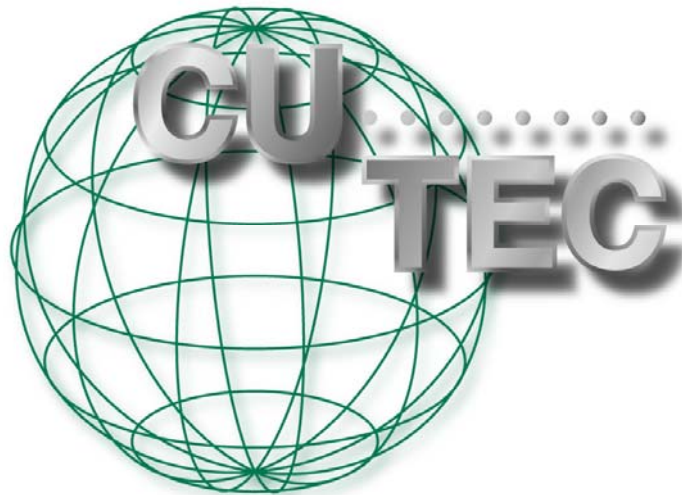
Energetische Verwertung von Zuckerrüben- schnitzeln und Melasse als CO₂-neutrale Brennstoffe in Zuckerfabriken

Gefördert durch das BMVEL

Projektträger: FNR

Förderkennzeichen: 22 02 64 00

29. Oktober 2004



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung: Zuckerrübenanbau und –verarbeitung.....	3
1.1	Zusammensetzung des Rübenkörpers	3
1.2	Anbau der Zuckerrübe.....	4
1.3	Prozess der Zuckergewinnung.....	4
2	Zielstellung und Vorgehensweise	6
2.1	Thema und Gesamtziel	6
2.2	Vorgehensweise	7
2.3	Planung und Ablauf	8
2.4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
3	Stand der Wissenschaft und Technik.....	10
3.1	Energetische Nutzung von Rübenschnitzeln / Biomasse.....	10
3.1.1	<i>Biogaserzeugung mit Nachverbrennung</i>	<i>10</i>
3.1.2	<i>Vergasung und Nachverbrennung.....</i>	<i>10</i>
3.1.3	<i>Verbrennung.....</i>	<i>11</i>
3.2	Bisher erfolgte Forschungsprojekte.....	11
4	Brennstofftechnische Untersuchungen	13
4.1	Untersuchte Brennstoffe.....	14
4.2	Probennahme und –vorbereitung.....	14
4.3	Kurzanalyse (Immediatanalyse)	14
4.4	Elementarzusammensetzung	18
4.5	Ascheschmelzverhalten.....	22
4.6	Brennwert-/ Heizwertbestimmung nach DIN 51900	24
4.7	Zusammenfassung der Brennstoffanalysen.....	25
4.8	Rückschlüsse auf die Verbrennung.....	28
5	Verbrennungsversuche im Chargenrost	30
5.1	Beschreibung der Versuchsanlage	30
5.2	Versuchsdurchführung	31
5.3	Versuchsauswertung und –ergebnisse	32
5.3.1	<i>Abgasemissionen</i>	<i>36</i>
5.3.2	<i>Eigenschaften der Rostasche.....</i>	<i>39</i>
5.3.3	<i>Ascheverwertung und -beseitigung</i>	<i>40</i>
5.4	Zusammenfassung der Chargenrostversuche	42

6	Verbrennungsversuche im Vorschubrost	44
6.1	Beschreibung der Versuchsanlage	44
6.2	Versuchsdurchführung	46
6.3	Versuchsergebnisse	47
6.3.1	<i>Brennstoff- und Reststoffmengen</i>	47
6.3.2	<i>Förderverhalten der Brennstoffe</i>	48
6.3.3	<i>Verbrennungsverhalten und Gastemperaturen</i>	49
6.3.4	<i>Gasförmige Schadstoffemissionen</i>	50
6.3.5	<i>Flugstaub</i>	53
6.3.6	<i>Reststoffeigenschaften</i>	55
6.3.7	<i>Beläge und Korrosion</i>	60
6.4	Zusammenfassung der Vorschubrost-Versuche	62
7	Verbrennungsversuche in der Wirbelschicht	64
7.1	Beschreibung der Versuchsanlage	64
7.2	Versuchsdurchführung	66
7.3	Versuchsauswertung	67
7.4	Massen- und Energiebilanz	69
7.5	Darstellung der Ergebnisse	71
7.5.1	<i>Schadstoffemissionen</i>	71
7.5.2	<i>Temperaturverteilungen</i>	75
7.5.3	<i>Ascheanalyse</i>	77
7.5.4	<i>Förderverhalten</i>	85
7.6	Zusammenfassung der Wirbelschichtversuche	85
8	Zusammenfassung und Ausblick	87
9	Formelverzeichnis	89
10	Literatur	91
Anhang		94

1 Einleitung: Zuckerrübenanbau und –verarbeitung

Extrahierte Zuckerrübenschnitzel und Melasse fallen bei der Zuckerproduktion in großen Mengen als biogene Reststoffe an. Sie könnten die bisher in Zuckerfabriken verwendeten fossilen Brennstoffe substituieren. Für einen Beitrag zum Ressourcenschutz, zur Verringerung der Importabhängigkeit und zur Stärkung der Landwirtschaft liegen eine Reihe günstiger Randbedingungen vor:

- Rübenschnitzel fallen zeitgleich mit dem erheblichen Energiebedarf der Zuckerfabrik an.
 - Rübenschnitzel liegen in geeignet aufbereiteter Form vor (zerkleinert, getrocknet).
 - Ein aufwändiger Transport zur Verbrennungsanlage (sonst ein kritischer Faktor bei der Biomasseverbrennung) entfällt.
 - Durch Einsatz von Rübenschnitzeln und Melasse als Brennstoffe könnte eine moderne, energieoptimierte Zuckerfabrik ihren gesamten Energiebedarf decken.
- ⇒ Damit könnte ein wesentlicher Beitrag zur Minderung der CO₂-Emissionen und folglich zum Klimaschutz geleistet werden.

Voraussetzung für den Ersatz der bisher verwendeten fossilen Brennstoffe durch Rübenschnitzel ist die Vermeidung wirtschaftlicher Einbußen. Es sollten möglichst die bereits vorhandenen Kesselanlagen, zum Teil mit Wanderrosten zur Kohleverbrennung ausgestattet, verwendet werden können.

1.1 Zusammensetzung des Rübenkörpers

Die Zusammensetzung gibt **Abb. 1-1** wieder.

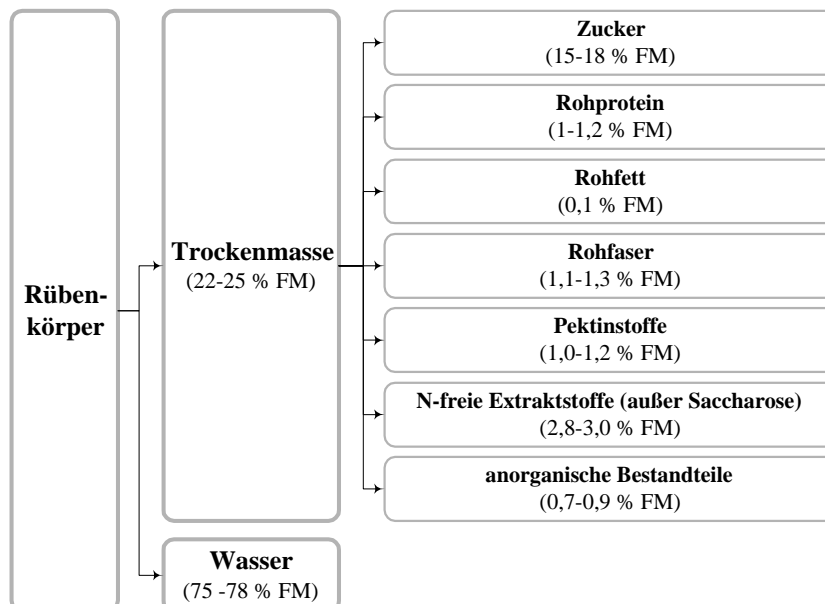


Abb. 1-1: Zusammensetzung des Rübenkörpers (nach [1-1]), FM = bezogen auf Feuchtmasse)

In der Zuckertechnik wird oft eine andere Unterteilung des Rübenkörpers als in Abb. 1-1 vorgenommen. Dabei werden als Mark die unter bestimmten Extraktionsbedingungen in Wasser unlöslichen Bestandteile bezeichnet. Das Mark oder die Gerüstsubstanz der Rübe macht etwa 4 bis 5,5 % des Rübengewichtes aus. Der Zellsaft besteht aus löslichen Komponenten wie Saccharose und „Nichtsaccharose-Stoffen“, die sehr vielfältig sind.

1.2 Anbau der Zuckerrübe

Die **Zuckerrübe** ist eine zweijährige Pflanze, bestehend aus keilförmigem Rübenkörper und blättrigem Kopf. Im zweiten Jahr würde sich ein bis zu 2 m langer Spross mit Blütenständen bilden. Zur Zuckergewinnung wird die Rübe schon nach dem ersten Jahr geerntet, weil zu diesem Zeitpunkt die größte Menge Zucker in der Rübe gespeichert ist. Der Zuckergehalt ist im Zentrum der Rübe am höchsten und nimmt nach außen hin ab.

Ertrag. In Deutschland werden durchschnittlich etwa 58 t/(ha·a) Rüben und ca. 40 t/(ha·a) frisches Rübenblatt geerntet. Der Trockensubstanzgehalt der Rübe liegt im Mittel bei rund 23 %. Der Zucker macht etwa 15 bis 18 % der Frischmasse aus (ca. 9 t/(ha·a)).

1.3 Prozess der Zuckergewinnung

Ein vereinfachtes Grundfließbild einer Zuckerfabrik ist in **Abb. 1-2** dargestellt. Es ist die gesamte Verarbeitungskette von der Zuckerrübe bis zu den Produkten einer Zuckerfabrik (Zucker, Futtermittel, Melasse) dargestellt. Die nummerierten Verarbeitungsschritte (dünn eingerahmt) werden weiter unten genauer erläutert.

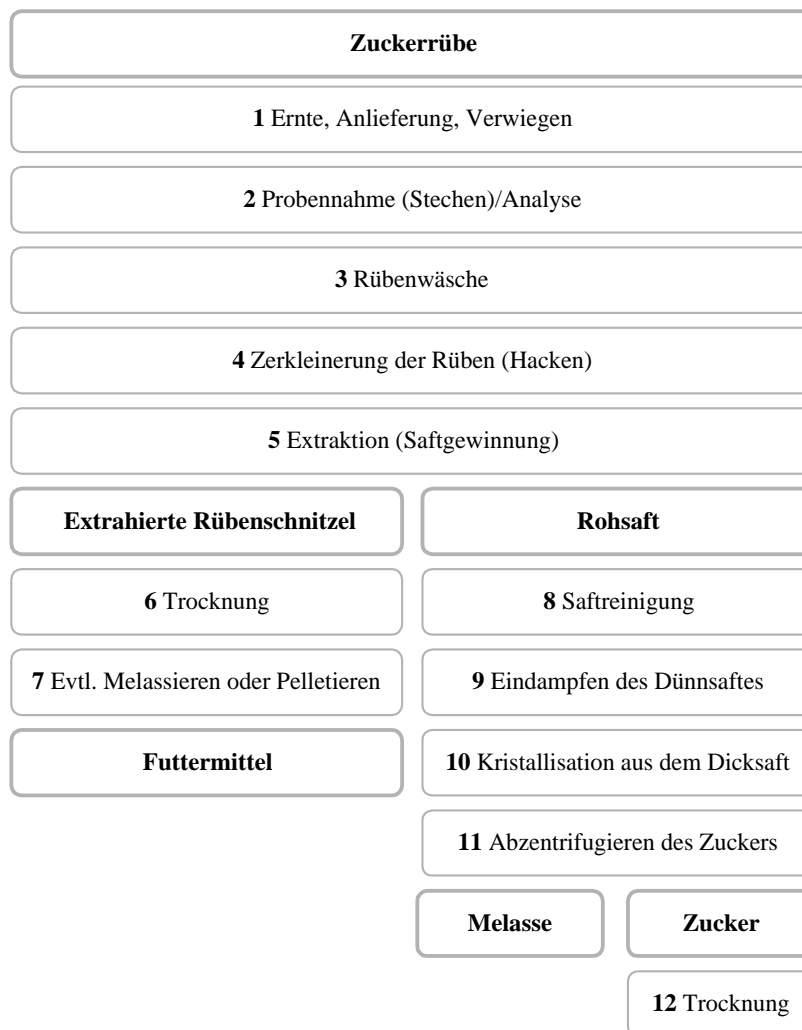


Abb. 1-2: Vereinfachtes Grundfließbild einer Zuckerfabrik

1 Der erste Schritt bei der **Ernte** ist das Köpfen, bei dem die Blätter mit dem Rübenkopf von dem Rübenkörper abgeschnitten werden. Es folgen das Roden und das Sammeln der Rübenkörper. In zunehmendem Maße erfolgt die **Anlieferung** der Zuckerrüben sofort, so dass die Zuckerfabrik ausreichend Entlade- und Lagerungskapazität zur Verfügung stellen muss. Das Transportfahrzeug wird mit der Ladung gewogen.

Nach dem **Verwiegen** folgt mittels Lanze die **Probennahme 2**. Aus dem Gehalt der Rüben an Kalium und Natrium sowie α -Amino-Stickstoff lässt sich die zu erwartende Zuckerausbeute abschätzen. Nach Gewicht und Qualitätsbeurteilung erfolgt die Bezahlung.

Die zunehmende Mechanisierung bei der Ernte hat den Nachteil, dass die Rüben in stärkerem Maße mit Blattresten, Steinen und Erde verschmutzt sind. Unter **Rübenwäsche 3** sind mehrere Vorrichtungen subsummiert: Schmutz-, Kraut-, Steinabscheider und Waschanlage.

Zur **Zerkleinerung der Rüben 4** werden meist hängende Schneidmaschinen verwendet. Durch Zerkleinerung wird die Oberfläche vergrößert und ein Teil der Zellwände mechanisch geöffnet, so dass Zellsaft austreten kann. Die entstehenden Rübenschnitzel sind unterschiedlich lang (etwa 10 cm) und besitzen einen dreieckigen Querschnitt.

Der im Zellsaft gelöste Zucker soll mit möglichst wenig Wasser gewonnen werden. Für die effektive **Extraktion 5** des übrigen Zellsaftes muss der semipermeable Plasmaschlauch der Zellen thermisch denaturiert werden.

Die extrahierten Rübenschnitzel werden mechanisch in Zentrifugen oder Kammerfilterpressen auf einen Trockensubstanzgehalt von ca. 30 % entwässert. Die **Trocknung 6** auf größere Trockensubstanzgehalte als 85 % ist nötig, um Substanzabbau und Pilzwachstum bei der Lagerung zu vermeiden. Als Trocknungsverfahren können moderne Kontaktrockner mit Abwärmenutzung oder Konvektionstrockner mit heißen Abgasen verwendet werden. Bei einer thermischen Nutzung kann dieser energieaufwändige Prozess teilweise entfallen.

Extrahierte Rübenschnitzel mit einem Restzuckergehalt von ungefähr 11 bis 16 % werden als Futtermittel verkauft. Zur Erhöhung des Nährwertes ist eine Zumischung von Melasse üblich, das sog. **Melassieren 7**. Des Weiteren wird ein **Pelletieren** der Rübenschnitzel oder der melassierten Rübenschnitzel zur Erhöhung der Schüttdichte und zur Verbesserung des Transportverhaltens (Rieselfähigkeit) durchgeführt. Futtermittel aus Melasse und Rübenschnitzeln werden vor allem in der Wiederkäuerfütterung, daneben auch für Schweine und Pferde verwendet.

Der bei der Extraktion mit etwa 13 bis 17 % Trockensubstanzgehalt anfallende Rohsaft wird einer **Saftreinigung 8** unterzogen. Ihre wesentliche Aufgabe besteht in der Entfernung von Nichtzuckerstoffen, um die Reinheit des Saftes zu erhöhen. Unter der Saftreinigung versteht man heute allgemein die Kalk-Kohlendioxid-Behandlung. Vereinfacht ausgedrückt wird CaO zudosiert, wobei sich ein durch Filter abtrennbarer Schlamm bildet. Das Kohlendioxid carbonatisiert das überschüssige Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat, so dass dieses ebenfalls vollständig entfernt werden kann. Es entsteht ein Dünnsaft, der 15 bis 18 % Trockensubstanz enthält.

Beim **Eindampfen des Dünnsaftes 9** in einem mehrstufigen Prozess steigt der Trockensubstanzgehalt auf 68 bis 72 %. Verwendet werden meist mit Dampf beheizte Verdampferapparate. Der so entstandene Dicksaft hat einen Zuckergehalt von 61 bis 67 %.

Bei der mehrstufigen **Kristallisation aus dem Dicksaft 10** können ohne Ionenaustauscherverfahren oder andere Melasse-Entzuckerungsverfahren 85 bis 90 % der Saccharose kristallisiert werden. Als Melasse wird der Muttersirup der letzten Kristallisation bezeichnet (TS-Gehalt 84-89 %, Zuckergehalt 50-56 %, Nichtzuckergehalt 32-40 %).

In einer **Zentrifuge 11** werden die Zuckerkristalle von der Melasse getrennt. Die Melasse wird zum einen zur Erhöhung des Nährwertes der extrahierten Rübenschnitzel verwendet und zum anderen als Rohstofflieferant an die chemische Industrie verkauft.

Der Zucker wird mit heißem Wasser und Dampf gewaschen und anschließend einer **Trocknung 12** unterzogen, wobei der Wassergehalt von 0,5-1,0 % auf 0,03-0,05 % gesenkt werden muss. Dazu werden warmluftbeheizte Konvektionstrockner verwendet.

Für die Zuckergewinnung ist thermische und elektrische Energie nötig, die in eigenen Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen bereitgestellt wird. Als Brennstoffe werden hauptsächlich schweres Heizöl, Erdgas, Steinkohlebriketts, Steinkohlekoks, Rohbraunkohle und Braunkohlebriketts eingesetzt. Der Energiebedarf richtet sich nach der täglichen Rübenverarbeitungs menge.

Tabelle 1-1: Energiebedarf einer Zuckerfabrik

	Standardfabrik	Thermisch optimierte Fabrik
Kesselhaus	23 kWh / 100 kg Rüben ^a	16 kWh / 100 kg Rüben
Trocknung	7 kWh / 100 kg Rüben ^a	0 kWh / 100 kg Rüben
Summe (thermische Energie)	30 kWh / 100 kg Rüben ^a	16 kWh / 100 kg Rüben
Elektr. Energie	2,5 kWh / 100 kg Rüben ^b	2,5 kWh / 100 kg Rüben ^b

^a Ø– Werte Nordzucker 2000

^b Quelle: www.suedzucker.de

Durch thermische Nutzung der anfallenden extrahierten Zuckerrübenschnitzel und der Melasse kann ein energieautarker Betrieb der Zuckerfabrik erreicht werden. Bei einer thermisch optimierten Fabrik, die ohne zusätzlich befeuerte Trocknungseinheit auskommt, reichen auch unmelassierte Trockenschnitzel zur Deckung des Energiebedarfs aus. Bei einem Durchsatz von 10000 t Rüben pro Tag ergibt sich eine Feuerungswärmeleistung von 125 MW (Standardfabrik) bzw. 67 MW (thermisch optimierte Fabrik).

2 Zielstellung und Vorgehensweise

2.1 Thema und Gesamtziel

Bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrüben fallen biogene Reststoffe in Form von extrahierten Rübenschnitzeln und Melasse an. Diese könnten in der Zuckerfabrik als nachwachsende Brennstoffe eingesetzt werden und bisher verwendete fossile Brennstoffe ersetzen. Betrachtet man Heizwert und Menge dieser zur Verfügung stehenden alternativen Brennstoffe, ist es rein rechnerisch möglich, eine Zuckerfabrik energieautark zu betreiben.

Bei einer Umstellung von konventionellen auf regenerative Brennstoffe wird eine beträchtliche Menge an CO₂-Emissionen eingespart und die Umwelt entlastet, da es sich bei der Zuckerproduktion um einen sehr energieaufwändigen Prozess handelt. Durch die unmittelbare thermische Verwertung entfallen aber auch lange Transportwege, Lagerung und Aufbereitung der Brennstoffe, was eine zusätzliche CO₂-Einsparung mit sich bringt. Betriebswirtschaftlich bietet sich die Chance, dass Zuckerfabriken bzw. deren Betreiber im Rahmen des künftig wirksamen Emissionshandels Zertifikate verkaufen können.

In vorangehenden, qualitativen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Rübenschnitzel prinzipiell als Brennstoff geeignet sind (Kap. 3.2). Einige thermische Verwertungsarten wie z. B. die Biogaserzeugung oder die direkte Vergasung brachten bisher nicht den erhofften Erfolg (Kap. 3.1). Demgegenüber lieferten Technologien wie die Verbrennung in der Wirbelschicht und auf dem Wanderrost Erfolg versprechende Ergebnisse, die kurzfristig umsetzbar sind und dadurch zu einer sofortigen CO₂-Entlastung beitragen könnten. Diese Versuche waren bisher rein orientierender Art. Dabei hat sich gezeigt, dass die vorhandene Technik für die thermische Umsetzung dieses problematischen Brennstoffes noch nicht genügend angepasst ist.

Ziel dieses Vorhabens ist es daher, durch Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab geeignete Anlagentechniken und Verfahrensparameter für die Verbrennung von Zuckerrübenschnitzeln zu finden, die ein gleichmäßiges Abbrandverhalten gewährleisten können und gleichzeitig Schadstoffemissionen, Verschlackungen und Korrosionen vermeiden oder minimieren. Die Technik muss an diese regenerativen Brennstoffe so angepasst werden, dass eine vollständige, stetige und emissionsarme Verwertung möglich ist. Die ermittelten Ergebnisse sollen als Entscheidungshilfe für die Zuckerindustrie bei zukünftigen Investitionen im Bereich der Dampf- und Stromerzeugung dienen. Vor einer großtechnischen Umsetzung sind weitere Untersuchungen in einer Zuckerfabrik ratsam. Diese sind nicht Bestandteil des vorliegenden Forschungsvorhabens, sondern als eigenes Projekt der Fa. Nordzucker geplant, das auf den Ergebnissen des hier vorgestellten Untersuchungsprogramms aufbauen soll.

Ein wesentlicher Faktor bei der Auswahl von Anlagentechniken und Betriebsparametern ist die schnelle Umsetzbarkeit in bestehenden Zuckerfabriken und damit eine baldige CO₂-Emissionsreduzierung. Das Vorhaben zielt also weniger auf die Entwicklung völlig neuer Verfahren als auf die Anpassung vorhandener Anlagentechnik auf regenerative Energieträger ab.

Aus den gelernten Zusammenhängen zwischen Brennstoffeigenschaften und Anlagentechnik soll die Grundlage geschaffen werden, um auch nachwachsende Rohstoffe außerhalb der Zuckerindustrie thermisch verwerten zu können.

2.2 Vorgehensweise

Für eine schnelle Umsetzung des Einsatzes regenerativer Energieträger in Zuckerfabriken wird die Verbrennung favorisiert. Geeignete Apparate für eine Verbrennung der zur Verfügung stehenden biogenen Brennstoffe sind Rost- und Wirbelschichtsysteme. Andere Apparate, wie Unterschubfeuerungen, Drehrohre und Etagenöfen, werden aus wirtschaftlichen Gründen und aus Gründen einer schnellen Umsetzbarkeit in Zuckerfabriken hier nicht betrachtet.

Um das Risiko für eine Umstellung der Energiebereitstellung von konventionellen auf nachwachsende Brennstoffe zu vermindern, ist es notwendig, eingehende Tests mit den Schnitzeln und der Melasse als auch mit deren Mischung durchzuführen. Anknüpfend an die Erkenntnisse vorangehender Arbeiten (s. Kap. 3.2) werden in diesem Projekt umfangreiche Brennstoffanalysen (Kap. 4) und Tests in einem Chargenrost (Kap. 5) insbesondere mit dem bisher noch nicht näher untersuchten Brennstoff „melassierte Schnitzel“ und pelletierten Schnitzeln durchgeführt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollen dann im Technikumsmaßstab auf einem Vorschubrost (Kap. 6) und in einer Wirbelschicht (Kap. 7) systematische Verbrennungsversuche erfolgen. Dabei ist zu beurteilen, welche Anlagentechnik für eine zufriedenstellende Umsetzung der Biomasse geeignet ist.

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten Versuche und die daraus gewonnenen Ergebnisse sollen als Vorbereitung für weiterführende Untersuchungen im technischen Maßstab, d.h. an bestehenden Anlagen einer ausgewählten Zuckerfabrik, dienen. Dazu sollen Aussagen zu folgenden Problemfeldern bei der Verbrennung von Rübenschnitzeln geliefert werden:

- Brennstofftechnische Eigenschaften von Rübenschnitzeln, Melasse und deren Mischungen,
- erforderliche Aufbereitung der Rübenschnitzel (inkl. Melassezusatz),
- geeignete Anlagentechnik für die Verbrennung und Anlagenperipherie,
- Abgasemissionen (Rohgas) und Reststoffeigenschaften,
- Probleme beim Anlagenbetrieb (z.B. Verschlackungen, Beläge, Korrosion).

Nach Auswertung aller Untersuchungen einschließlich der Versuche in einer Großanlage soll eine fundierte Entscheidungsgrundlage über die Ersatzinvestitionen im Bereich des Kesselhauses einer Zuckerfabrik vorliegen.

2.3 Planung und Ablauf

Die ursprünglich vorgesehene Konzeption des Forschungsvorhabens „Untersuchungen zum Einsatz von Zuckerrübenschnitzeln und Melasse als Brennstoff in Zuckerfabriken“ geht aus **Abb. 2-1** hervor. Es bestand aus einem Teilvorhaben „Grundlagenuntersuchungen“, das durch die CUTEC bearbeitet werden sollte, und einem Teilvorhaben „Fabrikversuche“, in dem in einer Zuckerfabrik der Nordzucker AG ein Großversuch zur Validierung der Grundlagenuntersuchungen durchgeführt werden sollte. Die Grundlagenuntersuchungen selbst bestanden in aufeinander aufbauenden Labor- und Technikumsuntersuchungen. Auf Wunsch der FNR wurde das Gesamtvorhaben in zwei eigenständige Forschungsvorhaben geteilt, die nacheinander zu beantragen sind.

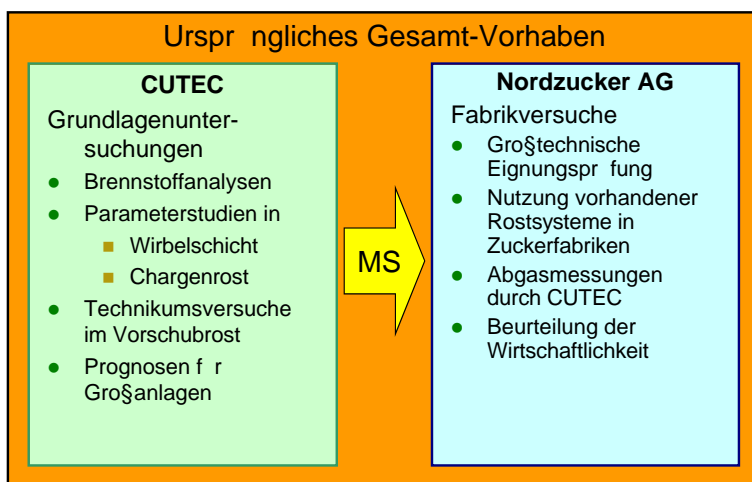


Abb. 2-1: Ursprüngliche Konzeption des Forschungsvorhabens; MS = Meilenstein

Das hier beschriebene erste Teilvorhaben sollte laut Genehmigungsbescheid am 01.12.2002 beginnen und innerhalb eines Zeitraums von einem Jahr bearbeitet werden. Planmäßiges Projektende war also am 31.11.2003. Die systematische Vorgehensweise mit einer zeitlichen Staffelung der Versuche im Labor, in chargenweise und kontinuierlich betriebenen Technikumsanlagen ist im nachstehenden Balkendiagramm **Abb. 2-2** grafisch dargestellt. Durch unvorhersehbare Probleme beim Anlagenbetrieb (umfangreiche Umbaumaßnahmen und Reparaturen) konnte der Zeitplan

nicht gehalten werden. Deshalb wurde im Oktober 2003 ein Antrag auf kostenneutrale Verlängerung bis Februar 2004 gestellt und genehmigt.

Jahr	2002				2003																						
Monat	Dezember				Januar					Februar					März				April				Mai				
KW	49	50	51	52	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
Woche ab Projektstart	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
Laborversuche	■	■	■	■	■	■	■	■	■																		
Chargenrost-Versuche						■	■	■	■																		
Wirbelschicht-Versuche														■						■							
Vorschubrost-Versuche																											
Auswertung, Planung					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Bericht / Präsentation																										■	■

Jahr	2003																										
Monat	Juni				Juli					August					September				Oktober				November				
KW	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	35	36	37	38	39	40	41	42	43	
Woche ab Projektstart	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	
Laborversuche																											
Chargenrost-Versuche																											
Wirbelschicht-Versuche																											
Vorschubrost-Versuche		■				■				■				■													
Auswertung, Planung	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Bericht / Präsentation																										■	■

Abb. 2-2: Zeitplan des Vorhabens nach Genehmigung

Die Chargenrostversuche wurden im Januar 2003, die Laborversuche bis April 2003, die Wirbelschichtversuche bis Juni 2003 und die Vorschubrostversuche bis Februar 2004 durchgeführt. Die Auswertung der verschiedenen Versuche erwies sich als erheblich aufwändiger als geplant. Aufgrund der großen Anzahl von Versucharten, Versuchseinstellungen und Analysen ergab sich unter der Berücksichtigung einer häufig nicht vollständigen Datenbasis (z.B. bei Ausfall von Messgeräten) ein beträchtlicher Mehraufwand für die Erstellung angepasster Auswertungsprogramme. Deshalb verzögerte sich der ordnungsgemäße Abschluss des Projektes nochmals um mehrere Monate.

2.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Nordzucker InnoCenter (ehemals Institut für Technologie der Kohlehydrate – Zuckerinstitut e.V.) in Braunschweig durchgeführt. Die Nordzucker AG stellte die Brennstoffe zur Verfügung und übernahm einen Teil der Kosten im Rahmen einer Industriebeteiligung. Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens sollen in die Planung von Großversuchen an einer Kesselanlage einer Nordzuckerfabrik einfließen.

3 Stand der Wissenschaft und Technik

3.1 Energetische Nutzung von Rübenschnitzeln / Biomasse

3.1.1 Biogaserzeugung mit Nachverbrennung

Eine Möglichkeit der Rübenschnitzelverwertung ist die Vergärung. Hierbei entsteht ein gut brennbares Gas, Methan. In ersten Versuchen konnte gezeigt werden, dass diese Umsetzungsart prinzipiell funktioniert. Die Umsatzraten sind aber viel zu gering; die erzielbare Brennstoffleistung beträgt ca. 10 kWh/100kg Rüben und damit weniger als es durch die direkte, thermische Verwertung möglich wäre. Für die Verwertung von extrahierten Rübenschnitzeln bietet sich eine zweistufige Umsetzung an. In der ersten Stufe wird das organische Material in seine Bestandteile aufgespalten, in der zweiten Stufe wird daraus dann das Methan gewonnen. Die Verweildauer für die Vergärung der Schnitzel im Hydrolysereaktor beträgt im günstigsten Fall etwa 30 h, im Methanreaktor etwa 96 h. Da die Zuckerindustrie nur während der dreimonatigen Verarbeitungszeit Zucker gewinnt, müssen alle Schnitzel in dieser Zeit umgesetzt werden. Dafür ist bei einer Rübenverarbeitungs menge von 10.000 t/Tag ein Reaktorvolumen von 30.000 m³ in der ersten und 90.000 m³ in der zweiten Stufe notwendig [Lit. 3-1].

Ehe die Biovergasungsanlage Energie liefern kann, ist wegen des Anfahrvorgangs mit einem zeitlichen Verzug von mindestens 5 Tagen zu rechnen. Während dieser Zeit muss die benötigte Energie durch eine andere Energieform, z.B. durch Erdgas, bereitgestellt werden.

Da das erzeugte Biogas fast ausschließlich während der ca. dreimonatigen Zuckerrübenkampagne gebraucht wird, erscheint dieses Verfahren als zu aufwendig und deshalb lediglich für einen geringen Energiebeitrag geeignet.

3.1.2 Vergasung und Nachverbrennung

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die im Zusammenhang mit diesem Vorhaben in Frage kommenden Vergasungsverfahren, bei denen nicht die Erzeugung eines Synthesegases, sondern vielmehr die Gewinnung von elektrischer Energie und Prozessdampf im Vordergrund steht.

Die Vergasung von Biomasse, insbesondere in einer Wirbelschicht, hat in den vergangenen Jahren technische Fortschritte erzielt. Im Rahmen eines THERMIE- Demonstrationsprojektes in Lahti/ Finnland wies die 50 MW- zirkulierende Wirbelschichtanlage eine Verfügbarkeit von ca. 80 % auf [Lit. 3-2]. Ermutigend sind in diesem Zusammenhang auch die Ergebnisse der Demonstrationsanlage in Güssing [Lit. 3-3], einer allothermen Wirbelschichtvergasung (thermische Leistung 8 MW) mit Naturholz zur energetischen Verwertung des erzeugten Synthesegases in einem Gasmotor. Zur Optimierung des Vergasungsprozesses wurden etliche Forschungsarbeiten u.a. auch vom Umsicht-Institut durchgeführt [Lit. 3-4, Lit. 3-5].

Bei der Vergasung von Rübenschnitzeln in einer Wirbelschicht oder auf einem Rost mit Luft als Vergasungsmittel entstehen brennbare Gase, die einen relativ geringen Heizwert aufweisen. Diese sogenannten Schwachgase müssen deshalb direkt bei der Vergasungstemperatur von ca. 650 bis 800 °C nachverbrannt werden, was eine spezielle Ausführung des Heizkessels in Bezug auf Brenner und Aufteilung des Dampferzeugers in Strahlungs- und Konvektionsanteil erfordert. Aus diesem Grund kann das erzeugte Gas in vorhandenen Anlagen nicht verwendet werden.

Beim Einsatz des Schwachgases in einer Gasturbine oder in einem Gasmotor müsste zudem eine ausreichende Qualität gewährleistet werden können. Da es aber einen relativ hohen Anteil an Verunreinigungen, insbesondere Staub und Teer aufweist, muss es u.a. durch einen vorgeschalteten Gaswäscher gereinigt werden [Lit. 3-6]. Dadurch verringert sich die Temperatur des Schwachgases beträchtlich und es könnte in den bestehenden Anlagen nicht mehr thermisch eigenständig genutzt werden. Die Gasreinigung durch thermisches und/oder katalytisches Cracken ist noch nicht bis zur Marktreife entwickelt worden.

Eine Verbesserung der Gasqualität und des Heizwertes ist durch die Verwendung anderer Vergasungsmittel möglich, z.B. Sauerstoff oder Dampf. Der Einsatz von Sauerstoff würde allerdings die Betriebskosten des Verfahrens stark verteuern. Der Einsatz von Dampf erfordert hohe Temperaturen und Wärmezufuhr, die durch eine Fremdbeheizung (bzw. partielle Verbrennung der Rübenschnitzel) zur Verfügung gestellt werden müsste. Diese Verfahren kommen wirtschaftlich nur in Frage, wenn ein Synthesegas oder ein Starkgas zur Verbrennung in einem Gasmotor erzeugt werden soll.

Alle Vergasungsverfahren erfordern umfangreiche Umbaumaßnahmen im Kesselhaus der Zuckerfabriken. Mit einer schnellen Einführung von nachwachsenden Rohstoffen als Energieträger aus der Vergasung ist deshalb nicht zu rechnen.

3.1.3 Verbrennung

Die energetische Verwertung von Biomasse ist insbesondere durch das EEG in den letzten Jahren massiv vorangetrieben worden.

Für die Leistungsgrößen von 1 bis 100 MW stehen erprobte Anlagentechnologien, Rost- und Wirbelschichtfeuerungen, zur Verfügung [Lit. 3-7, Lit. 3-8]. Selbst für schwierige Brennstoffe, wie z.B. Hühnermistabfälle oder Stroh, existieren bereits Verbrennungsanlagen [Lit. 3-9, Lit. 3-10].

Die Verbrennung der Rübenschnitzel auf einem Rost oder in einer Wirbelschicht hat den Vorteil, dass auch die nicht biologisch umsetzbaren Bestandteile verwertet werden können und – im Gegensatz zur Biovergasung – die gesamte im Brennstoff enthaltene Energie thermisch genutzt werden kann.

Die Technologie, nachwachsende Rohstoffe in bestehenden Energieanlagen als Co-Brennstoff einzusetzen, ist vielfach praktiziert und beschrieben worden [Lit. 3-11, Lit. 3-12].

Die Verbrennung von holzartigen Rohstoffen in Wirbelschichtfeuerungsanlagen oder Rostsystemen hat sich in den letzten Jahren entscheidend fortentwickelt und ist Stand der Technik.

Für problematischere Brennstoffe, die leichter flüchtig sind und höhere Kalium-, Natrium- und Proteinanteile aufweisen als Holz, steckt diese Entwicklung noch in den Anfängen [Lit. 3-13]. Melasierte Rübenschnitzel, Energieganzpflanzen und Stroh gehören zu den Brennstoffen, deren Nutzung spezifische Anlagentechnologien erfordern, insbesondere bei der Feuerungs-, Kessel- und Abgasreinigungskomponente.

3.2 Bisher erfolgte Forschungsprojekte

Zur thermischen Verwertung von Zuckerrübenschnitzeln und Melasse wurden in den vergangenen 10 Jahren mehrere grundlegende Untersuchungsprogramme unter Beteiligung vom Zuckerinstitut Braunschweig, dem Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik der TU Clausthal und dem CUTEC-Institut durchgeführt. Andere Arbeiten auf diesem Gebiet sind nicht bekannt.

Einige chemische und brennstofftechnische Analysen dieser sehr speziellen Brennstoffe wurden bereits vorgenommen, s. Abschn. 2.1. Auch der Ascheschmelzpunkt der Biomassen wurde untersucht und ist besonders bei der Melasse (710°C) als sehr kritisch einzustufen. Stichprobenartige Tests im Labormaßstab haben gezeigt, dass die thermische Verwertung von Rübenschnitzeln prinzipiell möglich ist.

Erste Untersuchungen wurden im technischen und großtechnischen Maßstab durchgeführt, bei denen Pressschnitzel mit Kohle vermischt auf einem Rost verbrannt wurden. Pressschnitzel sind rein mechanisch entwässerte Rübenschnitzel, die noch einen Feuchtegehalt von ca. 70% RF (Restfeuchte) haben und mit einem Heizwert von $H_U < 4$ MJ/kg nicht selbstgänglich brennbar sind. Zur Stützung der Verbrennung von Pressschnitzeln muss ein Anteil von mind. 13% Steinkohle hinzugegeben werden. Dies entspricht einem Anteil von 55% der insgesamt benötigten Energie. Die Tests zur Verbrennung von Pressschnitzeln als Co-Brennstoff zu einer fossilen Stützfeuerung konnten erfolgreich abgeschlossen werden. Emissionsmessungen wurden nicht durchgeführt.

In einem folgenden Projekt wurden orientierende Versuche zur thermischen Verwertung von Rübenschnitzeln (33% RF und 10% RF) als alleiniger Brennstoff durchgeführt. Diese qualitativen Versuche sollten klären, welche Technologien beim momentanen Stand der Technik für die energetische Umsetzung der Rübenschnitzel tendenziell geeignet sind. Die Studien erstreckten sich über die Bereiche Verbrennung auf verschiedenen Rosten (Vorschubrost, Rückschubrost), Verbrennung in der Wirbelschicht, Vergasung auf verschiedenen Rosten und Vergasung in der Wirbelschicht sowie verschiedene Strömungsführungen des Abgases im Rückschubrost [Lit. 3-14]. Bei diesen Versuchen stand die systematische Variation von Betriebsparametern oder die Optimierung des Verbrennungsverhaltens nicht im Vordergrund.

In einer Zuckerfabrik wurden großtechnische Verbrennungsversuche auf einem Wanderrost durchgeführt. Dabei konnte mit Trockenschnitzeln eine eigenständige Verbrennung über einen Zeitraum von 60h gewährleistet werden. Der Dampferzeuger war über fast die gesamte Versuchszeit an das Netz angeschlossen, obwohl der thermische Wirkungsgrad des Dampferzeugers niedriger war als bei reinem Kohlebetrieb.

Die Staubbeladung des Abgases lag um das 15-fache höher als bei einer Kohlefeuerung und die Flugasche musste in regelmäßigen Abständen von den Wärmeübertragungsrohren entfernt werden. Eine Variation der Prozessparameter konnte aufgrund des Kesselzustandes und der installierten Regelung nicht durchgeführt werden. Die Versuche mit teilgetrockneten Schnitzeln mussten abgebrochen werden, da das Fließverhalten des Rübenschnitzelmateriale aus dem Kohlebunker eine gleichmäßige Brennstoffzufuhr nicht zuließ.

4 Brennstofftechnische Untersuchungen

Die Brennstoffanalyse dient der Beschreibung der Eigenschaften von Brennstoffen. Die sogenannten qualitätsrelevanten Brennstoffeigenschaften bestimmen die thermochemischen sowie die nachgelagerten schadstoffbildenden Prozesse und beeinflussen die Nutzungsmöglichkeiten für die anfallenden Rückstände

Für die Ermittlung der Eigenschaften biogener Festbrennstoffe besteht noch Normierungsbedarf. Von dem europäischen technischen Komitee CEN TC 335 „solid biofuels“ werden zur Zeit die Normen für

- Terminologie, Definition und Beschreibung,
- Brennstoffspezifikationen, -klassen und –qualitätssicherung,
- Probenahme und Probenreduktion,
- Physikalisch-mechanische Tests sowie
- Chemische Tests

erarbeitet.

Die **chemisch-stofflichen Kenngrößen** werden im Wesentlichen vom Anbau bestimmt. Der Wassergehalt und damit auch der Heizwert lassen sich jedoch auch durch Bereitstellung und Aufbereitung beeinflussen.

Die untersuchten, qualitätsrelevanten Brennstoffeigenschaften, welche in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, haben weitreichende Auswirkungen, wie **Tabelle 4-1** verdeutlicht.

Tab. 4-1: Untersuchte Brennstoffeigenschaften und deren Auswirkungen [Lit. 4-1]

Qualitätsmerkmal	Bedeutung / Auswirkung
Schüttdichte	Lager- und Transportaufwendungen, Leistung der Förder-elemente, Vorratsbehältergröße usw.
Wassergehalt	Heizwert, Lagerfähigkeit, Verluste, Brennstoffgewicht, Selbstentzündung, Verbrennungstemperatur
Heizwert	Anlagenauslegung
Aschegehalt	Heizwert, Partikelemission (Staub), Rückstandsbildung und -verwertung, Verbrennungstemperatur
Elementarzusammensetzung	Emissionen, Korrosion, Ascheerweichungsverhalten und –verwertung
Ascheerweichungspunkt	Schlackebildung und –ablagerungen, Betriebssicherheit und –kontinuität, Wartungsbedarf

Auf die konkrete Auswirkung einzelner Elemente wird in **Kapitel 4.4** näher eingegangen.

In [Lit. 4-2] zitierte Ringversuche zur chemischen Zusammensetzung ergaben, dass bei freier Wahl der Analysenmethoden starke Schwankungen auftreten und Normverfahren aus dem Bereich der Kohleanalytik keine befriedigenden Ergebnisse erzielen.

Die ab **Kapitel 4.2** folgenden Arbeitsschritte und Untersuchungen wurden aufgrund fehlender Normen für biogene Festbrennstoffe dennoch gemäß DIN-Normen durchgeführt, die in erster Linie für fossile Festbrennstoffe gelten. Auf die sich ergebenden Besonderheiten für biogene Festbrennstoffe wird bei der jeweiligen Bestimmungsmethode in einem Kasten hingewiesen.

4.1 Untersuchte Brennstoffe

Die im Rahmen dieses Projektes eingesetzten Biomassen sind Reststoffe, die bei der Zuckergewinnung anfallen und als eigenständige Nebenprodukte verkauft werden. Für sie sind die in **Tabelle 4-1** aufgeführten qualitätsrelevanten Brennstoffeigenschaften zu bestimmen. Folgende **Tabelle 4-2** gibt eine Kurzbeschreibung der untersuchten Brennstoffe wieder.

Tab. 4-2: Übersicht der untersuchten Brennstoffe

Brennstoff	Abmessung und Verwendungszweck
Rübenschnitzel	Abmessung (getrocknet): Länge ca. 10 mm; Durchmesser 3 mm Dienen als Basisstoff für die Futtermittelherstellung
Melasse	Zähflüssiger zuckerhaltiger Reststoff; schwarz; Wird an die chemische Industrie verkauft zur Gewinnung von Aminosäuren und dient der Nährwertsteigerung der Futtermittel
Pelletierte Rübenschnitzel	Abmessung: Länge 20-30 mm; Durchmesser 8 mm; Werden als Futtermittel verkauft
Melassierte Pellets	Mit Melasse bespritzte pelletierte Rübenschnitzel; Abmessung: Länge 20-30 mm; Durchmesser 10 mm; Werden als Futtermittel verkauft

4.2 Probennahme und –vorbereitung

Nach DIN 51701 sind mehrere Einzelproben unter Vermeidung systematischer (Probennahme vom Rand) und zufälliger Fehler (Entmischungen) zu entnehmen und zu einer Sammelprobe zu vereinigen.

Die in der Zuckerfabrik anfallenden Reststoffe (Rübenschnitzel und Melasse) sind aufgrund der Aufbereitung durch eine hervorragende Homogenität und nahezu gleichbleibende Zusammensetzung gekennzeichnet. Daher wird die **Probennahme** für die Schnitzel- und Pelletbrennstoffe auf 5 Stichproben beschränkt, die zu einer Sammelprobe vereinigt werden.

Unter **Probenvorbereitung** sind Zerkleinern, Teilen und Verwerfen zu verstehen.

Für die Elementaranalyse ist das Probenmaterial der biogenen Festbrennstoffe unter 200 µm zu zerkleinern, wofür eine Prall-Schneidmühle und anschließend eine Scheibenschwingmühle verwendet wird. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, wird für die Kurzanalyse darauf verzichtet, die gesamte Sammelprobe unter 200 µm zu zerkleinern. Die Proben werden anschließend in einem Rotationsprobenteiler auf die entsprechenden Analysenmengen geteilt und der Rest wird verworfen. Messungen durch Siebung ergaben, dass ca. 40 Gew.-% der Proben für die Kurzanalyse eine Korngröße unter 200 µm besaßen.

Die Proben für die Analyse des zu untersuchenden Flüssigbrennstoffs (Melasse) werden direkt aus der Flasche entnommen, da von ausreichender Homogenität der Flüssigkeit ausgegangen werden kann. Eine Probenvorbereitung entfällt.

4.3 Kurzanalyse (Immediatanalyse)

Die Kurzanalyse dient der Bestimmung der Gehalte an Wasser, Asche und flüchtigen Bestandteilen sowie fixem Kohlenstoff. Wasser und mineralische Substanz (Asche) bilden zusammen den Ballast des Brennstoffs. Die brennbare Substanz setzt sich aus den flüchtigen Bestandteilen und dem fixen Kohlenstoff zusammen.

4.3.1 Wassergehalt

Der Wassergehalt beeinflusst den Heizwert im Rohzustand, die Verluste, die Lagerfähigkeit (Substanzabbau, Pilzwachstum, Selbsterwärmung), das Brennstoffgewicht sowie die Verbrennungstemperatur.

Der nach DIN 51718 bei 106 °C ermittelte Wassergehalt ist das zum Zeitpunkt der Analyse in dem Brennstoff enthaltene Wasser, welches als Analysenfeuchtigkeit bezeichnet wird. Die Analysenfeuchtigkeit hängt von der Korngröße, der Temperatur und der Feuchte der umgebenden Luft ab, wie **Tabelle 4-3** verdeutlicht.

Bei der flüssigen Melasse hängt das Ergebnis des Wassergehalts nach der Trockenschrankmethode erheblich von dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und der Aufenthaltsdauer ab. Bei der Trocknung erstarrt die Melasse, so dass sich eine Haut auf der Oberfläche bildet. Dies erschwert die Diffusion des Wassers an die Luft, wo es verdunstet. Nach Trocknungszeiten von über einer Woche ist die gesamte Substanz fest, mit kleinen eingeschlossenen Bläschen. Um die Trockenschrankmethode zu kontrollieren und zu überprüfen, ist eine Heteroazeotropdestillation mit Xylol angewendet worden. (Anmerkung: Xylol „verschleppt“ den Wasserdampf und trennt sich im Kondensator vom Wasser)

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden auf 0,1 % gerundet in **Tabelle 4-3** dargestellt.

Tab. 4-3: Wassergehalt der untersuchten Brennstoffe

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Wassergehalt $W_{(i.an)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel Rohzustand ^a	3	11,0	3,4
Rübenschnitzel (40 %<200 µm) ^b	3	6,5	0,4
Rübenschnitzel (100 %<200 µm) ^c	2	6,7	0,5
Melasse Trockenschrank (Einwaage > 2 g)	6	21,4	0,8
Melasse Trockenschrank (Einwaage < 1 g)	8	22,1	0,7
Melasse Xylolverschleppung	2	22,5	0,4
Pelletierte Rübenschnitzel Rohzustand	3	11,2	0,3
Melassierte Pellets Rohzustand	3	5,6	3,3
Melassierte Rübenschnitzel Rohzustand	3	7,6	1,3
Melassierte Rübenschnitzel (100 %<200 µm)	4	6,2	8,5

^a für Verbrennungsrechnung ^b für Kurzanalyse ^c für Elementaranalyse

Im Allgemeinen sind die Ergebnisse mit einer geringen Streuung behaftet. Der Wassergehalt von Melasse nach der Xylolverschleppung bestätigt die langen Trocknungszeiten. Alternativ kann die Trocknung oberhalb der Siedetemperatur der wasserfreien Substanz (zwischen 140 und 160 °C) durchgeführt werden, um die Trocknungszeiten zu verkürzen.

4.3.2 Aschegehalt

Der Glührückstand der mineralischen Substanz des Brennstoffs wird als Asche bezeichnet. Die Asche besteht aus den Oxidations- und Zersetzungsprodukten der mineralischen Brennstoffbestandteile.

Der Ascheanteil beeinflusst den Heizwert im Rohzustand, die Verbrennungstemperatur, die Rückstandsbildung und -verwertung.

Zur Bestimmung des Aschegehalts nach DIN 51719 wird eine Probe des Brennstoffs in einen Tiegel eingewogen und in einem Muffelofen verbrannt.

In **Tabelle 4-4** sind die Analyseergebnisse der unterschiedlichen Brennstoffe enthalten.

Tab. 4-4: Wasserfreie Aschegehalte bei 815 °C der untersuchten Brennstoffe

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Aschegehalt $A_{(i,wf)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel ^a	-	5,4	-
Rübenschnitzel (40 % < 200 µm) ^b	6	5,0	1,9
Melasse ^b	9	7,4	2,1
Pelletierte Rübenschnitzel ^a	-	5,9	-
Melassierte Pellets ^a	-	7,8	-
Melassierte Rübenschnitzel ^a	-	5,3	-
Melassierte Rübenschnitzel ^b	5	4,2	8

^a Futtermittelmonitoring von Nordzucker

^b Eigene Analysen

4.3.3 Flüchtige Bestandteile

Als flüchtige Bestandteile eines festen Brennstoffs werden nach DIN 51720 die dampf- und gasförmigen Zersetzungsprodukte der organischen Brennstoffsubstanz bezeichnet. Sie entstehen, wenn der Brennstoff unter Luftabschluss auf 900 °C erhitzt wird. Diese brennbaren Gase erlauben Aussagen über die Zündfreudigkeit eines Brennstoffs.

Tab. 4-5: Flüchtige Bestandteile von Rübenschnitzeln und Melasse

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Gehalt an flüchtigen Bestandteilen $FB_{(i,wf)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	4	80,2	0,2
Melasse	4	79,3	0,2

Für die anderen Brennstoffe liegen keine Analyseergebnisse vor. Sie sind jedoch in der gleichen Größenordnung zu erwarten. Aufgrund des hohen Anteils an flüchtigen Bestandteilen zünden die Brennstoffe auf Zuckerrübenschnitzeln sehr gut. Als Folge muss speziell in Bewegtrostanlagen der Hauptteil der Primärluftzufuhr schon in den ersten Rostzonen erfolgen.

4.3.4 Fixer Kohlenstoff

Als Tiegelkoks wird der verbleibende Rückstand bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile bezeichnet. Er setzt sich zusammen aus mineralischer Substanz und dem „fixen“ Kohlenstoff. Der fixe Kohlenstoff ist der bestimmende Faktor für die erforderliche Verweilzeit der Brennstoffpartikel bei der Verbrennung, da sein Abbau relativ langsam erfolgt. Der fixe Kohlenstoff gehört, wie die flüchtigen Bestandteile, zu der brennbaren Substanz. Er verbleibt neben der Asche als Rückstand bei der Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen. In **Tabelle 4-6** sind die Gehalte an fixem Kohlenstoff im wasserfreien Bezugszustand angegeben.

Tab. 4-6: Fixer Kohlenstoff von Rübenschnitzeln und Melasse

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Gehalt an fixem Kohlenstoff $C_{fix,(i,wf)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	4	14,8	2,1
Melasse	4	13,3	2,1

Der Anteil an fixem Kohlenstoff ist im Vergleich zu fossilen Brennstoffen geringer, so dass bei gleichen Verfahrensparametern (Korngröße, Temperatur, usw.) die erforderliche Verweilzeit auf dem Rost kürzer ist.

4.3.5 Schüttdichte

Die Schüttdichte ist wesentlich für den Lagerraumbedarf, daher wird sie auch manchmal als Lagerdichte bezeichnet. Zur besseren Beurteilung von Brennstoffen hinsichtlich ihres Raumbedarfes dient die „Energiedichte“ (vgl. **Abb. 4-1**).

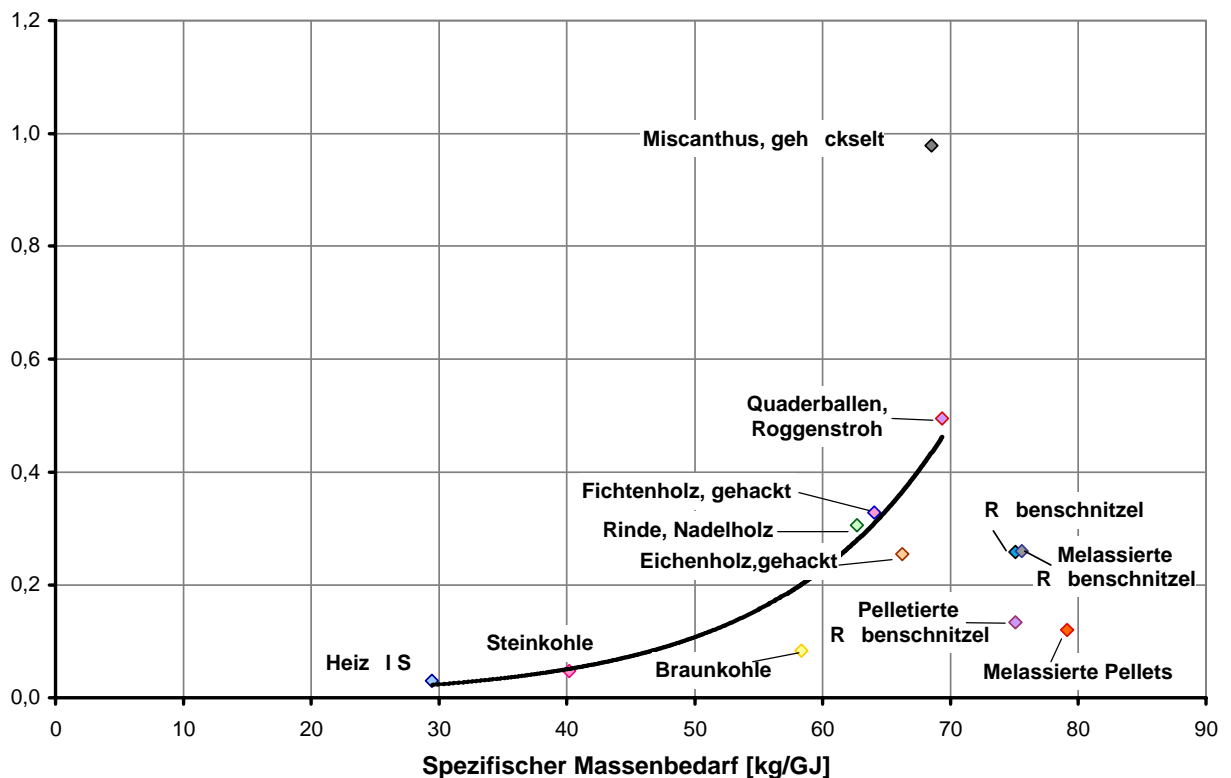


Abb. 4-1: Spezifischer Massen- und Lagerraumbedarf verschiedener Energieträger bei 15 % Wassergehalt (nach [Lit. 4-3])

Der energiebezogene Lagerraumbedarf in **Abb. 4-1** ist im Wesentlichen von der Aufbereitungsform abhängig (Pellets, Ballen, Hackgut, Stückgut). Die biogenen Festbrennstoffe auf Rübenschnitzelbasis liegen hinsichtlich des spezifischen Massenbedarfs etwas Abseits der für Biomassen üblichen 60 bis 70 kg/GJ, was auf einen geringeren Heizwert zurückzuführen ist. Der spezifische Raumbedarf verdeutlicht, dass im Falle der Substitution eines Regelbrennstoffs durch die hier untersuchten Brennstoffe mit einer Erhöhung des zu fördernden Volumenstroms (Schnecken usw.) zur Reaktorbeschickung zu rechnen ist. Ein höherer Raumbedarf zur Lagerung der Brennstoffe ist wegen der Gleichzeitigkeit von Energiebedarf und Brennstoffanfall nicht problematisch. Außerdem ist bei den Zuckerfabriken ausreichend Lagerkapazität vorhanden, da die Reststoffe bisher dort zwischengelagert werden.

Die Schüttdichte nach DIN 51705 ist der Quotient aus der Masse des in einen Behälter geschütteten Brennstoffs und des Behältervolumens und beinhaltet folglich auch die Hohlräume. Sie ist abhängig von dem Wassergehalt, dem Brennstoff, der Form der Teilchen, deren Größenverteilung und der Verdichtung im Messbehälter.

Tab. 4-7: Schüttdichte der untersuchten Brennstoffe

Brennstoff	Additive	Wassergehalt in Ma.-%	Anzahl	Schüttdichte in kg/m ³
Melasse	-	22,4	1	1400
Rübenschnitzel	-	11,0	6	285
Rübenschnitzel	Wasser	27,4	4	299
Pelletierte Rübenschnitzel	-	11,2	3	560
Melassierte Pellets	-	5,6	2	652
Melassierte Pellets	Wasser	27,7	1	692
Melassierte Rübenschnitzel	-	7,6	2	261
Melassierte Rübenschnitzel	Wasser	26,6	2	303

Das Volumen der untersuchten Brennstoffe steigt bei Erhöhung des Wassergehaltes langsamer an als die Masse, so dass sich eine leicht steigende Abhängigkeit der Schüttdichte von dem Wassergehalt ergibt.

Die melassierten Pellets haben eine größere Schüttdichte, weil sie wegen ihres größeren Durchmessers bei gleicher Länge eine geringere Brückenbildungsneigung zeigen und die Hohlräume kleiner sind. Die beiden Schnitzelbrennstoffe besitzen eine vergleichbare Schüttdichte.

4.4 Elementarzusammensetzung

Bei der Verbrennung von Biomasse ergeben sich eine Reihe von Schwierigkeiten, die auf der speziellen chemischen Zusammensetzung beruhen. Darunter sind Schadstoffemissionen, Korrosion und Ascheerweichung zu verstehen. Die Möglichkeiten zur Ascheverwertung werden ebenfalls stark von der Elementarzusammensetzung beeinflusst.

Die hier untersuchten Elemente und ihre Auswirkungen sind folgender Tabelle zu entnehmen.

Tab. 4-8: Untersuchte Elementgehalte und deren Auswirkungen, nach [Lit. 4-1]

Elementgehalte	Bedeutung / Auswirkung
Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H)	CO ₂ bzw. H ₂ O Emissionen, Heizwert
Sauerstoff (O)	Heizwert, Oxidationsvorgang
Stickstoff (N)	NO _x -, HCN- und N ₂ O-Emissionen
Kalium (K)	Ascheerweichungsverhalten, Hochtemperaturkorrosion
Magnesium (Mg), Calcium (Ca)	Ascheerweichungsverhalten, Ascheeinbindung von Schadstoffen, Ascheverwertung
Natrium (Na)	Hochtemperaturkorrosion
Phosphor (P)	Ascheverwertung
Schwefel (S)	SO _x -Emissionen, Hochtemperaturkorrosion (indirekt), Emissionen von PCDD/F, Heizwert
Chlor (Cl)	Emissionen von HCl und halogenorganischen Verbindungen (z. B. PCDD/F), Hochtemperaturchlorkorrosion
Schwermetalle (Pb, Zn)	Ascheverwertung, Schwermetallemissionen (Cd, Zn, Pb), zum Teil katalytische Wirkung (z. B. Kupfer- und Eisenchloride bei PCDD/F-Bildung) (nicht untersucht)

4.4.1 Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nach DIN 51721

Die Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff sind in der **Tabelle 4-9** dargestellt.

Tab. 4-9: Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte von Rübenschnitzeln und Melasse

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Kohlenstoffgehalt $C_{(i.an)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	3	41	0,6
Melasse	2	31	0,9
Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Wasserstoffgehalt $H_{(i.an)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	3	5,8	1,4
Melasse	2	4,8	1,7

Die Werte sind auf den Analysenzustand (i.an.) bezogen, d.h. auf Material mit einer geringen Restfeuchte.

Es ist zu beachten, dass es sich hierbei um den gesamten im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoff handelt.

4.4.2 Gehalt an Stickstoff nach DIN 51722

Der Brennstoffstickstoff geht nahezu vollständig in die Gasphase über und beeinflusst dort die Stickstoffoxidemissionen. Eine Ascheeinbindung findet kaum statt. [Lit. 4-1]

Der Stickstoffgehalt kann beim Anbau der Zuckerrübe durch die Stickstoffdüngung beeinflusst werden. Die Zuckerrübe benötigt 120 bis 160 kg/ha Stickstoff. Etwa 30 % des von der Rübe entzogenen Stickstoffs ist in dem Rübenkörper enthalten. Bei einem durchschnittlichen jährlichen Ertrag von 58 t/ha enthält der Rübenkörper etwa 0,06 bis 0,08 % bezogen auf die Rübenmasse mit durchschnittlich 77 % Feuchtegehalt. Das ergibt auf die Trockensubstanz bezogen etwa 0,3 bis 0,4 %. Nach der Extraktion von Zucker steigt der Stickstoffgehalt in den Rübenschnitzeln deutlich an.

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4-10** zusammengefasst.

Tab. 4-10: Stickstoffgehalte der eingesetzten Brennstoffe

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Stickstoffgehalt $N_{(i.an)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	3	1,4	8,6
Melasse	2	1,7	6,5

4.4.3 Anionenbestimmung aus dem Kalorimeterextrakt

Die Elemente Schwefel, Phosphor, Chlor und Fluor werden bei der Verbrennung im Kalorimeter in der Bombe in 5 ml bidestilliertem Wasser absorbiert.

Fluor hat als Spurenelement einen geringen Einfluss, geht aber dennoch als Fluorwasserstoff in die Gasphase über. **Phosphor**, als einer der Hauptnährstoffe, sollte der Pflanze in einer Höhe von etwa 35 bis 70 kg/ha verabreicht werden. Der entzogene Phosphor befindet sich zu 50 % in dem Rübenkörper. Er erhöht den Düngewert der Asche. **Chlor**, ein bedeutender Begleitstoff in Düngemitteln, ist an der Bildung von Chlorwasserstoff und Dioxinen/Furanen beteiligt. Es wird zu etwa 40 bis 95 % in der Asche eingebunden. Es wirkt im Zusammenspiel mit Alkali- und Erdalkalimetallen sowie mit SO_2 korrosiv. **Schwefel** liegt in der Biomasse hauptsächlich organisch gebunden vor.

Der Schwefel geht bei der Verbrennung unter Bildung von SO_2 , SO_3 und Alkalisulfaten größtenteils in die gasförmige Phase über. Während der Abkühlung kommt es zur Kondensation, so dass etwa 40 bis 90 % des Schwefels, je nach Abscheidegrad der Entstaubungseinrichtungen, in die Asche eingebunden werden. Hohe Alkali- und Erdalkaligehalte (vor allem Ca) führen zu einer verstärkten Einbindung des Schwefels in die Asche. Einen positiven Einfluss hat der Schwefel, indem er die bei der PCDD/F Bildung katalytisch wirksamen Kupferoxide verändert und inaktiviert. Nach [Lit. 4-1] wird die Chlorierung von Aromaten bei Cl/S-Verhältnissen von $< 0,1$ sogar ganz unterbunden.

Nach der Verbrennung in der Kalorimeterbombe werden kondensierte Reste mit 15 ml bidestilliertem Wasser ausgespült und aufgefangen. Dieses Kalorimeterextrakt wird in einem Ionenchromatographen analysiert. Die Ergebnisse sind unter Berücksichtigung der signifikanten Stellen gerundet in **Tabelle 4-11** dargestellt.

Tab. 4-11: Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und Fluorgehalt der Brennstoffe

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Schwefelgehalt $\text{S}_{(i.an)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	4	0,11	1,3
Melasse	3	0,081	3,6
Pelletierte Rübenschnitzel	2	0,1	17,0
Melassierte Pellets	2	0,25	3,6
Melassierte Rübenschnitzel	2	0,23	5,5
	Anzahl der Bestimmungen	Phosphorgehalt $\text{P}_{(i.an)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	4	0,02	24,4
Melasse	3	(0,002)	67,0
Pelletierte Rübenschnitzel	2	0,02	29,3
Melassierte Pellets	2	0,015	11,0
Melassierte Rübenschnitzel	2	0,002	40,9
	Anzahl der Bestimmungen	Chlorgehalt $\text{Cl}_{(i.an)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	4	(0,007)	16,8
Melasse	3	0,07	18,3
Pelletierte Rübenschnitzel	2	(0,02)	102,7
Melassierte Pellets	2	0,04	16,3
Melassierte Rübenschnitzel	2	0,059	0,3
	Anzahl der Bestimmungen	Fluorgehalt $\text{F}_{(i.an)}$ in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	4	(0,006)	58,7
Melasse	3	(0,004)	84,1
Pelletierte Rübenschnitzel	2	(0,01)	117,7
Melassierte Pellets	2	(0,004)	43,8
Melassierte Rübenschnitzel	2	0,014	4,5

Die in Klammern angegebenen Ausdrücke liegen unterhalb der Nachweisgrenze, die hier genannt ist. Ihre Werte werden in der Zusammenfassung und im Folgenden nicht mehr berücksichtigt.

4.4.4 Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Blei und Zink

Die **Alkali- und Erdalkalimetalle** beeinflussen das Ascheschmelzverhalten sowie den CO-Abbau und begünstigen Belagsbildung sowie Hochtemperaturkorrosion. Calcium wirkt schmelzpunkterhöhend, wohingegen Kalium und Magnesium schmelzpunkterniedrigend wirken. Hohe Alkali- und Erdalkaligehalte, vor allem Calcium, begünstigen die Schwefeleinbindung in der Asche. Calcium und Magnesium erhöhen den Düngewert der Asche. Kalium- und Natriumchloride können mit dem SO₂ im Abgas zu Alkalisulfaten und elementarem Chlor Cl₂ reagieren. Unter ungünstigen Randbedingungen verursacht Chlor die sog. Hochtemperaturchlorkorrosion. Kalium wird meist zu einem großen Anteil in der Asche eingebunden. Kalium und Magnesium werden oft in großen Mengen gedüngt.

Blei und Zink bilden bei der Verbrennung flüchtige Verbindungen (z. B. PbCl₂, PbS, PbO, ZnCl₂) die sich dann in der Flugasche wiederfinden. Deshalb muss die Flugasche getrennt gesammelt und entsorgt werden.

Die Gehalte an Natrium, Magnesium, Kalium und Calcium sowie Blei und Zink werden in einer ICP (Inductively-coupled-plasma) Emissionsspektrometrie nach DIN 22022 bestimmt. In **Tabelle 4-12** sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung der signifikanten Stellen dargestellt.

Tab. 4-12: Natrium-, Magnesium-, Kalium-, Calcium-, Blei- und Zinkgehalt der Brennstoffe

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Natriumgehalt Na _(i.an) in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	2	0,06	2,4
Melasse	2	0,7	28
	Anzahl der Bestimmungen	Magnesiumgehalt Mg _(i.an) in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	2	0,219	0,3
Melasse	2	0,006	0,0
	Anzahl der Bestimmungen	Kaliumgehalt K _(i.an) in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	2	0,42	1,4
Melasse	2	0,9	35
	Anzahl der Bestimmungen	Calciumgehalt Ca _(i.an) in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	2	0,936	0,7
Melasse	2	0,30	1,2
	Anzahl der Bestimmungen	Zinkgehalt Zn _(i.an) in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	2	0,005	0,0
Melasse	2	0,003	0,0
	Anzahl der Bestimmungen	Bleigehalt Pb _(i.an) in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	2	<0,01	0,0
Melasse	2	<0,01	0,0

Man erkennt, dass die leicht löslichen Salze der Alkalimetalle, Natrium und Kalium, bei der Extraktion ausgewaschen werden und sich folglich in der Melasse ansammeln. Die schwerer löslichen Salze der Erdalkalimetalle, Calcium und Magnesium, befinden sich zu einem größeren Anteil in

den Rübenschnitzeln. Die Anteile an Zink und Blei sind sowohl in den Rübenschnitzeln, als auch in der Melasse, in gleich niedrigen Anteilen vertreten.

4.4.5 Gehalt an Sauerstoff

Der Sauerstoffgehalt reduziert den Heizwert, da die oxidierbaren Komponenten in sauerstoffhaltigen Verbindungen bereits in einer höheren Oxidationsstufe vorliegen.

Da die bekannten Bestimmungsverfahren für Sauerstoff relativ ungenau sind, wird der Gehalt an Sauerstoff als Differenz bestimmt. Die Gehalte von C, H, N, O sowie Wasser und Asche müssen sich im Analysenzustand zu 100 % addieren. Die übrigen Elemente können im vorliegenden Fall vernachlässigt werden, da deren Einfluss durch die Ungenauigkeit der Bestandteile (C, H, H₂O und Asche) überkompensiert wird.

Mit den Analysenwerten aus den **Kapiteln 4.3** und **4.4** ergeben sich folgende Werte für den Gehalt von Sauerstoff in den Rübenschnitzeln und der Melasse:

Tab. 4-13: Sauerstoffgehalte von Rübenschnitzel und Melasse

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Sauerstoffgehalt O _(i.an) in Mass.-%	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	-	40,1	-
Melasse	-	34,4	-

4.5 Ascheschmelzverhalten

Je nach Temperaturniveau, dem die Aschepartikel ausgesetzt sind, kommt es zum Verkleben („Versintern“) bis zum völligen Aufschmelzen. Dies kann technische Schwierigkeiten verursachen, wie z. B. den Zusammenbruch des Wirbelbetts einer Wirbelschichtfeuerung, Anbackungen und Ablagerungen im Feuerraum, am Rost und an den Wärmetauscherflächen (Beläge). Letztere beeinflussen das Betriebsverhalten (Störungen) und begünstigen Korrosion. Sie erfordern aufwändige Zusatzeinrichtungen, wie wassergekühlte Rostsysteme, Aschebrecher, Abgasrückführung, Brennstoffverwirbelung und –additivierung. Das Erweichungsverhalten hängt von der Aschezusammensetzung und somit hauptsächlich vom Brennstoff ab. :

Nach DIN 51730 wird ein aus der Brennstoffasche mit Wasser hergestellter würfelförmiger Probenkörper einer Kantenlänge von etwa 3 mm mit nicht mehr als 10 K/min erwärmt und dabei die Änderung seiner Form dokumentiert. Der Versuch kann unter oxidierender Atmosphäre (Luft) oder unter reduzierender Atmosphäre (CO,CO₂–Gemisch) durchgeführt werden. Es gibt folgende charakteristische Vorgänge

- **Sinterbeginn (SB):** Erstmaliges Zusammenkleben einzelner Ascheteilchen an ihren Grenzflächen. Dabei kann der Probenkörper zwar seine ursprüngliche Größe verändern, die die Erweichungstemperatur kennzeichnenden Merkmale werden jedoch nicht beobachtet.
- **Erweichungstemperatur (EP):** Erste Anzeichen des Erweichens der Asche, z. B. Veränderung der Oberfläche, Abrundung der Kanten, beginnendes Blähen des Probenkörpers.
- **Halbkugeltemperatur (HP):** Der Probenkörper nähert sich der Form einer Halbkugel an; der geschmolzene Probenkörper ist halb so hoch wie seine Grundlinie.
- **Fließtemperatur (FP):** Der Probenkörper ist auf ein Drittel seiner ursprünglichen Höhe auseinandergeflossen.

Das Ascheschmelzverhalten hängt sowohl von der Zusammensetzung der Asche als auch der Atmosphäre ab. Die eindeutige Feststellung der kennzeichnenden Temperaturen kann manchmal

dadurch erschwert werden, dass der Probenkörper schrumpft, aufbläht oder dass die schmelzenden Bestandteile der Asche die Unterlage nicht benetzen.

Tab. 4-14: Ascheschmelzverhalten von Rübenschnitzeln

Rüben-schnitzel	An-zahl	Mittel-wert in °C	Variations-koeffizient in %	Bemerkung
SB Oxidie-	-	-	-	
EP rende	3	1148	0,66	
HP Atmos-	3	1205	0,71	
FP phäre	3	1212	0,66	Abgekühlter Rest matt und gelb-grün.
SB Redu-	-	-	-	
EP zierende	2	1119	1,07	Reduzierende Atmosphäre scheint die Oberflächen-spannung zu beeinflussen, so dass der Würfel nicht
HP Atmos-	2	1216	0,93	zerfließen kann bzw. kaum flacher wird. Bei
FP phäre	2	-	-	1670 °C entstand ein gelb durchsichtiger Rest.

Die Rübenschnitzelasche erweicht bei höheren Temperaturen als 1100 °C, wobei der Erweichungspunkt bei reduzierender Atmosphäre etwas tiefer liegt. Die Halbkugel- und Fließtemperatur werden jedoch unter reduzierender Atmosphäre bei höherer Temperatur erreicht. Der hohe Anteil an hochschmelzenden Komponenten CaO (42 %) und SiO₂ (20 %) überwiegt gegenüber den schmelzpunkterniedrigend wirkenden Komponenten K (7,4 %) und Mg (11,6 %) (angegeben als K₂O und MgO). Dadurch kann die Rübenschnitzelasche als unproblematisch angesehen werden.

Tabelle 4-15: Ascheschmelzverhalten von Melasse

Melasse	An-zahl	Mittel-wert in °C	Variations-koeffizient in %	Nach Formel in °C	Bemerkung
SB Oxidie-	-	-	-	1174	
EP rende	3	897	0,61	1198	
HP Atmos-	3	949	0,11		Rest wechselt beim Abkühlen seine Farbe von
FP phäre	3	963	0,16	1386	dunkelgrün nach dunkelblau (matt).
SB Redu-	-	-	-		
EP zierende	2	917	0,31		
HP Atmos-	2	933	0,00		
FP phäre	2	936	0,08		Schwarzer Rest.

Anders als die Rübenschnitzelasche treten bei der Melasseasche niedrige Erweichungspunkte (unter 1000 °C) auf. Bei Versuchsbedingungen unter reduzierender Atmosphäre wird die Ascheerweichungstemperatur angehoben, wobei die Halbkugel- und die Fließtemperatur bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden. Melasseasche besteht zu 53,5 % aus niedrigschmelzenden Kaliumverbindungen (angegeben als K₂O).

Die folgende Tabelle verdeutlicht den Einfluss von Melasse auf das Ascheschmelzverhalten von melassierten Rübenschnitzeln.

Tabelle 4-16: Ascheschmelzverhalten von melassierten Rübenschnitzeln

Melassierte Rübenschnitzel	Anzahl	Mittelwert in °C	Variationskoeffizient in %	Nach Formel in °C	Bemerkung
SB Oxidierende	-	-	-	1067	Ab etwa 1035 °C beginnen kleine Stellen des Würfels zu erweichen. Die Aschebestandteile scheinen sich aufgrund unterschiedlicher Fließtemperaturen zu trennen. Es entsteht keine richtige Halbkugel.
EP	3	1205	1,12	1081	
HP Atmosphäre	3	1357	0,19		
FP	3	1398	0,63	1269	
SB Reduzierende	-	-	-		Etwa bei 930 °C erweicht eine Nebenkompente. Kleine Bläschen auf der Oberfläche. Gaseinschlüsse entweichen stoßweise. Hellgrüner Rest.
EP	2	1175	1,51		
HP Atmosphäre	2	1383	0,56		
FP	2	1442	0,83		

Anders als zu erwarten, erniedrigt die Melasse nicht drastisch die Ascheschmelztemperaturen der melassierten Rübenschnitzel. Es fällt jedoch auf, dass keine glatte Halbkugel entsteht. Der Würfel bildet nach der Erweichung einen geschmolzenen verbreiteten Sockel aus, worauf sich ein würfelförmiger stabiler Rest befindet. Es scheint daher einen geringen Anteil niedrigschmelzender „Nebenkompenten“ zu geben, die schon früh erweichen (etwa 1035 °C bzw. 930 °C). Es könnte sich hierbei um Kalium- und Magnesiumverbindungen handeln (17,3 % K_2O und 10,5 % MgO). Durch das offensichtliche spätere Erweichen der „Hauptkomponente“ ergeben sich Schwierigkeiten bei der Zuordnung der einzelnen Temperaturen. Als hochschmelzende Komponenten kommen 39,5 % Calciumverbindungen (angegeben als CaO) und 6,5 % Siliziumverbindungen (angegeben als SiO_2) in Frage.

4.6 Brennwert-/ Heizwertbestimmung nach DIN 51900

Der Brennwert ist die Energiemenge, die bei der vollständigen Verbrennung von einem Kilo Brennstoff frei wird, wenn die Verbrennungsprodukte auf die Ausgangs- bzw. Bezugstemperatur abgekühlt werden, wobei sich das gebildete Wasser im flüssigen Zustand befindet. Als Bezugstemperatur dient 25 °C. Die Verbrennungsprodukte von Kohlenstoff und Schwefel liegen gasförmig als CO_2 und SO_2 vor und eine Oxidation des Stickstoffs soll nicht stattgefunden haben. Beim Heizwert hingegen wird das gebildete Wasser im gasförmigen Zustand „vermutet“. Deshalb kann er im Labor nicht unmittelbar gemessen, sondern muss rechnerisch bestimmt werden.

Die Brennwerte im Analysenzustand sind in **Tabelle 4-17** angegeben.

Tabelle 4-17: Brennwerte der untersuchten Brennstoffe im Analysenzustand bei 25 °C

Brennstoff	Anzahl der Bestimmungen	Brennwert $h_{o,(i.an)}$ in MJ/kg	Variationskoeffizient in %
Rübenschnitzel	4	16,3	1,2
Melasse	3	12,6	0,3
Pelletierte Rübenschnitzel	2	15,6	0,94
Melassierte Pellets	2	15,8	0,03
Melassierte Rübenschnitzel	2	16,4	0,2

4.7 Zusammenfassung der Brennstoffanalysen

Die Ergebnisse vorangehender Kapitel sind in **Tabelle 4-18** zusammengefasst. Die Elementgehalte sowie die Kurzanalyse sind auf die Trockensubstanz bezogen. Zum Vergleich sind die konkurrierenden, fossilen Brennstoffe mit aufgeführt. Stein- und Braunkohle aus [Lit. 4-4], Heizöl aus [Lit. 4-5].

Tabelle 4-18: Zusammenfassung der Brennstoffeigenschaften

Eigenschaften		Rüben- schnit- zel	Melas- se	Pelle- tierte Rüben- schnit- zel	Melas- sierte Pellets	Melas- sierte Rüben- schnit- zel	Stein- kohle	Braun- kohle	Heizöl S	
Brenn- wert	$h_{o,(i.wf)}$	MJ/kg	17,5	16,2	17,5	16,7	17,3	30,9	21,7	42,5
Heizwert	$h_{u,(i.wf)}$	MJ/kg	16,1	14,9	16,1	15,3	16,0	29,7	20,6	40,4
Kurz- analyse	$A_{(i.wf)}$	Mass.-%	5,0	7,4	5,9 ^a	7,8 ^a	4,2 ^a	8,3	5,1	0
	$FB_{(i.wf)}$	Mass.-%	80,2	79,3	80,2 ^b	79,7 ^b	80,1 ^b	34,7	52,1	
	$C_{fix,(i.wf)}$	Mass.-%	14,8	13,3	13,9	12,5	15,7	57,0	42,8	
Elemen- tarana- lyse	$C_{(i.wf)}$	Mass.-%	44,2	39,9	44,2 ^b	43,2 ^b	43,5 ^b	72,5	65,9	84,3
	$H_{(i.wf)}$	Mass.-%	6,3	6,2	6,3 ^b	6,2 ^b	6,3 ^b	5,6	4,9	11,0
	$O_{(i.wf)}$	Mass.-%	43,0	44,4	42,3	41,2	44,8	11,1	23,0	1,5
	$N_{(i.wf)}$	Mass.-%	1,5	2,2	1,3 ^a	1,48 ^a	1,45 ^a	1,3	0,7	0,3
	$S_{(i.wf)}$	Mass.-%	0,12	0,11	0,12	0,27	0,250	0,94	0,39	<2,8
Spuren- analyse	$Cl_{(i.wf)}$	Mass.-%		0,092		0,037	0,063	<0,13	<0,1	
	$P_{(i.wf)}$	Mass.-%	0,017	0,0019	0,09	0,016	0,003			
	$F_{(i.wf)}$	Mass.-%					0,015			
	$Na_{(i.wf)}$	Mass.-%	0,064	0,944	0,049 ^a	0,201 ^a	0,230 ^a			
	$Mg_{(i.wf)}$	Mass.-%	0,23	0,0077	0,24 ^a	0,15 ^a	0,30 ^a			
	$K_{(i.wf)}$	Mass.-%	0,45	1,20	0,43 ^a	0,81 ^a	0,81 ^a			
	$Ca_{(i.wf)}$	Mass.-%	1,00	0,39	0,82 ^a	1,03 ^a	0,75 ^a			
	$Zn_{(i.wf)}$	Mass.-%	0,0054	0,0039	-	-	-			
$Pb_{(i.wf)}$	Mass.-%	0,011	0,013	-	-	-				
Dichte	$\rho_{S,(i.roh)}$	kg/m ³	285	1400	560	652	261	850-890	650-780	970
Asche- schmelz- verhalten	$T_{EP,Ox}$	°C	1148	897	-	-	1205	1250	1050	-
	$T_{HP,Ox}$	°C	1205	949	-	-	1357			
	$T_{FP,Ox}$	°C	1212	963	-	-	1398			
	$T_{EP,Red}$	°C	1119	917	-	-	1175			
	$T_{HP,Red}$	°C	1216	933	-	-	1383			
	$T_{FP,Red}$	°C	>1650	936	-	-	1442			

^a Futtermittelmonitoring von Nordzucker;

^b Aus Mischungsrechnung

Die Massenanteile der Hauptbestandteile C, H und O im wasser- und aschefreien Zustand ergeben in Summe näherungsweise 1. Aufgrund dieser Bedingung lässt sich ein Dreiecksdiagramm konstruieren.

In **Abb. 4-2** ist zu erkennen, dass Biomassen, Braunkohlen und Steinkohlen in unterschiedlichen Bereichen angesiedelt sind. Das liegt an dem unterschiedlich fortgeschrittenen Inkohlungsprozess. Als Ausnahme unter den Biomassen befinden sich nur die Rapskörner im Bereich zwischen den Braunkohlen und dem Torf. Rübenschnitzel und Melasse befinden sich im Bereich der halmartigen Biomassen. Flüssige Brennstoffe, von denen nur schweres Heizöl dargestellt ist, besitzen weniger Sauerstoff und sind daher sehr weit unten angesiedelt.

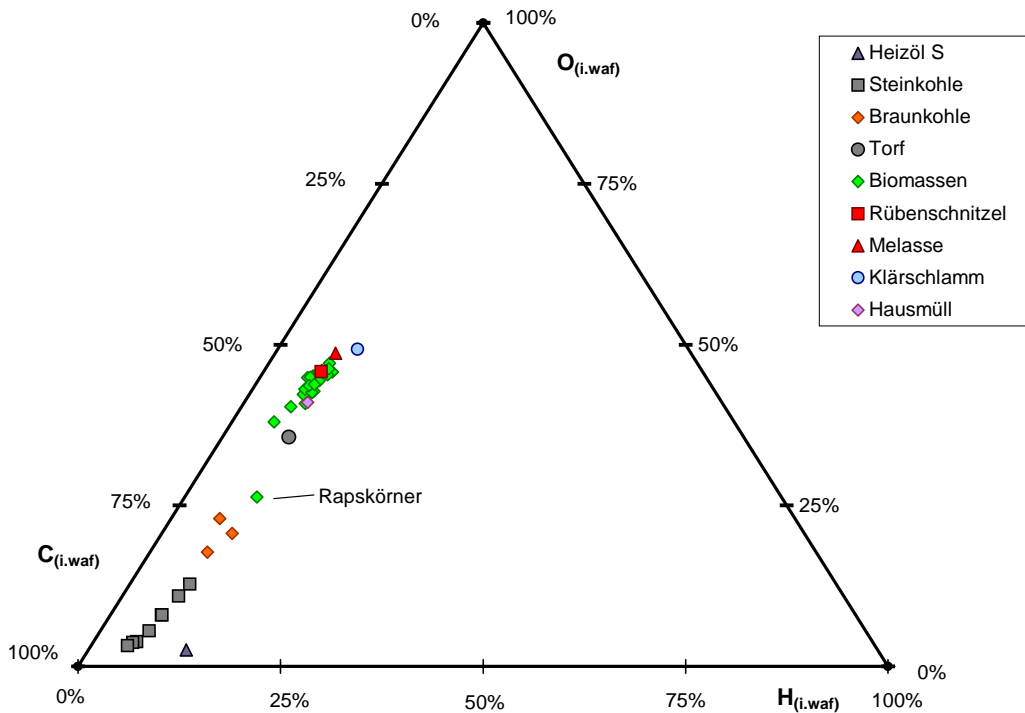


Abb. 4-2: C-H-O Diagramm unterschiedlicher Brennstoffe

Abb. 4-3 zeigt die Ergebnisse der Kurzanalyse für drei Zuckerrübenprodukte und zum Vergleich von einer typischen Steinkohle. In **Abb. 4-4** sind die unterschiedlichen Verteilungen der Spurenstoffe für Schnitzel, Melasse und melassierte Schnitzel zu sehen.

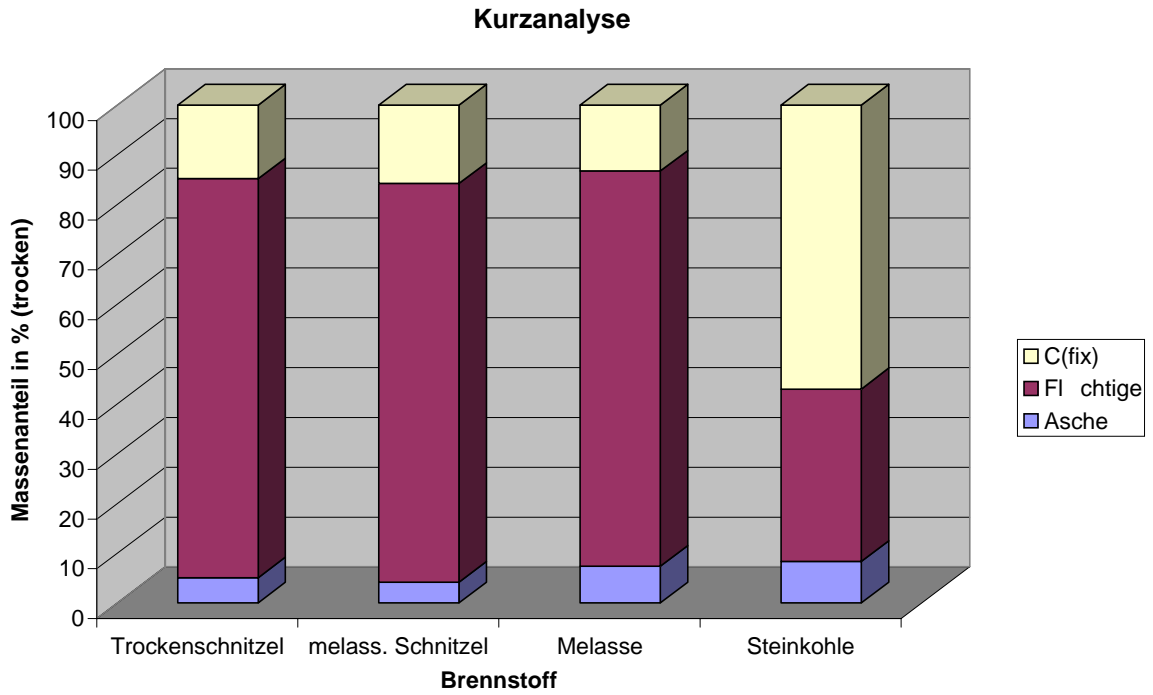


Abb. 4-3: Ergebnisse der Kurzanalysen im Vergleich

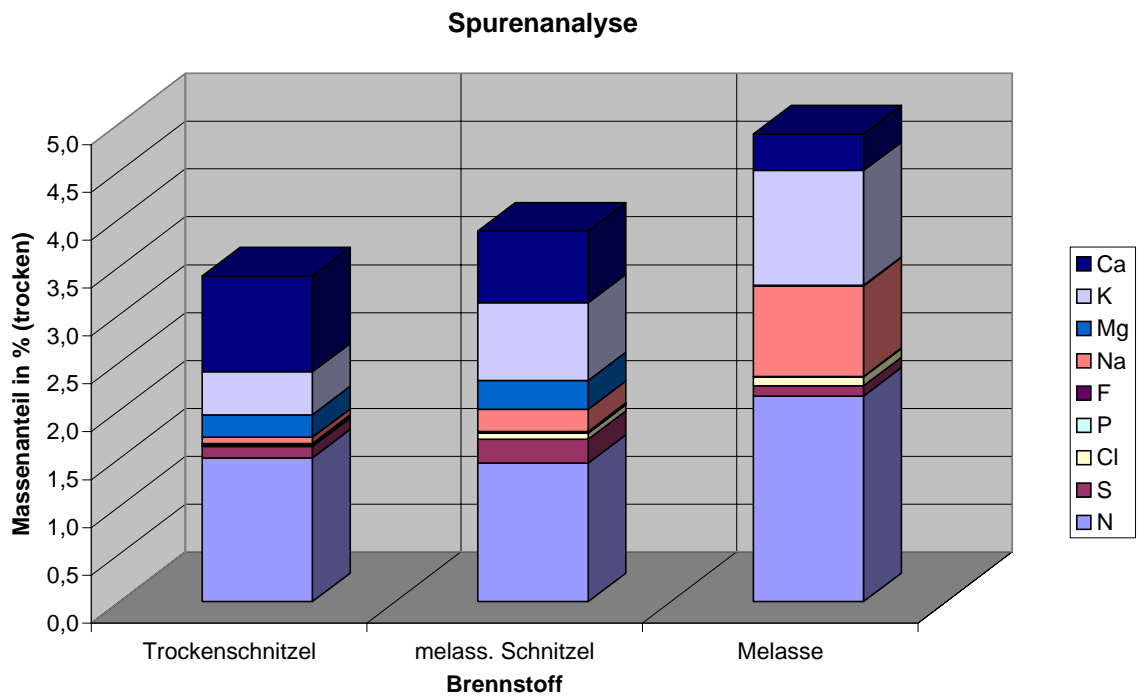


Abb. 4-4: Ergebnisse der Spurenanalysen im Vergleich

4.8 Rückschlüsse auf die Verbrennung

Aufgrund ihrer Zusammensetzung haben Brennstoffe bei vollständiger Verbrennung und unter Vernachlässigung von Einbindung in der Asche ein berechenbares Emissionspotenzial. Das heißt nicht, dass zwangsweise so viel emittiert wird, denn die Emissionen können durch Nachbearbeitung und Reinigungsschritte vermindert werden. Das Emissionspotenzial errechnet sich aus der Stöchiometrie und kann auf unterschiedliche Größen bezogen werden. Zum Beispiel auf den Heizwert oder die Brennstoffmasse.

Für diese Betrachtung wird von vollständigem Umsatz ausgegangen und die Bildung von Stickoxiden vernachlässigt.

Wird das Emissionspotenzial auf die im Brennstoff steckende nutzbare Energiemenge, den Heizwert, bezogen, lassen sich Emissionen im Hinblick auf die Substitution von fossilen Energieträgern besser bewerten. Findet die Substitution in Prozessen statt, wo die thermische Leistung des Kessels vom Prozess vorgegeben ist, liefern derartige energiespezifische Emissionen Rückschlüsse auf den entstehenden Abgasvolumenstrom und die erforderliche Abscheideleistung der Abgasreinigung. Diese Situation ist in den Zuckerfabriken gegeben, wo die thermische Leistung zur Trocknung der Rübenschnitzel, als Prozessdampf und zur Erzeugung elektrischer Energie (z. B. für Pumpen, Zentrifugen, Mühlen usw.) benötigt wird. Für eine genauere Betrachtung einer Brennstoffsubstitution sind zusätzlich die einzuhaltenden Dampfparameter der Turbine zu berücksichtigen. Darauf wird hier nicht näher eingegangen.

In folgender Tabelle sind neben den energiespezifischen Emissionen auch die auf die Energieeinheit bezogene Aschemenge und die feuchte Abgasmenge bei einer stöchiometrischen Verbrennung dargestellt. Sie liefern Aufschluss über die notwendige Förderleistung der Ascheaustragsysteme und der Rauchgasreinigungseinrichtungen.

Tab. 4-19: *Energiespezifische Emissionen, Aschemenge und feuchte Abgasmenge sowie Dichte des Abgases für $\lambda=1$*

Brennstoff	W in Mass.-%	h_u in MJ/kg	$\rho_{AG,f}$ in kg/m ³	Asche in kg/GJ	Energiespezifische Emissionen					
					CO ₂	H ₂ O	SO ₂	N ₂	AG _f	
Rüben- schnitzel	Rohzustand	11,0	14,1	1,29	3,19	102,5	43,3	0,2	260,6	406,6
	angefeuchtet	27,4	11,0	1,26	3,32	106,7	61,7	0,2	271,2	439,7
	wasserfrei	-	14,9	1,30	4,96	98,2	37,2	0,1	247,5	383,1
Melasse	Analysenzu- stand	22,5	11,0	1,26	5,20	103,2	59,5	0,1	259,9	422,6
Heizöl S		0,4	40,2	1,31		76,6	24,6	<1,4	256,0	358,6
Steinkohle		5,1	28,1	1,33	2,81	89,7	18,7	0,6	254,6	363,6
Rohbraunkohle		50,4	9,0	1,26	2,81	133,0	80,1	0,4	350,2	563,7

Folgende Rückschlüsse sind daraus zu ziehen:

- Die energiespezifische feuchte Abgasmenge der Ersatzbrennstoffe (biogene Festbrennstoffe) liegt höher als die von Steinkohle und schwerem Heizöl.
- Je nach Wassergehalt müssen die Leitungen der Abgasaufbereitung und die Gebläse einen größeren Volumenstrom fördern.

- Die energiespezifische Aschemenge liegt, abgesehen von melassierten Rübenschnitzeln, etwas höher als die der Kohlebrennstoffe.
- Beispielsweise steigt bei Rübenschnitzeln mit einem Wassergehalt von 33,4 Mass.-% der zu fördernde Abgasvolumenstrom um 33 % und die anfallende Aschemasse um 20 % an.
- Da die Dichte von Kohleasche größer ist, muss ein erheblich größerer Aschevolumenstrom gefördert werden, der nicht quantifiziert werden kann.
- Aufgrund der geringeren energiespezifischen Schwefelemissionen ist jedoch eine Entlastung der Rauchgasentschwefelungsanlagen zu erwarten.

5 Verbrennungsversuche im Chargenrost

Die Untersuchungen zur Verbrennung von Rübenschnitzel-Brennstoffen im Chargenrost dienen im Wesentlichen zur Vorbereitung von weiterführenden Versuche in einer kontinuierlich arbeitenden Rostanlage. Dazu werden Parameterstudien durchgeführt, deren Ergebnisse geeignete Größenordnungen für die Einstellung der Vorschubrostanlage liefern sollen.

5.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Der Aufbau des Chargenrostreaktors, Eigentum des Instituts für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik der TU Clausthal, ist **Abb. 5-1** zu entnehmen.

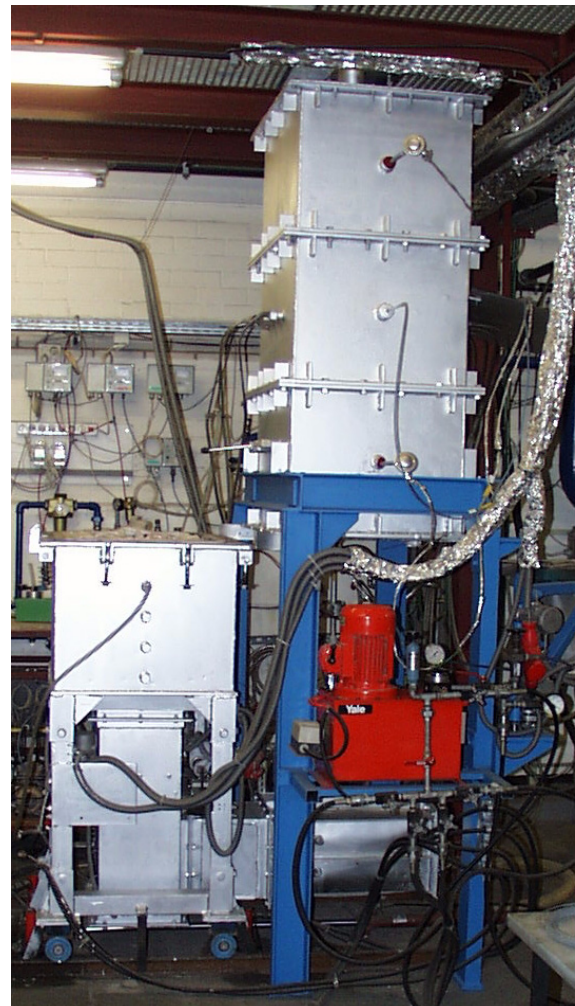
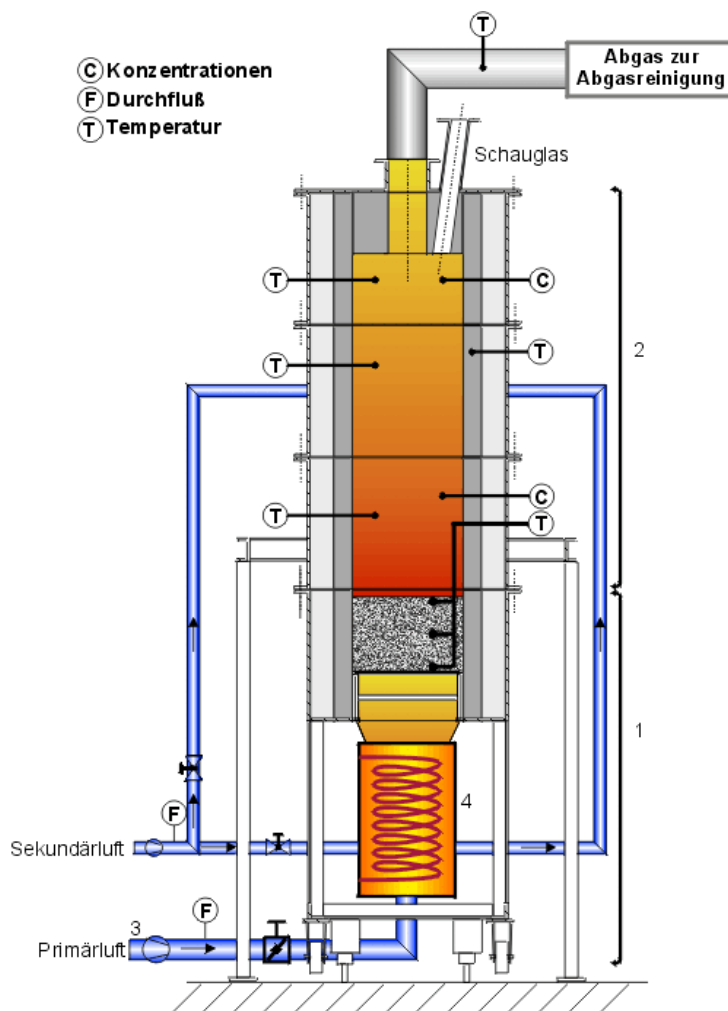


Abb. 5-1: Schematische Darstellung der Chargenrost-Versuchsanlage

Abb. 5-2: Foto der Chargenrost-Versuchsanlage

Die Chargenrost-Versuchsanlage besteht aus vier Segmenten. Alle Segmente haben eine Querschnittsfläche von 0,1365 m² (455 mm x 300 mm). Im unteren Bereich (1) befindet sich der Primärluftkasten (4) und darüber die Rostretorte, die befüllt unter den Feuerraum (2) gerollt werden können. Die Tiefe der Rostretorte, von dem Rost (Lochblech mit 570 Bohrungen à 3 mm) bis zum oberen Ende des ersten Bereichs (1) gemessen, beträgt 255 mm. Über eine Hydraulik wird der Feuerraum dicht auf der Rostretorte abgesetzt. Als Dichtung fungiert ein Klebsand, der sich sehr gut an die Oberfläche anpasst. Die Primärluft (3) könnte in dem Primärluftkasten (4) vorgewärmt werden, was aber nicht realisiert wurde. Der Feuerraum (2) besteht aus den Segmenten 1 bis 3, die an den Flanschen erkannt werden können. Die Höhe des Feuerraums beträgt, abzüglich der Isolation und Feuerfestauskleidung, 1360 mm. Daran schließt sich das Abgasrohr an, welches einen Durchmesser von 140 mm besitzt. Die 8 Sekundärluftdüsen befinden sich in Raumsegment 2, 740 mm oberhalb des ersten Bereichs (1). In **Abb. 5-2** ist ein Foto des Chargenrostes dargestellt, auf dem man die beiden Bereiche Feuerraum und fahrbare Rostretorte erkennen kann.

Die Zündung des Brennstoffbetts erfolgt wie bei bewegten Rostsystemen über Strahlungsenergie der Feuerraumwände. Um die Temperatur zwischen und vor den Versuchen auf das richtige Niveau zu bringen, dient ein atmosphärischer Erdgasbrenner, der in den Abbildungen nicht dargestellt ist. Er kann im Wechsel mit der Rostretorte unter den Feuerraum geschwenkt werden.

An unterschiedlichen Stellen des Chargenrostes gibt es Messstellen für Volumenströme, Temperaturen, Drücke und Emissionen, siehe **Abb. 5-1**. Das Messwerterfassungssystem speichert alle 10 Sekunden den Mittelwert der vorhergehenden 10 Sekunden ab.

5.2 Versuchsdurchführung

Wie in **Kapitel 5.1** dargestellt ist, lagert die Rostretorte des Chargenrostes auf Schienen und kann verschoben werden. Vor der Verbrennung wird der Feuerraum mit Hilfe eines Erdgasbrenners aufgewärmt. Währenddessen wird die Rostretorte mit Brennstoff befüllt. Nach Erreichen der vorgegebenen Wandtemperaturen wird die Rostretorte unter den Feuerraum geschoben, der hydraulisch auf Segment 1 abgesetzt wird. Durch die Strahlung der Feuerraumwände und die Zuführung von Primärluft zündet das Festbett. Der Verbrennungsverlauf lässt sich durch die Höhe der Primär- und Sekundärluftvolumenströme und deren zeitlicher Verteilung über der Versuchsdauer beeinflussen. Das Bett kann wegen der fehlenden Schürungsmöglichkeit nicht gemischt oder bewegt werden. Es brennt von oben nach unten ab. Wenn die Primärlufteinstellung nicht verändert wird, stellt sich nach einigen Minuten ein quasi-stationärer Zustand ein, bei dem in der Primärstufe eine Vergasung stattfindet. Entsprechend dem Fortschreiten der Reaktionsfront nach unten zeigen die Bett-Thermoelemente nacheinander zunächst die Temperatur der Primärluft, dann die Temperatur im Brennbett und schließlich die Temperatur des Verbrennungs- bzw. Vergasungsgases dicht oberhalb des Brennbettes an, s.a. **Abb. 5-6**. Nach dem vollständigen Ausbrand wird die Rostretorte herausgefahren und der Ergasbrenner unter den Feuerraum geschwenkt, um die Temperatur zu halten oder auf dieselbe Anfangstemperatur zu bringen. Dadurch werden für alle Versuche in etwa gleiche Randbedingungen gewährleistet.

Zweck der Versuche ist die Variation verbrennungstechnisch relevanter Parameter, um für spätere Vorschubrostversuche die Anzahl freier Parameter zu reduzieren. In der **Tabelle 5-1** werden die variierten Parameter (Brennstoff, Wassergehalt, Melassegehalt, Luftverteilung) genannt.

Tab. 5-1: Übersicht der variierten Parameter

Brennstoff	Hauptluftzugabe	Luftstufung PL/SL
Trockenschnitzel	früh	von 20 / 80 %
Pellets	mittig	bis 70 / 30 %
melassierte Schnitzel		
melassierte Pellets		
Wassergehalte 11% bis 34%		
div. Melassegehalte (Sn)		
Anzahl Versuchseinstellung	29	
Anzahl der Versuchswochen	2	
Beurteilungsgrößen:	<ul style="list-style-type: none"> • Sichere Zündung, gleichmäßiger Abbrand • Konzentrationen der Abgasschadstoffe • Qualität der Asche, Sintererscheinungen 	

Wasserzusätze werden benutzt, um die Abbrandgeschwindigkeit zu verringern. Der Einfluss von Melassezusätzen zu den Rübenschnitzeln war bisher nicht Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Es sollen Anhaltspunkte für eventuelle negative Auswirkungen beobachtet werden.

Die Lufteinstellung wird verändert, um die Auswirkungen auf Emissionen und Abbrandgeschwindigkeit zu untersuchen. Die Luftvolumenströme können in ihrer absoluten Höhe unterschiedlich eingestellt werden, um die Emissionen an Schadstoffen zu minimieren und um die Abbrandgeschwindigkeit wie gewünscht einzustellen. Es ist auch möglich, durch Veränderung des Verhältnisses von Primär- zu Sekundärluft die thermochemische Umwandlung zu beeinflussen (z. B. Vergasung, Verbrennung).

Die durchgeführten Versuchseinstellungen ergeben sich aus der Kombination der genannten Parameter (siehe **Tabelle A5-1 im Anhang**).

5.3 Versuchsauswertung und –ergebnisse

Wie in **Kapitel 5.2** angedeutet wurde, ergeben sich je nach den gewählten Randbedingungen angepasste quasi-stationäre Betriebspunkte. Das heißt, dass sich abhängig von dem eingesetzten Brennstoff und der Verbrennungsführung durch entsprechende Luftführung ein unterschiedliches Emissionsverhalten ergibt. Der Vergleich unterschiedlicher Versuchseinstellungen erfolgt anhand der Betriebspunkte im quasi-stationären Zustand.

Damit sich unterschiedliche Betriebspunkte vergleichen lassen, müssen zwei Effekte betrachtet werden:

Das ist zum Einen der Verdünnungseffekt durch Sekundärluft. Dieser wird umgangen, indem man die Emissionen auf einen festen Bezugssauerstoffgehalt bezieht. Der gesetzliche Bezugssauerstoffgehalt ist abhängig von der Feuerungswärmeleistung und von dem Feuerungsprinzip.

Emissionen werden nach folgender Formel umgerechnet.

$$\psi_{X,AG,tr}^{Bezug} = \frac{0,21 - \psi_{O_2,AG,tr}^{Bezug}}{0,21 - \psi_{O_2,AG,tr}^{gem}} \cdot \psi_{X,AG,tr}^{gem} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Für Großfeuerungsanlagen (FWL>50 MW) mit Rostfeuerung gilt eine Bezugs-Sauerstoffkonzentration im Abgas von 7 % (13.BImSchV, 2000) und für Anlagen nach der TA Luft 11 Vol.-%.

Der zweite Effekt ist der unterschiedliche Aufbau der brennbaren Substanz. Viele Elemente beeinflussen die Emissionen, wie in **Kapitel 4** beschrieben ist. In erster Linie ist hiermit der Brennstoffstickstoffgehalt zu verstehen, der für Stickstoffoxidemissionen eine große Rolle spielt. Der Brennstoffstickstoff ist bei Biomassefeuerungen die Hauptquelle von Stickstoffoxiden. Durch eine geschickte Verbrennungsführung kann dies vermindert werden. Um die Verbrennungsführung untereinander vergleichen zu können, wird der Umwandlungsgrad eingeführt. Dabei wird die Brennstoffabhängigkeit umgangen, weil man die tatsächlichen Emissionen auf das Emissionspotenzial bzw. die eingesetzte Masse des Elements bezieht.

$$\zeta_{NO} = \frac{M_N \cdot \Delta t \cdot \sum \psi_{NO,AG,tr}^{sem}(t) \cdot \dot{V}_{AG,tr}(t)}{\xi_{N,(i.waf)} \cdot v_{mo,n} \cdot \Delta t \cdot \sum \frac{dU(t)}{dt}} \quad \left[\frac{\text{kg N aus NO}}{\text{kg Brennstoff - N}} \right] \quad \text{Gl. 5-2}$$

Der NO-Umwandlungsgrad gibt folglich an, welcher Anteil des Brennstoffstickstoffs in Stickstoffoxidemissionen übergeht. In **Gleichung 5-2** wird nur über den Zeitraum des quasi-stationären Betriebspunktes integriert. Der Umwandlungsgrad berücksichtigt den Verdünnungseffekt und lässt Rückschlüsse auf die Qualität der Verbrennungsführung zu.

Beispielhaft sind im Folgenden die zeitlichen Verläufe einiger Prozessgrößen mit ihren Vertrauensbereichen für einen typischen Versuch dargestellt. Die Zeit des quasi-stationären Betriebszustandes ist mit zwei senkrechten schwarzen Linien markiert.

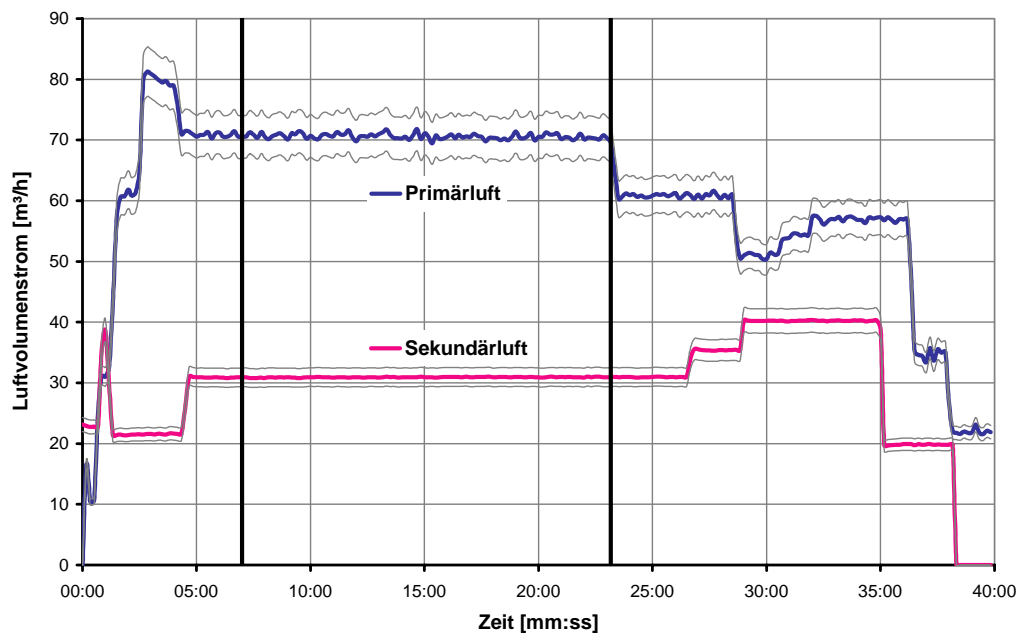


Abb. 5-3: Luftverteilung von Versuch 23

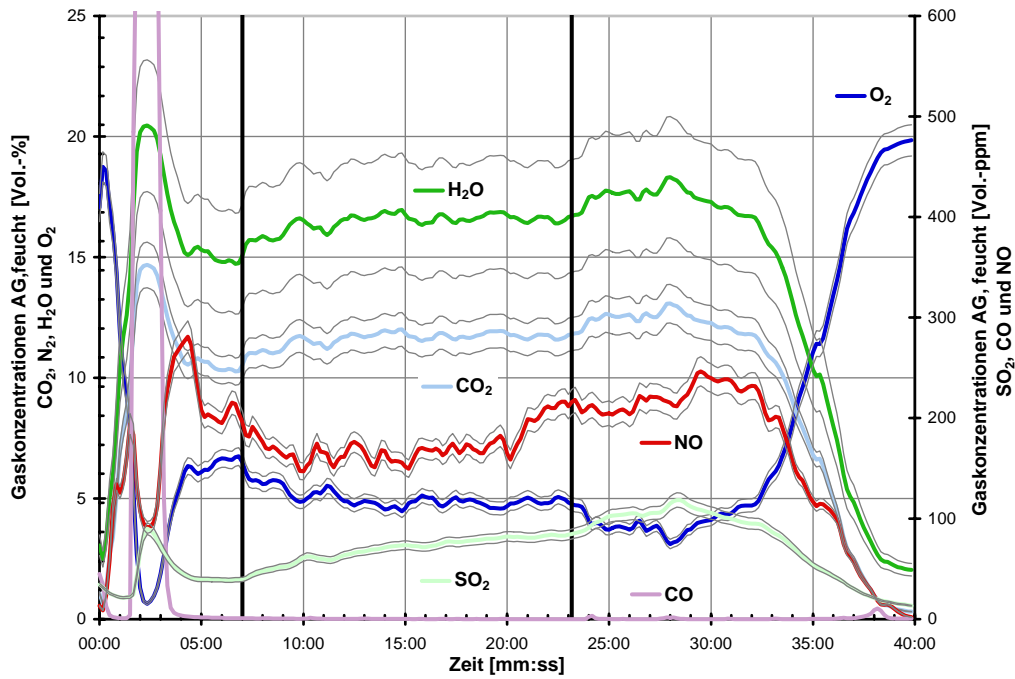


Abb. 5-4: Abgaszusammensetzung von Versuch 23

In der Schlussphase von Versuch 23 ist der für die meisten Versuche typische Anstieg der NO-Emissionen zu erkennen.

Die Rohgaszusammensetzung wird knapp unterhalb der Sekundärluftdüsen bestimmt. Deshalb sind noch unverbrannte Gase in höheren Konzentrationen (Vol.-%-Bereich) enthalten, s. **Abb. 5-5**.

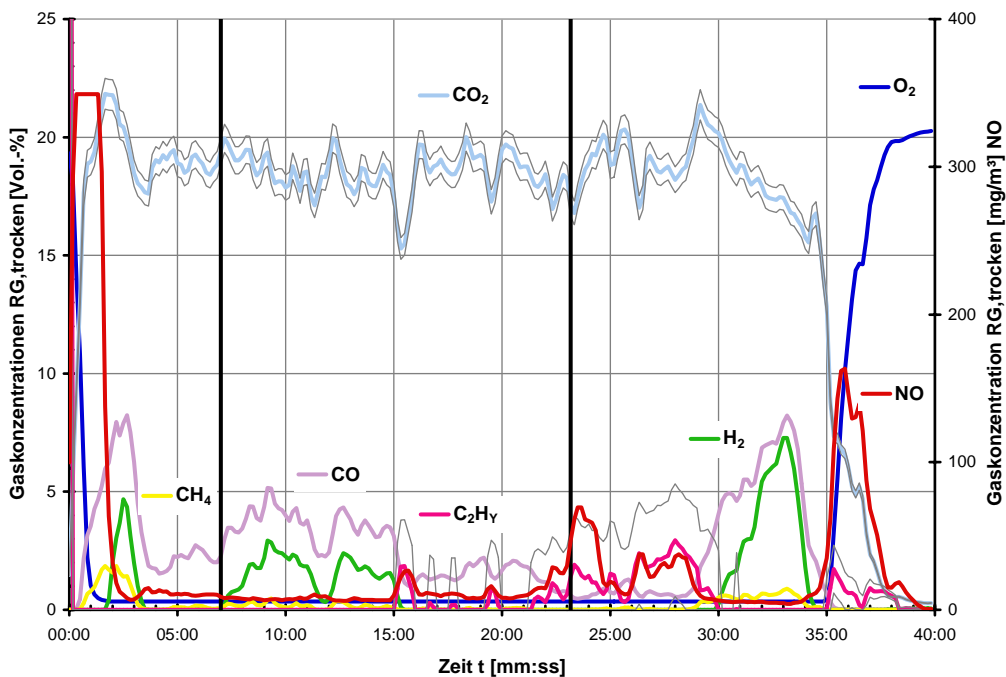


Abb. 5-5: Rohgaszusammensetzung von Versuch 23

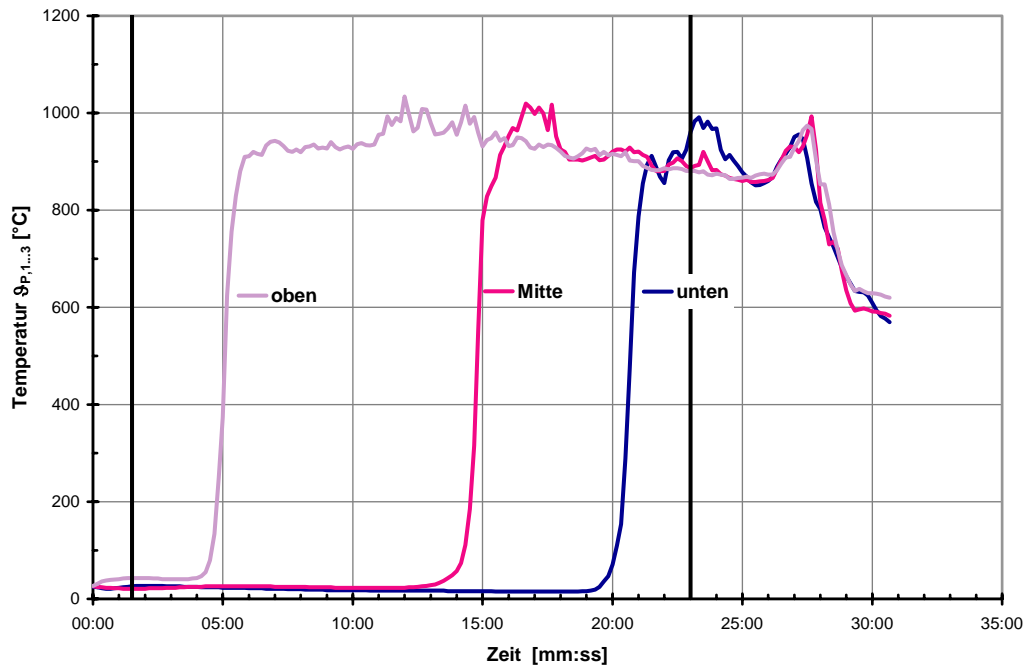


Abb. 5-6: Betttemperaturen von Versuch 10

In **Abb. 5-6** erkennt man sehr gut, wie die Verbrennungsfront durch das Festbett wandert und nacheinander die Thermoelemente erreicht.

Die Gastemperatur wird in vier unterschiedlichen Bereichen gemessen (Raumsegmente 1 bis 3 und Abgasrohr). Die Sekundärluft wird in Raumsegment 2 zugegeben.

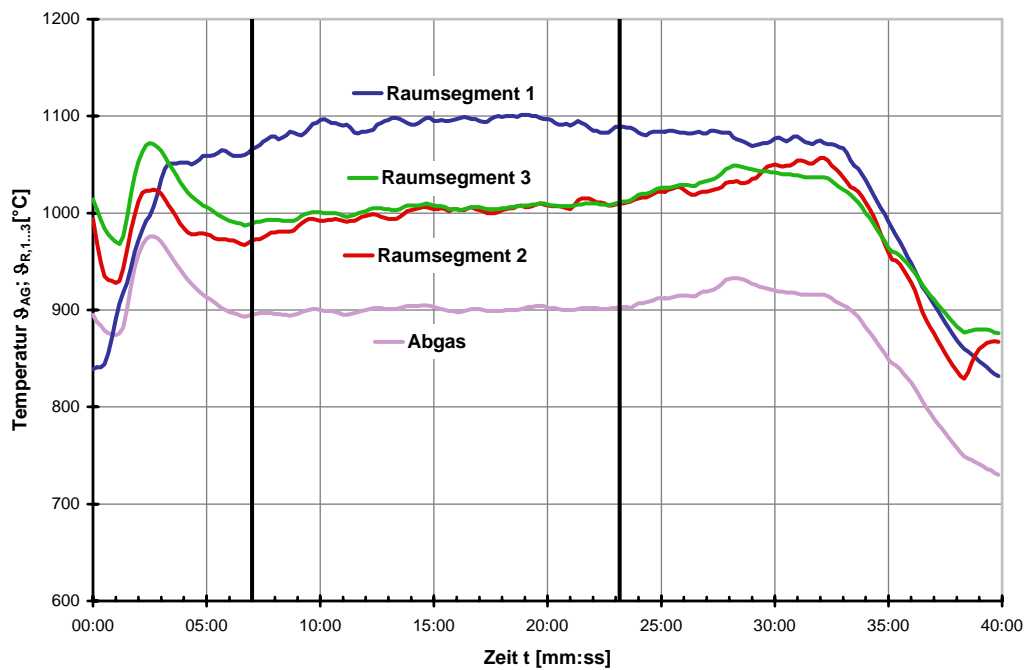


Abb. 5-7: Gastemperaturen von Versuch 23

5.3.1 Abgasemissionen

Die gemessenen Schadstoffemissionen im Abgas, Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid und Kohlenstoffmonoxid, werden im Zusammenhang mit den Grenzwerten der 13. BImSchV untersucht, weil die Feuerungsanlagen über 50 MW thermische Leistung haben. Als Bezugssauerstoffgehalt ergibt sich für Rostanlagen 7 Vol.-%.

Kohlenstoffmonoxid CO entsteht als Zwischenprodukt bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen. Für den Abbau ist eine ausreichende Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Verweilzeit und Durchmischung notwendig. Die Verweilzeit, die bei allen Betriebspunkten unter 1,2 Sekunden betrug und sich nicht wesentlich unterschied, wird im Folgenden nur als Randbedingung aufgefasst, innerhalb derer der CO-Abbau abgeschlossen sein muss.

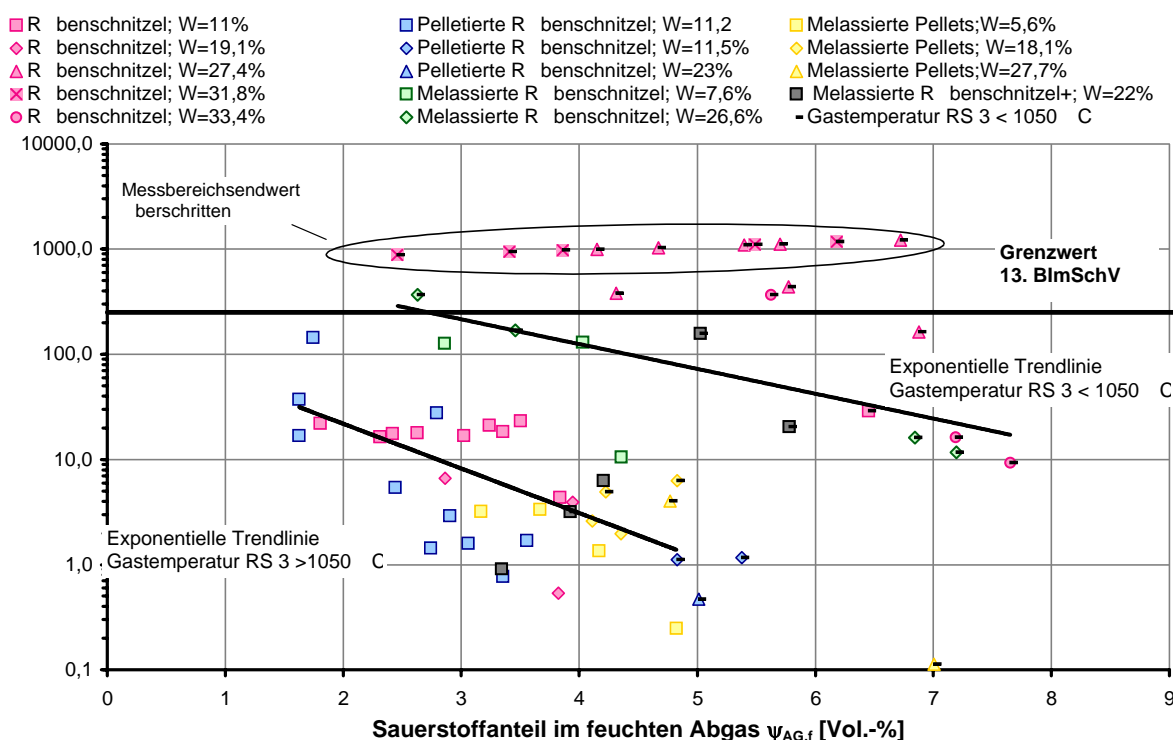


Abb. 5-8: CO-Konzentration im trockenen Abgas (bezogen auf 7 % O₂) in Abhängigkeit von dem Sauerstoffanteil im feuchten Abgas

In **Abb. 5-8** ist zu erkennen, dass der Sauerstoffanteil im feuchten Abgas bei hoher Temperatur (>1050 °C) einen größeren Einfluss auf die CO-Emission hat, was an der steileren Trendlinie zu erkennen ist. Bei den Brennstoffen mit einem Wassergehalt über 26 Mass.-% und folglich niedriger Temperatur ist ein Sauerstoffgehalt von mindestens 7 Vol.-% zu empfehlen. Bei Primärluftzahlen unter 0,7 kann durch die Sekundärlufteindüsung eine gute Durchmischung bei hohem Sauerstoffgehalt erreicht werden. Bei nahstöchiometrischer Umsetzung des Feststoffs muss eventuell Abgas zurückgeführt werden, um die Durchmischung zu verbessern und die Temperatur zu halten.

Stickstoffoxide NO, NO₂ und seltener N₂O (Sammelbezeichnung NO_x) werden bei der Verbrennung gebildet. Sie tragen zur Bildung von bodennahem Ozon und Niederschlägen mit versauernder Wirkung bei. Sie entstehen bei der Verbrennung von Biomassen hauptsächlich aus dem atomar gebundene Stickstoff im Brennstoff (Proteine, Aminosäuren usw.), der schon bei niedrigen

Temperaturen in sogenanntes **Brennstoff-NO** umgewandelt wird. Durch folgende Haupteinflussgrößen wird die Brennstoff-NO-Bildung bestimmt:

- Stickstoffgehalt des Brennstoffs
- Sauerstoffgehalt im Feuerraum und in der Ausbrandzone (bzw. Luftzahl)
- Ausbrandqualität der Abgase bzw. CO-Gehalt

Daneben kann bei hohen Verbrennungstemperaturen $> 1300\text{ °C}$ auch „thermisches NO“ eine (bei Biomassen untergeordnete) Rolle spielen. Hier erfolgt die Bildung aus Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen der Luft.

Die Abhängigkeit des NO-Umwandlungsgrades von dem Sauerstoffgehalt des Abgases (dargestellt als Luftzahl der Gesamtverbrennung) zeigt **Abb. 5-9**.

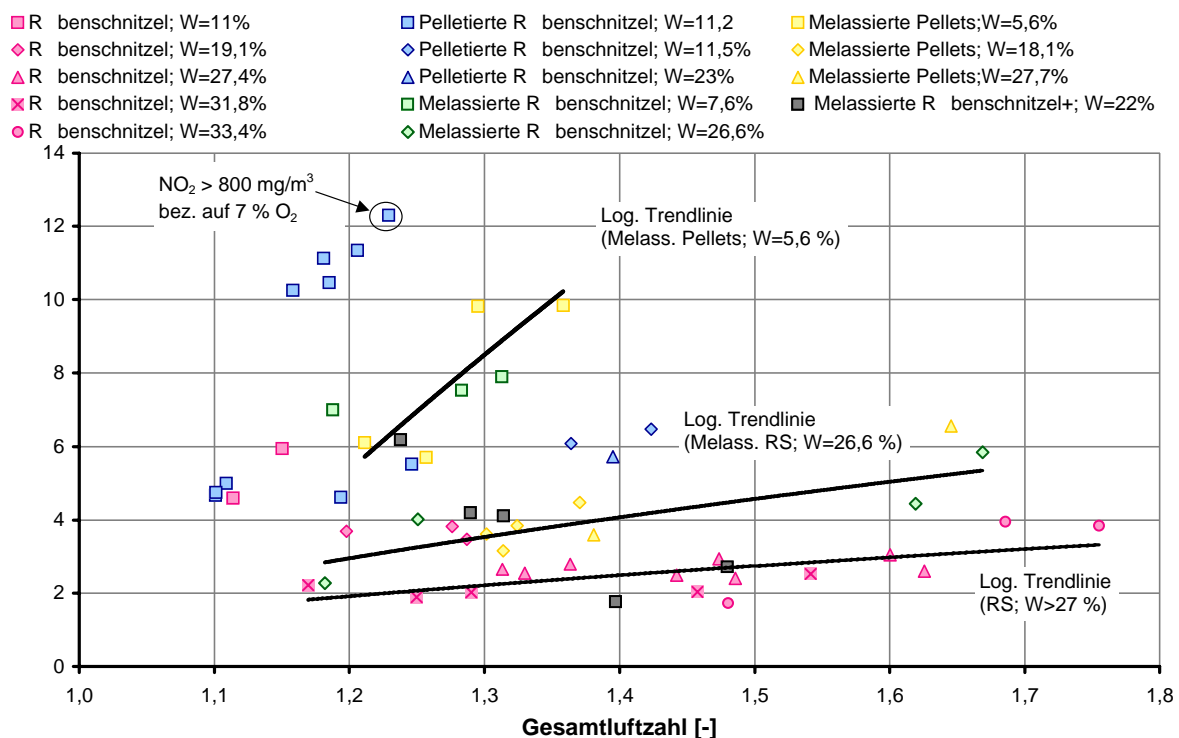


Abb. 5-9: NO-Umwandlungsgrad in Abhängigkeit von der Gesamtluftzahl und dem Wassergehalt

In **Abb. 5-9** ist zu erkennen, dass der Brennstoffstickstoff unter zunehmendem Sauerstoffangebot verstärkt zu NO umgesetzt wird. Neben dieser Beobachtung verdeutlichen die drei dargestellten Trendlinien (Rübenschnitzel W=31,8 %, melassierte Rübenschnitzel W=26,6 %, melassierte Pellets W=5,6 %) noch, dass bei feuchten Brennstoffen tendenziell weniger Brennstoffstickstoff zu NO umgewandelt wird. Dies kann am etwas schlechteren CO-Ausbrand des Abgases liegen. Der Grenzwert der 13. BImSchV von 800 mg/m^3 wird nur von dem Betriebspunkt mit dem Umwandlungsgrad über 12 % überschritten.

Bei trockenen Brennstoffen ist eine sehr niedrige Gesamtluftzahl anzustreben. Das Ziel einer nahstöchiometrischen Umsetzung lässt sich gut durch eine zweistufige Verbrennung realisieren. Dabei wird der Feststoff unter Luftmangel umgesetzt, also pyrolysiert und vergast, und das entstehende Vergasungsgas mit Sekundärluft überstöchiometrisch verbrannt. Durch die hohen Temperaturen, die sich bei der nahstöchiometrischen Umsetzung ergeben, sind die Einsatzmöglichkeiten einer Luftstufung für stark verschlackende Brennstoffe beschränkt.

Die Umsetzung des Brennstoff-NO zu molekularem Stickstoff erfolgt vermehrt unter reduzierenden Bedingungen. Entstandenes NO reagiert mit NH_x , CO, CH_4 , H_2 zu molekularem Stickstoff N_2 . Dabei wird ein Minimum der NO-Emissionen bei einer Primärluftzahl von ca. 0,8 beobachtet, s. **Abb. 5-10**.

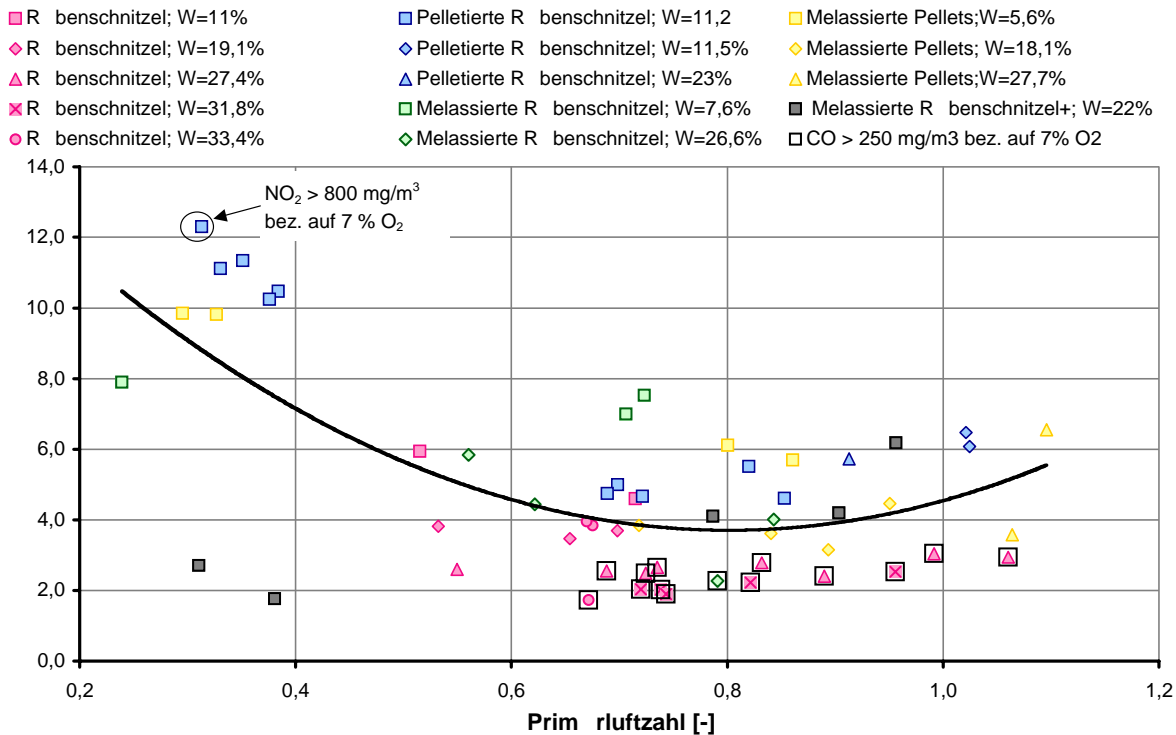


Abb. 5-10: NO-Umwandlungsgrad in Abhängigkeit von der Primärluftzahl

Ab Primärluftzahlen von größer 0,9, also lokal gutem Sauerstoffangebot, werden die stickstoffhaltigen Zwischenprodukte bereits in der Zone des Feststoffumsatzes zu NO oxidiert. Im Bereich der Sekundärlufteindüsung stehen dann nur wenig unvollständig oxidierte Verbindungen (NH_x , CO usw.) zur NO-Reduktion zur Verfügung.

Bei einer Primärluftzahl unter 0,6 ist in der Reduktionszone kaum NO, dafür aber reichlich Reduktionsmittel vorhanden. Eine Reduktion von NO findet praktisch nicht statt, da nicht genügend NO existiert. Die stickstoffhaltigen Verbindungen (NH_x , HCN usw.) werden im Bereich der Sekundärverbrennung anschließend überwiegend zu NO oxidiert, da dort die Luftzahl plötzlich über 1 steigt.

Es ist daher zu empfehlen, die Feststoffumsetzung bei leicht unterstöchiometrischen Bedingungen ablaufen zu lassen ($\lambda_1 \approx 0,8$), da in diesem Bereich ein ausgewogenes Verhältnis zwischen NO- und Reduktionsmittelkonzentrationen vorliegt. Dieser Zusammenhang wurde beispielsweise in [Lit. 5-1] anhand mehrerer Brennstoffe erhalten.

Zur Erreichung minimaler NO-Emissionen sind nach [Lit. 4-1]

- eine gute Durchmischung,
- eine Verweilzeit von mindestens 0,3 s
- bei einer Temperatur von etwa 1100 bis 1200 °C
- und einer Luftzahl von ca. 0,7 bis 0,9

in der Reduktionszone nötig.

Schwefeldioxid: Der im Brennstoff befindliche Schwefel kann in der Schlacke eingebunden werden (z. B. als K_2SO_4) oder mit dem Abgas ausgetragen werden. Der mit dem Abgas ausgetragene Schwefel kann gasförmig als SO_2/SO_3 vorliegen oder in verdampften Salzen oder konvektiv ausgetragenen Flugaschepartikeln enthalten sein.

Wie in **Kapitel 4** bei den Emissionspotenzialen deutlich wurde, sind für das Einhalten der SO_2 -Emissionsgrenzwerte aufgrund des geringen Schwefelanteils keine Minderungsmaßnahmen erforderlich. Dies trifft nach [Lit. 5-2 bis 5-4] auch auf andere biogene Festbrennstoffe zu. Die gemessenen SO_2 -Abgaskonzentrationen lagen bei den Chargenrostversuchen in der Regel so niedrig – oft im Bereich der Messungenauigkeiten der verwendeten Gasanalysetechnik –, dass eine weitere Darstellung dieser Ergebnisse nicht sinnvoll erscheint.

5.3.2 Eigenschaften der Rostasche

In diesem Kapitel werden der Einfluss feuerungstechnischer Maßnahmen auf die Schlackeeigenschaften untersucht und die Ergebnisse diskutiert. Dazu werden Merkmale wie Farbe und Konsistenz beschrieben sowie einige Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse aus Untersuchungen zum Glühverlust und zum Schlackeschmelzverhalten sowie die Elementarzusammensetzung der Schlacken mittels *Röntgen-Fluoreszenz-Analyse* (RFA) dienen dazu, mögliche Probleme in der Verbrennung und bei der Verwertung vorherzusagen.

In der **Tabelle A5-2** im Anhang werden den Merkmalen Farbe und Konsistenz die wichtigen Einflussgrößen (Brennstoff, Wassergehalt, Primärluftzahl, maximale Betttemperatur) gegenüberstellt.

Anders als zu erwarten ist, beeinflusst der Melassegehalt das Ascheschmelzverhalten nicht negativ. Sie sorgt stellenweise und abhängig von der Luftverteilung für eine leicht grünliche Färbung. Die Schnitzelbrennstoffe liefern in der Regel eine grau-braune Schlacke in einem lockeren pulvrigen Verbund. Bei hohen Temperaturen (ab 1150 °C) wird der Verbund zunehmend stabiler, versintert jedoch höchstens ganz leicht.

Die Schlacken der Pelletbrennstoffe sind in der Regel versintert. Der Verbund wird mit steigender Temperatur immer härter. Bei hohen Temperaturen (ab 1140 °C) ergeben sich sehr harte schwarze Platten. Ein negativer Einfluss der Melasse ist auch hier nicht auszumachen.

An den im Muffelofen erzeugten Aschen von Rübenschnitzeln, Melasse und melassierten Rübenschnitzeln wurde eine RFA durchgeführt. Auf die Untersuchung pelletierter Brennstoffe wurde verzichtet, weil sie sich nur durch einen mechanischen Aufbereitungsschritt (Pelletieren) von den Rübenschnitzeln unterscheiden. Des Weiteren sind Schlacken aus Chargenrostversuchen der vier eingesetzten Brennstoffe untersucht worden. Die Ergebnisse der Ascheuntersuchungen sind in **Tabelle A5-3** im Anhang zusammengefasst.

Eine Überprüfung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse anhand zweier im Muffelofen erzeugter Aschen von Rübenschnitzeln bestätigte, dass das Analyseverfahren reproduzierbare Ergebnisse liefert und die Asche als homogen angenommen werden kann.

Man erkennt, dass die Schlackezusammensetzung von den Verbrennungsbedingungen über dem Festbett und vom Melassezusatz abhängt. Außerdem beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit von der Form des Brennstoffs (Pellets oder Schnitzel). Die Bestandteile können zum Einen das Schmelzverhalten beeinflussen und beispielsweise zu Problemen im Reaktor führen und zum Anderen die Verwertbarkeit behindern. Siehe hierzu die folgenden Kapitel.

Die Glühverluste der erzeugten Rostaschen lagen alle im Bereich um 0%. Daher kann von einem vollständigen Umsatz der brennbaren Substanz ausgegangen werden.

5.3.3 Ascheverwertung und -beseitigung

Im Wesentlichen sind als mögliche Beseitigungs- oder Verwertungswege die Deponierung und die Verwendung als Sekundärrohstoff mit düngender und bodenverbessernder Wirkung in der Land- und Forstwirtschaft zu nennen.

Für Abfall ist nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz zu prüfen, ob die Beseitigung oder die Verwertung die umweltverträglichere Lösung ist. Damit die Ausbringung auf Böden nicht als Beseitigungsmaßnahme gilt, müssen dadurch erforderliche Düngemittel ersetzt werden, die Verwertungsmaßnahme muss wirtschaftlich sein und der Schadstoffgehalt darf nicht zu hoch sein [Lit. 5-5].

In folgender Abbildung ist die Wirkung unterschiedlicher Elemente auf die höheren Pflanzen dargestellt.

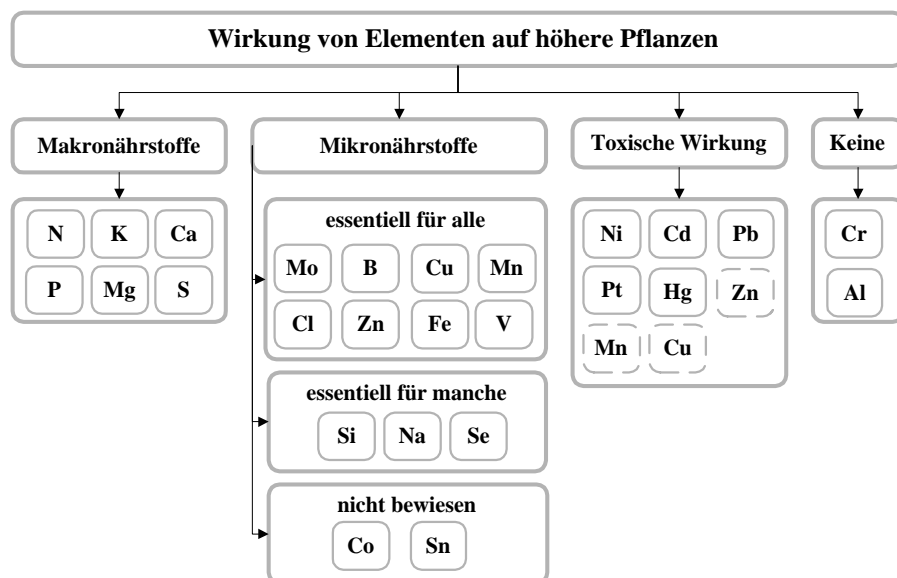


Abb. 5-11: Wirkung chemischer Elemente auf höhere Pflanzen

Abb. 5-11 besitzt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Des Weiteren ist die spezifische Wirkung auf Pflanzen situationsbedingt. So schädigen Al^{3+} Ionen nur in Waldböden die Pflanzen. Außerdem hängt die Wirkung von der Höhe der Gabe ab. „Viel ist nicht gleich viel.“ Beispielhaft ist für Zn, Mn und Cu dargestellt, dass diese Mikronährstoffe bei zu geringer Gabe ebenso wie bei zu hoher Gabe die Pflanze schädigen. Aus den Arbeiten von I. Obernberger (TU Graz) leiten sich unterschiedliche Elementbindungspotenziale der Aschefractionen ab. Für Biomassefeuerungen gilt,

- dass die Schwermetallkonzentrationen für fast alle umweltrelevanten Elemente mit der Feinheit der Aschefractionen deutlich zunehmen und
- dass etwa 80 bis 95 % der durch den Brennstoff zugeführten Pflanzennährstoffe (Ca, K, Mg, P, Na) in Rost- und Zyklonasche landen.

Zur Schließung des Mineralien- bzw. Nährstoffkreislaufes sollte eine Mischung aus Rost- und Zyklonasche auf die Agrarfläche zurückgeführt werden. Hierbei sind Rechtsquellen auf Bundes- sowie

auf Landesebene zu beachten. Die Feinstflugasche hingegen muss deponiert werden. Dabei sind die technischen Anleitungen Abfall und Siedlungsabfall zu beachten.

Die in **Tabelle A5-3** zusammengefassten Ergebnisse beziehen sich auf die Rostasche. Die angesprochenen Pflanzennährstoffe sind in **Tabelle 5-2** herausgegriffen.

Tabelle 5-2: Pflanzennährstoffe in Rostaschen der untersuchten Brennstoffe in Mass.-%

	Muffelofen			V8 RS	V10 RS	V16 Pel. RS	V23 Pel. RS	V19 Mel. Pellets	V21 Mel. Pellets	V28 Mel. RS+	V29 Mel. RS+
	RS	Mel. RS	Me- lasse								
W [%]	11	7,6	24	27	27	11	23	5,6	18	22	22
λ_1	-	-	-	0,9	0,6	0,3	0,9	0,3	0,8	0,9	0,4
CaO	41,9	39,5	8,3	65,8	63,1	24,2	24,3	25,6	26,9	41,9	27,0
MgO	11,6	10,5	0,2	13	14,1	3,74	3,76	2,88	3,09	6,3	5,0
P ₂ O ₅	7,2	5,7	0,53	6,4	6,0	3,1	3,23	2,29	2,52	6,1	4,8
K ₂ O	7,4	17,3	53,5	2,21	6,3	8,9	7,5	14,7	11,3	13,1	28,7
Na ₂ O	0,6	3,36	9,8	0,49	0,76	1,59	1,51	3,04	2,85	3,72	5,2
Σ	68,5	76,4	72,3	87,9	90,3	41,5	48,5	46,7	40,3	71,1	70,7

Abkürzungen: RS = Rübenschnitzel; RS+ = zusätzl. melassierte Schnitzel; W = Wassergehalt; λ_1 : Luftzahl Primärstufe

In den Rostaschen der untersuchten Biobrennstoffe aus Zuckerrüben sind bedeutende Mengen an Nährstoffen enthalten. Die Asche von Rübenschnitzeln aus dem Muffelofen ähnelt der Zusammensetzung von Holz (Hauptbestandteil CaO). Im Gegensatz zu der von Melasse ist sie durch einen höheren Anteil CaO, MgO und P₂O₅ gekennzeichnet, während in der Melasseasche vor allem K₂O und Na₂O vorkommt. Die Asche melassierter Rübenschnitzel besitzen nennenswerte Bestandteile von allen fünf Nährstoffen.

Es ist zu erkennen, dass sich die Rostasche aus dem Versuchsbetrieb erheblich von der im Muffelofen erzeugten Asche unterscheidet. Die thermochemische Umsetzung beeinflusst die Zusammensetzung ebenfalls. Vor allem der Anteil an Alkalimetallen (K, Na) in der Asche nimmt zu, je geringer die Primärluftzahl ist. Eine geringere Primärluftzahl hat ein kleineres Sauerstoffangebot und eine niedrigere Temperatur über dem Festbett zur Folge. Dadurch verbleiben mehr der leicht flüchtigen Salze in der Rostasche. Zudem werden weniger feine Aschepartikel konvektiv ausgetragen. Die Erdalkalimetalle (Ca, Mg) und Phosphor verhalten sich genau umgekehrt.

Eine große Rolle für die Pflanzen spielt die kurzfristige Nährstoffverfügbarkeit. Daher sollte vor einer Verwendung auf Agrarflächen das Eluatverhalten der Aschen untersucht werden.

Die Gehalte einiger Schwermetalle sind in **Tabelle 5-3** dargestellt (Werte unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze sind mit „<“ gekennzeichnet).

Tabelle 5-3: Schwermetallgehalte in Aschen der untersuchten Brennstoffe in mg/kg

	Muffelofen			V8 RS	V10 RS	V16 Pel. RS	V23 Pel. RS	V19 Mel. Pellets	V21 Mel. Pellets	V28 Mel. RS+	V29 Mel. RS+
	RS	Mel. RS	Me- lasse								
W	11	7,6	24	27	27	11	23	5,6	18	22	22
λ_1	-	-	-	0,9	0,6	0,3	0,9	0,3	0,8	0,9	0,4
Cu	232	511	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Co	328	151	349	<	<	192	<	151	185	<	<
Mo	0	147	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pb	214	<	195	<	<	<	<	<	<	<	<
Zn	723	659	1928	<	177	<	<	<	<	177	498

Man erkennt, dass die Aschen aus dem Muffelofen einen höheren Anteil an Schwermetallen besitzen. Die Schwermetalle könnten möglicherweise von der vorherigen Aufbereitung in den Analysezustand aus unterschiedlichen Mühlen stammen. Bei den Chargenrostversuchen mit Primärluftzufuhr von unten bilden diese Elemente gasförmige Produkte oder gehen durch Verdampfung in die Gasphase über. Auch von [Lit. 5-6] angegebene Versuchsergebnisse an Holzfeuerungen besagen, dass durch Vergrößerung der Primärluftzahl und der einhergehenden Temperatursteigerung im Bereich des Brennstoffbettes ein größerer Anteil an auch schwerflüchtigen Schwermetallen verdampft. Sie reichern sich in den feineren Aschefraktionen an.

In Ermangelung konkreter Regelungen in abfallrechtlichen oder düngemittelrechtlichen Verordnungen muss derzeit noch im Einzelfall über die Ausbringung von Biomasseaschen entschieden werden.

Ein gesicherter Entsorgungsweg stellt die Ablagerung auf Deponien dar, wobei die Grenzwerte der Deponie- und der Abfallablagerungsverordnung einzuhalten sind.

5.4 Zusammenfassung der Chargenrostversuche

5.4.1 Abgasemissionen

Die Schwefeldioxidemissionen hängen weniger von der Verbrennungsführung, als von der Aufbereitungsform des Brennstoffs ab. Schnitzelförmige Brennstoffe erfordern für die Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte für **Schwefeloxidemissionen** keine zusätzlichen Entschwefelungsanlagen.

Hinsichtlich der Emissionen an **Stickstoffmonoxid** und **Kohlenmonoxid**, die durch verbrennungstechnische Maßnahmen beeinflussbar sind, lassen sich folgende Schlussfolgerungen treffen:

Die schwache Vergasung des Festbrennstoffs mit Primärluftzahlen von etwa 0,8 bis 0,9 erwies sich als geeignete feuerungstechnische Maßnahme, um die NO-Emissionen zu reduzieren. Die hierdurch mögliche niedrige Gesamtluftzahl hat höhere Verbrennungstemperaturen zur Folge, was sich positiv auf den CO-Abbau auswirkt. Bei feuchten Brennstoffen mit Wassergehalten über 25 % ist, bedingt durch die niedrige Verbrennungstemperatur (<1050 °C), auf eine ausreichend hohe Sauerstoffkonzentration im feuchten Abgas und eine gute Durchmischung zu achten. Bei solchen Brennstoffen hat sich eine Sauerstoffkonzentration von mindestens 7 Vol.-% im feuchten Abgas bewährt. Eine gute Durchmischung könnte durch konstruktive Elemente, wie Abgasrückführungen, unterstützt werden, um die Temperatur nicht unnötig zu senken.

5.4.2 Eigenschaften der Rostasche

Die Verflüchtigung von Alkalimetallen kann durch eine starke Vergasung des Festbetts vermindert werden, weil durch das geringere Sauerstoffangebot die Temperatur über dem Festbett absinkt. Dadurch steigt der Gehalt an Nährstoffen in der Schlacke, was die Verwertung als Düngemittel erleichtert. Die bei Biomassefeuerungen kritische Hochtemperaturkorrosion und Belagsbildung in Wärmeübertragern und Kesseln wird durch eine vermehrte Einbindung der Alkalimetalle ebenfalls positiv beeinflusst.

Die niedrigere Temperatur hat jedoch auch tendenziell einen höheren Anteil an Schwermetallen in der Rostasche zur Folge. Hinsichtlich der Verwertbarkeit als Düngemittel muss geprüft werden, ob die Konzentration an Schwermetallen in der Rostasche bei niedrigen Primärluftzahlen zu hoch ist.

Flugasche, die zum Einen konvektiv ausgetragen wird und zum Anderen aus verdampften und kondensierten Aschepartikeln besteht, wird bei einer Verringerung der Primärluftmenge ebenfalls vermindert. Als Folge einer Luftzahl λ_1 im Bereich 0,4 entsteht ein geringerer, zu deponierender Ascheanteil in den Entstaubungseinrichtungen und Wärmeübertragern.

Im Vergleich zum Regelbrennstoff ist auf die Problematik der Hochtemperaturkorrosion und der Belagsbildung besondere Aufmerksamkeit zu richten. Der Einsatz in Zuckerfabriken bietet jedoch auch hierfür besonders gute Voraussetzungen, da die Anlage etwa 8 bis 9 Monate im Jahr still steht und damit für Wartungs- und Reinigungsarbeiten zugänglich ist. Eine genauere Untersuchung hinsichtlich Belags- und Korrosionsminderung muss jedoch an anderer Stelle durchgeführt werden.

Zur Verschlackung der Asche ist es bei den Chargenrostversuchen nur bei dem Einsatz pelletierter Brennstoffe gekommen. Die Versinterung der Asche bis hin zu dicken Schlackeplatten ist unabhängig von der Verbrennungsführung aufgetreten. Schnitzelförmige Brennstoffe bilden eine feine pulvrige Asche. Ein Melassezusatz hat, trotz seiner niedrig schmelzenden Asche, keinen Einfluss ausgeübt.

5.4.3 Schlussfolgerungen für eine angepasste Verbrennungsführung

Als Resultat der Chargenrostversuche wird eine dreistufige Verbrennung von melassierten Rübenschnitzeln mit einem Wassergehalt von höchstens 25 % empfohlen. Dies hat folgende Vorteile:

- Der Feststoff wird mit einer Luftzahl von etwa 0,4 umgesetzt, was zusammen mit dem Wassergehalt zu einer niedrigen Temperatur über dem Festbett führt. Dadurch bleiben viele leicht flüchtige Alkalimetallverbindungen in der Rostasche, die den Nährwert und damit die Verwertbarkeit verbessern. Dabei erniedrigt sich leider auch der Erweichungspunkt der Schlacke. Zu einer Versinterung der Asche schnitzelförmiger Brennstoffe ist es bei den Chargenrostversuchen jedoch nicht gekommen.
- Im Bereich der Sekundärlufteindüsung sollte auf reduzierende Bedingungen geachtet werden. Die Luftzahl, bezogen auf das Vergasungsgas, sollte zwischen 0,8 und 0,9 liegen. Dadurch wird das entstandene Brennstoff-NO in molekularen Stickstoff umgewandelt. Es ist hierbei auf eine ausreichende Verweilzeit in der Reduktionszone (etwa 0,5 s) zu achten.
- Die Tertiärlufteindüsung sollte sofort nach der Reduktionszone der Sekundärverbrennung erfolgen, um noch eine ausreichende Temperatur für den CO-Abbau zu gewährleisten. Die geometrische Anordnung der Lufteindüsung sowie die notwendige Verweilzeit für die Reduktion muss in weiteren Versuchen ermittelt werden.
- Durch die dreistufige Verbrennung ergibt sich bei geeigneter Düsengeometrie eine gute Durchmischung der Gase und eine geringe Konzentration an Flugstaub, NO und CO.
- Die SO₂-Konzentrationen im Abgas liegen unterhalb von denen des Regelbrennstoffs und unterhalb des Grenzwerts. Die Entstaubungseinrichtungen gewährleisten die Abscheidung der staubförmigen Schwefelemissionen, um den Schwefelemissionsgrad einzuhalten.

6 Verbrennungsversuche im Vorschubrost

Für die Verbrennungsversuche in einer kontinuierlich arbeitenden Technikumsanlage sollte eine ähnliche Anlagentechnik verwendet werden, wie sie derzeit für Festbrennstoffe in Zuckerfabriken besteht. Üblich für Steinkohlefeuerungen sind dabei Wanderroste. Vom Transport- und Verweilzeitverhalten kommen diesen Anlagen Vorschubroste sehr nahe.

6.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Das CUTEC-Institut besitzt eine Vorschubrostanlage, die bereits für diverse Biomasse-Brennstoffe eingesetzt wurde. Einen Überblick über die Gesamtanlage einschließlich der erforderlichen Nebenaggregate zur Luftversorgung und Abgasreinigung gibt das Schema in **Abb. 6-1**.

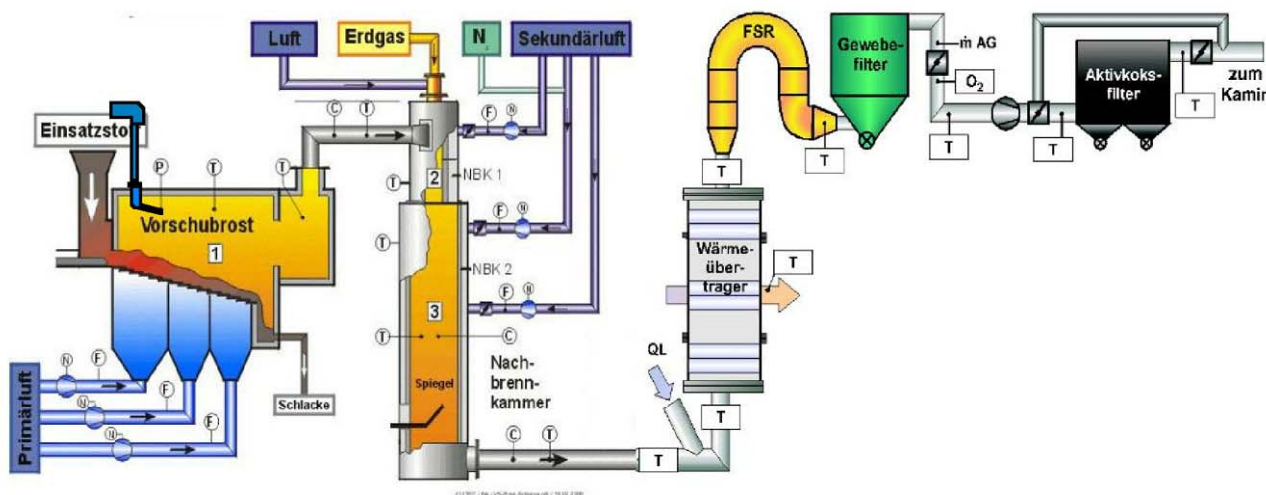


Abb. 6-1: Schematische Darstellung der Vorschubrost-Technikumsanlage mit Nachbrennkammer, Wärmeübertrager und Abgasreinigung

Im Folgenden wird nicht näher auf die im Zusammenhang mit dem Forschungsthema irrelevante Abgasreinigung eingegangen, sondern ausschließlich der Verbrennungsapparat beschrieben. **Abb. 6-2** zeigt den Vorschubrost in einer schematischen Längsschnittdarstellung. Die Breite des Feuerraums beträgt 0,6 m, die Länge des Rostes von der Beschickungsöffnung bis zum Ascheaustrag ca. 2,2 m.

In Abb. 6-2 ist auch die während der Projektlaufzeit nachgerüstete Sekundärlufteindüsung in den Feuerraum des Rostes eingezeichnet. Diese war für eine besseren Umsatz der Abgase vor Eintritt in das Abgasrohr zur Nachbrennkammer sowie eine frühzeitige Durchmischung der Rostgase erforderlich geworden. Ohne Sekundärluft kam es bei der angestrebten Nennleistung von 250 bis 300 kW zu Nachreaktionen und Übertemperaturen im Abgasrohr nach dem Rost. Die nachgerüstete Sekundärluft sollte den Umsatz der Entgasungsprodukte aus Zone 1 innerhalb des Rost-Feuerraums sicherstellen.

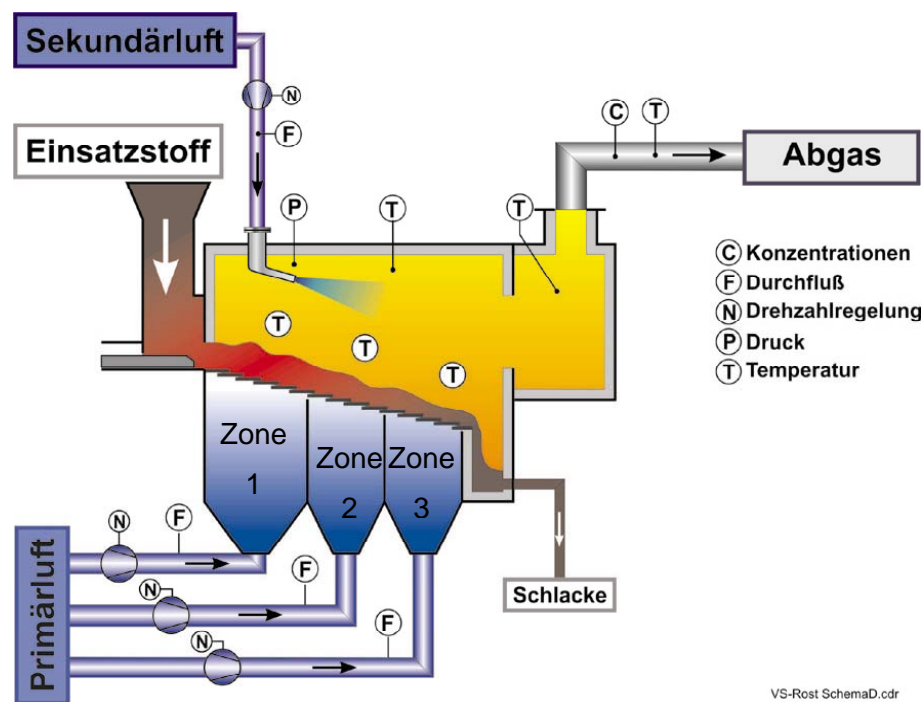


Abb. 6-2: Schematische Darstellung der Vorschubrost-Technikumsanlage

Der feste Brennstoff wird über abgewogene Kisten dem Vorratsbehälter zugeführt. Die Beschickung auf die erste Roststufe erfolgt diskontinuierlich durch einen Stößel am unteren Ende des Füllschachtes. Durch die Bewegung der Rostelemente und der angreifenden Schwerkraft wird der Brennstoff dann weiter in Richtung Ascheaustrag transportiert. Die Vorschubgeschwindigkeit kann man in drei Rostzonen unabhängig einstellen. Das Reaktionsgas (in der Regel Luft; Rückführung eines Abgasteilstromes oder Sauerstoff- bzw. Stickstoffanreicherung ist möglich) wird unterhalb der Roststäbe zugeführt und kann in den drei Rostzonen hinsichtlich Massenstrom und Sauerstoffkonzentration getrennt variiert werden. Die Steuerung der mechanischen Rostelemente erfolgt automatisch über eine entsprechende speicherprogrammierbare Steuerung (SPS). Die Einstellungen hinsichtlich des Reaktionsgases werden manuell über eine Gebläsesteuerung vorgenommen.

Bei unterstöchiometrischer Betriebsweise des Rostprozesses (Vergasung) wird in der Roststufe ein Brenngas erzeugt, welches zusammen mit dem nicht vermeidbaren Flugstaub einem Brennkammersystem zur eigenständigen, mehrstufigen Verbrennung zugeführt wird. Bei einer überstöchiometrischen Betriebsweise (Verbrennung) in der Rostanlage werden die Abgase zur Verbesserung des Ausbrandes (große Verweilzeit bei hohen Temperaturen) ohne weitere Luftzufuhr durch das Brennkammersystem geleitet.

Zur Vermeidung von Quencheffekten an "kalten" Wänden im Reaktionsraum sind sowohl die Rostanlage als auch die Brennkammeranlage mit Feuerfest- und Isoliermaterial ausgekleidet. Die Wärmeauskopplung erfolgt in einem getrennten Prozessschritt durch einen Abgas/Luft Wärmeübertrager nach der Brennkammeranlage. Über ein dem Wärmeübertrager nachgeschaltetes Saugzuggebläse werden die Abgase einem Schlauchfilter zugeführt und über einen Aktivkohlefilter dem Kamin zugeleitet.

Die geometrischen und wärmetechnischen Verhältnisse sowie die Größenordnung der Prozessparameter der Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von ca. 0,3 MW (bei Einsatz von Biomassen) lassen eine Übertragung der ermittelten Versuchsergebnisse auf industrielle Systeme zu.

Einen Überblick über die während des Versuchsbetriebes erfassten wichtigsten Messgrößen gibt zunächst das Schema in **Abb. 6-2**. Hierbei werden die für den Betrieb und die Bilanzierung der Anlage wichtigen Messgrößen

- Abgaskonzentrationen nach Austritt aus dem Rost: O₂, CO₂, CH₄, H₂, CO, SO₂, NO_x
- Abgaskonzentrationen nach Nachbrennkammer: O₂, CO₂, H₂O, CO, SO₂, NO_x, Flugstaub
- Massenströme von Verbrennungsluft (Primär-, Sekundärluft) und Abgas
- Gastemperaturen im Rost oberhalb des Brennbettes und in den Abgasrohren bis zum Kamin
- Druck im Rost und anderen Anlagenteilen

kontinuierlich erfasst und zur Weiterverarbeitung mit Hilfe eines Rechnersystems gespeichert. Die Auswertung erfolgt mit üblichen Tabellenkalkulationsprogrammen.

6.2 Versuchsdurchführung

Im Untersuchungsprogramm sind verschiedene Qualitäten von Zuckerrübenpressschnitzeln zur Verbrennung eingesetzt worden. Die Variationsbreite der Haupteinflussgrößen (Brennstoff, Luftverteilung, Luftstufung von Primärluft (PL) und Sekundärluft (SL), Rostvorschub) bei den 26 Versuchseinstellungen zeigt **Abb. 6-3**.

Brennstoff	Luftverteilung	Luftstufung PL/SL	Rostvorschub	Abgasrezirk.
Trockenschnitzel	Hauptluft vorn	von 65 / 35 %	schnell	keine
melassierte Schnitzel	Hauptluft mittig	bis 100 / 0 %	sehr schnell	
Pellets				
melassierte Pellets				
Wassergehalte 11% bis 25%				
Anzahl Versuchseinstellungen:	26			
Anzahl der Versuchswochen:	4			
Thermische Leistung:	250 kW			
Luftzahl gesamt	- 2,0	(für Primär-, Sekundär- und Falschluf im Rost)		
Beurteilungsgrößen:	<ul style="list-style-type: none"> • Ausbrand der Reststoffe • Verschlackungen des Rostes • Staubaustrag, Flugstaubzusammensetzung • Konzentrationen der Abgasschadstoffe 			

Abb. 6-3: Parametervariationen und Beurteilungsgrößen der Vorschubrostversuche

Die eingesetzten Brennstoffe sind in Kap. 4 ausführlich beschrieben. Alle Materialien waren aus Gründen der Haltbarkeit auf Wassergehalte < 11 % getrocknet.

Die unterschiedlichen Wassergehalte der Schnitzel wurden durch Rückbefeuchtung von Trockenschnitzeln in einem Mischer erzeugt. Damit das Wasser besser in das Innere der Schnitzel einziehen konnte, ist das Material bis zum Einsatz in der Verbrennungsanlage mehrere Stunden abgedeckt gelagert worden.

Ziel der Variationen war eine erste Optimierung des Verbrennungsablaufes und die systematische Erfassung von Daten der Abgas-, Flugstaub- und Reststoffqualitäten in Abhängigkeit der veränderten Parameter. Der Betrieb der Versuchsanlage sollte derart erfolgen, dass der thermische Umsatz gleichmäßig erfolgt, der Ausbrand des Brennstoffes nahezu vollständig ist und die erzeugten Abgase schadstoffarm sind. Der vollständige Versuchsplan des vierwöchigen Untersuchungsprogramms ist zusammen mit den wichtigsten Versuchsergebnissen im **Anhang Tab. A6-1** abgelegt.

Dabei sind die Parameter Thermische Leistung (bzw. Brennstoffmassenstrom) und Gesamtluftzahl (bzw. Gesamt-Verbrennungsluftmenge) weitgehend konstant gehalten worden.

Ein typischer Versuchsablauf umfasst zu Beginn einer Versuchswoche das ca. 12-stündige Warmfahren der Anlage mit Holzbrennstoff und später mit Rübenschnitzeln. Danach erfolgt die Durchführung der Verbrennungsversuche nach Versuchsplan, wobei das Fachpersonal nach einigen Betriebsstunden eine erste Bewertung nach dem visuellen Eindruck des Prozesses vornimmt. Gegebenenfalls sind danach Veränderungen der Einstellung vorzunehmen, falls die Zielgrößen offensichtlich nicht erreichbar sind oder Gefährdungen der Anlage zu befürchten sind. Ein stationärer Betriebszustand wird über einen Zeitraum von ca. 8 bis 14 Stunden gefahren, während dem ggf. diskontinuierliche Beprobungen von Flugstaub (im unteren Bereich der Nachbrennkammer) und HCl im Abgas (Nachbrennkammer und Austritt Wärmeübertrager) stattfinden. Gegen Ende eines Versuchs werden sämtliche Reststoffe (Rostasche, Rostdurchfall, Filterstaub) ausgeräumt, gewogen und beprobt. Nach der Umstellung auf eine neue Versuchseinstellung muss sich die Anlage auf die neuen Bedingungen einstellen, was in der Regel eine Wartezeit von 2 bis 6 Stunden (je nach Intensität der Umstellung) bis zum Erreichen des nächsten stationären Betriebszustandes erfordert.

6.3 Versuchsergebnisse

Bei den im Folgenden dargestellten Versuchsergebnissen handelt es sich um Mittelwerte der jeweiligen Messgrößen, die über den Zeitraum des stationären Anlagenbetriebs eines Versuchs gebildet werden. Dazu erfolgt zunächst eine Beurteilung aller Messwerte anhand der grafischen Auftragung des zeitlichen Verlaufs. Bei Unregelmäßigkeiten müssen ggf. Korrekturen oder das Verwerfen ungeeigneter Werte vorgenommen werden. Nach Festlegung des stationären Betriebszeitraums (annähernd konstanter Verlauf der Messwerte) werden über diesen die Mittelwerte errechnet.

6.3.1 Brennstoff- und Reststoffmengen

Einen Überblick über die eingesetzten Brennstoffe nach Art und Gesamtmenge über alle Versuchswochen im Vorschubrost gibt der linke Teil der **Abb. 6-4**. Dargestellt sind die Trockenmassen. Der überwiegende Teil der Versuche wurde mit Trockenschnitzeln durchgeführt (Hauptvariationen, z.B. Wassergehalt, Luftverteilung). Mit den anderen Brennstoffen sind Vergleichsuntersuchungen ausgewählter Versuchseinstellungen vorgenommen worden. Eine Variation des Wassergehaltes erfolgte hier nicht, da dies z.B. bei Pellets wegen des unerwünschten Quellens und Zerfallens der Partikel nicht möglich war.

Die rechte Seite der **Abb. 6-4** zeigt die Summe der eingesetzten Brennstoffe in ihrer durchschnittlichen Zusammensetzung nach der Kurzanalyse (Kreisdiagramm, angegeben als Feuchtmassenanteile). Der Ascheanteil von durchschnittlich ca. 5 Ma.-% wurde in verschiedenen Teilen der Anlage als Reststoffe abgezogen, siehe herausgezogene Säule. Dabei sind ca. 2/3 der Brennstoffasche im Rost verblieben, überwiegend als Rostasche (d.h. aus dem Ascheaustrag abgezogen) und zum kleinen Teil als Rostdurchfall (d.h. durch die Roststäbe in die Primärlufttrichter gefallen). Ein Drittel der Asche wurde mit dem Abgas aus dem Rost ausgetragen und lagerte sich überwiegend als Kesselasche in der Nachbrennkammer, in den Rohrleitungen und im Wärmeübertrager sowie als Filterasche im Gewebefilter der Abgasreinigung ab.

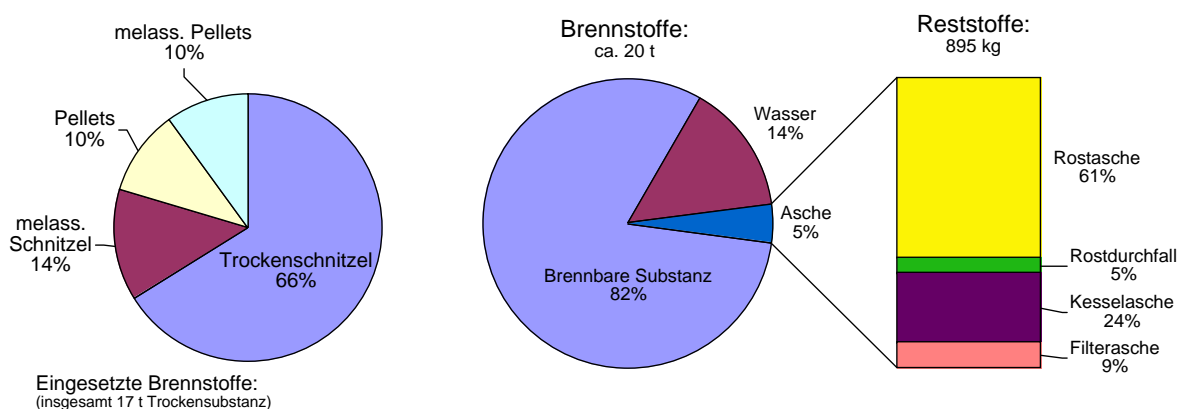


Abb. 6-4: Eingesetzte Brennstoff- und abgezogene Reststoffmengen der Vorschubrostversuche

Bei den genannten Mengen handelt es sich wie gesagt um die Gesamtmassen der vierwöchigen Vorschubrostversuche, die relativ genau erfassbar waren. Auf eine versuchsspezifische Auswertung der Reststoffmengen – soweit dies überhaupt möglich ist – wird in Kap. 6.3.6 eingegangen. Die Kesselasche ist nur nach dem Öffnen der entsprechenden Anlagenteile bei abgefahrener und abgekühlter Anlage zugänglich. Dies erfolgte frühestens nach einer Versuchswoche, also mehreren Versuchseinstellungen. Eine versuchsspezifische Zuordnung der dabei gewonnenen Massen ist deshalb nicht möglich.

6.3.2 Förderverhalten der Brennstoffe

Bei den verwendeten Produkten auf Basis von Zuckerrüben-Pressschnitzeln handelt es sich um getrocknete, lagerfähige Ware. Die pelletförmigen Stoffe zeichnen sich durch ein hervorragendes Rieserverhalten aus, bedingt durch die zylindrische Gestalt der Partikel. Die schnitzelförmigen Stoffe neigen dagegen zum Verhaken und bilden daher erheblich steilere Schüttwinkel. Im trockenen Zustand sind aber auch bei ihnen keine Schwierigkeiten mit gängigen Fördermitteln zu erwarten. Dies dokumentierte sich auch in den Versuchen, wobei die einzigen relevanten Förderwege im Brennstoffschacht (Querschnitt ca. 50 cm x 30 cm) und in der Stößelbeschickung lagen.

Mit den trockenen Materialien kam es nur bei den Schnitzeln gelegentlich zu einer Brücken- und Hohlraumbildung im Brennstoffschacht, die aber durch einfache manuelle Maßnahmen gebrochen werden konnten. Bei den feuchten Schnitzeln waren ab einem Wassergehalt von 25 Ma.-% erhebliche Transportprobleme im Brennstoffschacht aufgetreten, so dass die vorgesehene Feuchte von 30 % sich als nicht durchführbar erwies. Bei frisch rückbefeuchtetem Material waren bereits bei Wassergehalten um 20 % massive Brückenbildungen und Stauungen an Kanten zu verzeichnen. Waren die Feucht-Schnitzel dagegen einige Stunden durchgezogen, blieben diese Probleme weitgehend aus – allerdings nur bis zu einem Wassergehalt von 20 %.

Der Transport des Materials auf dem Rost erfolgte ohne Stauungen oder Verklebungen der Roststäbe. Die Betthöhe nach Austritt aus der Beschickung lag bei 15 bis 20 cm (Schnitzel) bzw. bei ca. 10 cm (Pellets). Nach dem relativ schnellen Abbrennen der Schnitzel bildete sich jeweils eine durchgehende Ascheschicht auf dem Rost.

6.3.3 Verbrennungsverhalten und Gastemperaturen

Die relativ trockenen und flüchtigenreichen schnitzelförmigen Brennstoffe wurden größtenteils bereits im ersten Drittel des Rostes (Zone 1) unter starker Flammenentwicklung vollständig umgesetzt. Bei den Pellets verlängerte sich der Bereich der hohen Flammen bis in den Beginn von Zone 2 und der Ausbrand des Restkokes bis in Zone 3, also bis kurz vor den Fallschacht der Entschung. Meistens wurde hier bei Pellet-Einsatz noch glühende (aber nicht brennende) Asche ausgetragen.

In **Abb. 6-5** sind die Folgen von Wassergehalt und Sekundärluft auf die Gastemperaturen aufgezeigt. Dargestellt sind die Abgastemperaturen im Feuerraum des Rostes oberhalb des Brennbettes über der Mitte einer jeden Belüftungszone sowie im Abgasrohr nach Austritt aus dem Rost. Die eingesetzten Brennstoffe waren unterschiedlich rückbefeuchtete unmelassierte Schnitzel, wobei die lufttrockene Lagerware eine Restfeuchte von 11 % besaß. Die drei Kurven im linken Teil des Diagramms sind bei Brennstoff-Wassergehalten von 11, 20 und 25 % aufgenommen worden. Die Sekundärlufteindüsung im Rost existierte noch nicht, so dass eine nur unvollständige direkte Nachverbrennung der entgasten flüchtigen Bestandteile im vorderen Bereich des Rostes (Zone 1) stattfand. Deutlich zu sehen ist die Abnahme der Verbrennungstemperaturen mit zunehmendem Wassergehalt, welches eine Folge des dann abnehmenden Heizwertes ist. Bei Wassergehalten ab 20 % tritt ein Zündverzug ein, erkennbar am wesentlich niedrigeren Temperaturniveau in Zone 1. Das feuchte Material muss hier zunächst durch die Ofenraumstrahlung getrocknet werden, bevor Entgasung und Zündung einsetzen können. Der Prozess der Trocknung ist eine endotherme Reaktion, weshalb die Abgastemperatur oberhalb der Trocknungszone niedriger ausfällt als bei lufttrockenen Schnitzeln.

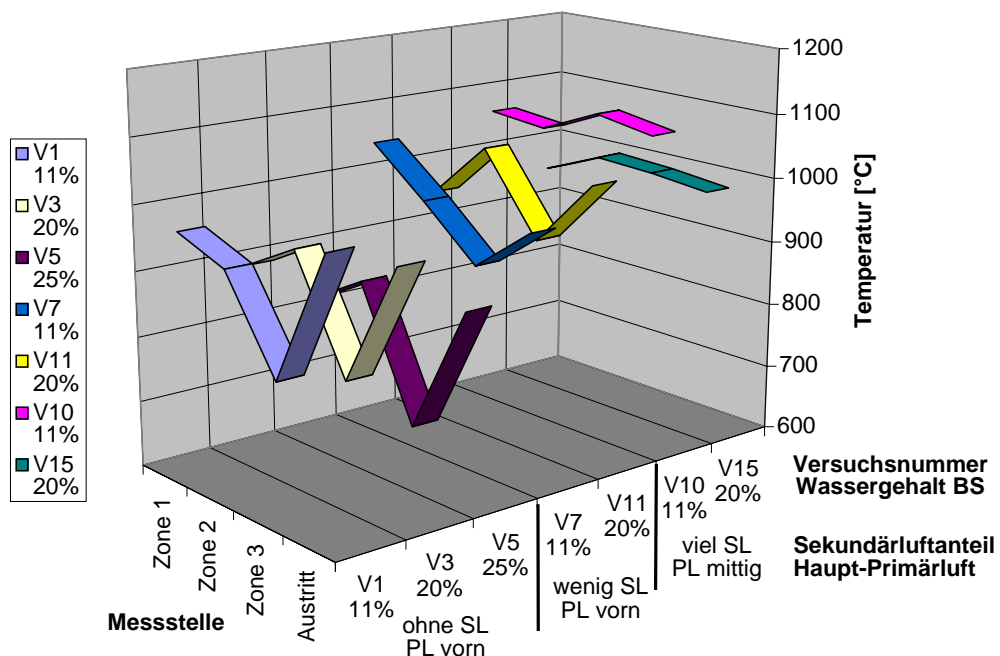


Abb. 6-5: Gastemperaturen im Rost

Die Austrittstemperatur im Abgasrohr hinter dem Rost ist in der Regel höher als in Zone 3. Dies liegt an der Vermischung verschiedener Abgasströme aus den einzelnen Rostzonen bei Eintritt in das Abgasrohr, wobei ohne Sekundärlufteindüsung auch Nachreaktionen von noch brennbaren Gaskomponenten stattfinden (Abgasaustrittstemperatur höher als Rosttemperaturen). Sonst entspricht die Austrittstemperatur ungefähr der Mischtemperatur. Die Gastemperaturen in den Rost-

zonen gelten dagegen nur für das in der jeweiligen Zone austretende Abgas, welches durch erhöhte Wasserverdampfung (Zone 1) oder hohen Luftüberschuss in der Ausbrandzone (Zone 3) durchaus kälter sein kann, als das Mischabgas.

Die anderen Temperaturverläufe wurden in Versuchen nach Installation der Sekundärlufteindüsung aufgenommen. Die beiden mittleren Kurven repräsentieren die Verhältnisse bei Zugabe von wenig Sekundärluft (SL-Anteil 10 % von der Gesamtluft). Das Temperaturniveau ist gegenüber den Versuchen ohne Sekundärluft erhöht, die Unterschiede zwischen Versuchen diverser Wassergehalte sind kaum erkennbar. Dies wird auf den erhöhten Umsatz infolge der Nachverbrennung innerhalb des Rostes zurückgeführt. Der Zündverzug in Zone 1 ist wiederum bei befeuchteten Schnitzeln anhand der geringeren Gastemperatur sichtbar. Die beiden rechten Kurvenzüge bei erhöhter Sekundärluftzugabe (SL-Anteil 33 %) dokumentieren die Vergleichmäßigung der Gas-temperatur bereits innerhalb des Rostes durch eine intensive Durchmischung und Nachverbrennung der Gase, die das Brennbett verlassen. Dieser Effekt kann erst bei einer genügend hohen Austrittsgeschwindigkeit (Mischimpuls) der Sekundärluft aus den Düsen (ab ca. 30 m/s), also bei vorgegebenem Düsenaustrittsquerschnitt bei einer Mindest-Sekundärluftmenge wirksam werden. Die Temperaturverläufe sind stark geglättet, d.h. die Unterschiede zwischen den Rostzonen sind nicht mehr auffällig. Auch der Zündverzug in Zone 1 bei feuchten Schnitzeln (20%) fällt nur gering aus.

6.3.4 Gasförmige Schadstoffemissionen

In **Abb. 6-6** sind die Rohgaskonzentrationen der gasförmigen Schadstoffe CO, NO_x und SO₂ für alle durchgeführten Versuche aufgetragen. Die Werte sind auf einen Abgas-O₂-Gehalt von 11 Vol.-% normiert, NO_x ist als NO₂ angegeben.

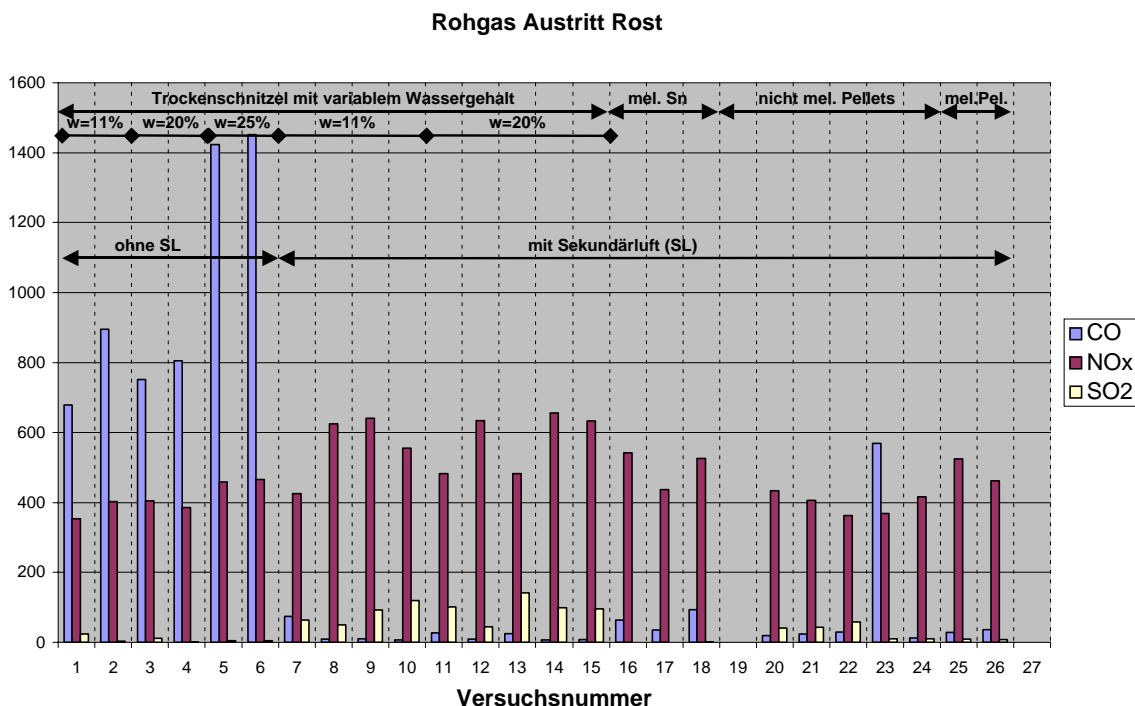


Abb. 6-6: Rohgas-Schadstoffkonzentrationen aller Versuche im Überblick

Die ersten 6 Versuche wurden ohne Sekundärlufteindüsung im Rost gefahren und weisen sehr hohe CO-Emissionen auf. Dies ist auf die intensive Entgasung der Schnitzel in der ersten Rostzone zurückzuführen. Im Vergleich zu anderen in dem Vorschubrost eingesetzten Biomassen trägt zusätzlich zum hohen Flüchtigengehalt die Feinheit und Trockenheit der Schnitzel dazu bei. Eine

vollständige Verbrennung der Entgasungsgase ausschließlich mit der zugeführten Primärluft ist nicht möglich. Dazu ist die Vermischung der aus dem Brennbett ausgetriebenen Gase mit der von unten durchströmenden Luft zu schlecht. Eine bessere Mischung gelingt mit einer Sekundärluft, die oberhalb des Brennbettes mit hohem Impuls in das Abgas eingedüst wird, siehe Versuche 7 bis 26 in **Abb.6-6**. Die CO-Gehalte sind nach Einbau und Betrieb der Sekundärluft kein Problem mehr. Der erhöhte Wert in Versuch 23 ist auf eine Betriebsstörung und eine damit verbundene Abkühlung der Anlage zurückzuführen.

Die NO_x-Emissionen liegen in einem Bereich zwischen ca. 400 bis 600 mg/m³, das entspricht Stickstoff-Umwandlungsgraden des Brennstoff-Stickstoffs von ca. 10 bis 15 %. Bei gleichzeitigem Auftreten von Reduktionsmitteln (erkennbar an der Leitkomponente CO) sind die Konzentrationen im unteren Bereich angesiedelt, siehe Versuche 1 bis 6. Die SO₂-Rohgaskonzentrationen liegen in allen Versuchen unterhalb von 150 mg/m³ und sind daher nach den derzeit geltenden gesetzlichen Bestimmungen nicht relevant.

Im Folgenden werden einige mögliche Einflussgrößen auf die Schadgasemissionen näher betrachtet. In **Abb. 6-7** sind die mittleren Rohgaskonzentrationen aller Versuche mit geringem CO-Ausstoß über den eingesetzten Brennstoffen aufgetragen. CO ist bei den melassierten Schnitzel (mel. Sn) und Pellets (mel. Pel.) etwas erhöht, während die SO₂-Konzentrationen hier besonders niedrig ausfallen. Das deutet darauf hin, dass in diesen Fällen der Schwefel fast vollständig in die Asche bzw. den Flugstaub eingebunden wird. Die erhöhten Alkalielement-Gehalte der Melasse begünstigen die Schwefeleinbindung, können aber den CO-Abbau behindern (Inhibitorwirkung) [Lit. 6-1, 6-2].

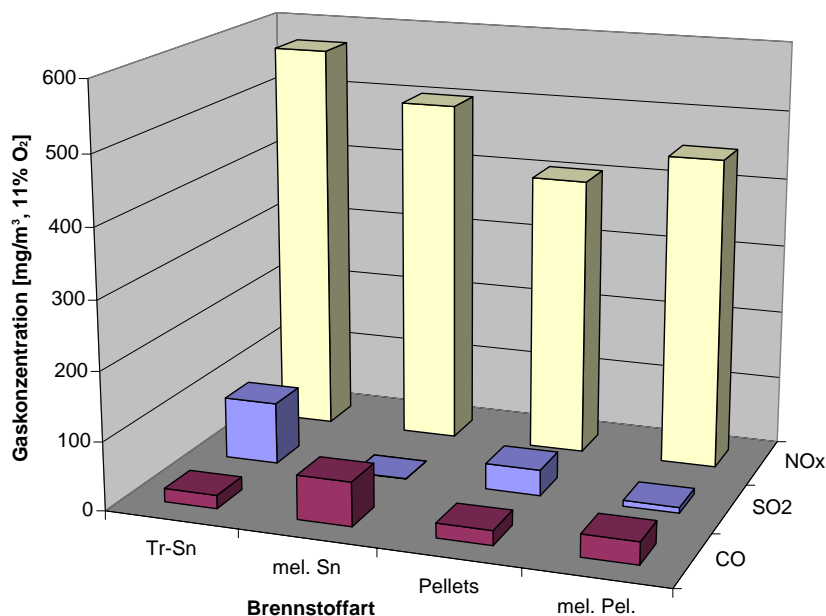


Abb. 6-7: Konzentrationen von CO, SO₂ und NO_x in Abhängigkeit des Brennstoffs

Die NO_x-Rohgaskonzentrationen hängen kaum vom Melassegehalt der Brennstoffe ab, da der Stickstoffgehalt der Melasse sich nicht wesentlich von dem der Schnitzel unterscheidet. Eine günstige Auswirkung auf die NO_x-Emissionen scheint dagegen die Pelletierung zu haben. Das kann mit der bei Pellets wesentlich weiter auseinander gezogenen Hauptverbrennungszone mit weniger spontaner Entgasung und relativ langsamem Restausbrand zusammenhängen. Dadurch können interne NO-Reduktionsmechanismen, bei denen Zwischenprodukte der Brennstoff-N-Umwandlung (NH₃, HCN) als Reduktionsmittel für NO agieren, besser wirksam werden.

In **Abb. 6-8** wird untersucht, ob der Wassergehalt der Schnitzel einen Einfluss auf die Schadgasemissionen hat. Der bei höheren Wassergehalten niedrigere Heizwert des Brennstoffs hat zur Folge, dass die Verbrennungstemperatur sinkt. Dies kann negative Auswirkungen auf den CO-Abbau haben, siehe gestrichelte Kurve „CO ohne SL“ in Verbindung mit Kurve „T(Gas) o.SL“. Da aber eine Verbrennung der Schnitzel ohne Einsatz von Sekundärluft nicht in Frage kommt, sind nur die durchgezogenen Kurven relevant. Bei diesen ist aus Gründen anderer Einflüsse (niedrigere Luftzahl) bei höherem Wassergehalt weder ein Abfall der Gastemperatur noch eine Auswirkung auf CO oder NO_x erkennbar.

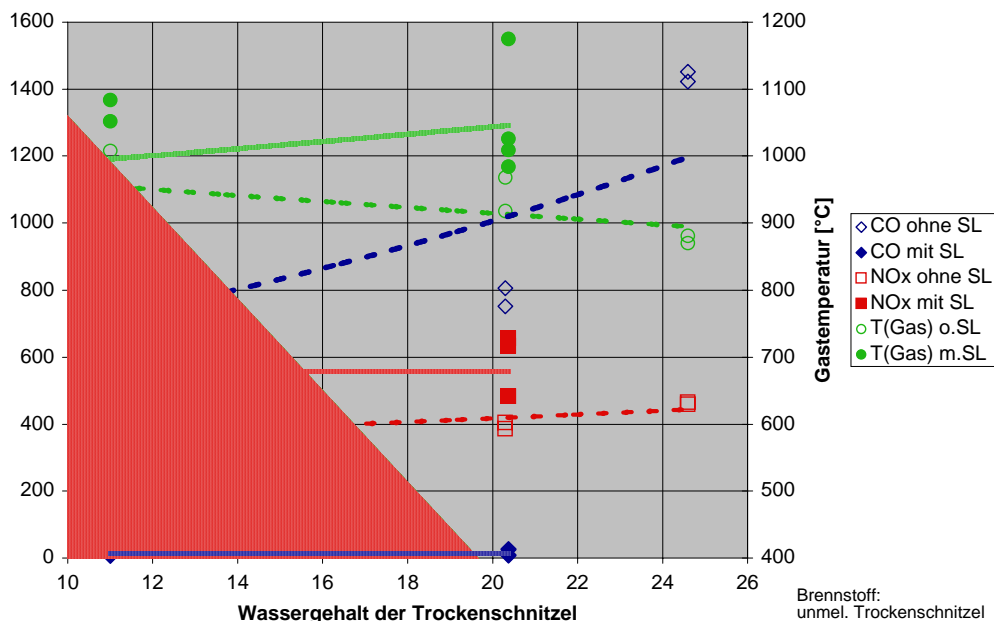


Abb. 6-8: Einfluss von Wassergehalt und Sekundärluftzufuhr auf die Rohgaskonzentrationen

Ein wesentlicher Einfluss auf die NO_x-Emissionen sollte von der Verteilung der Verbrennungsluft ausgehen, wie aus Untersuchungen zur primärseitigen Stickoxidminderung in Gas-, Holz- und Müll-Verbrennungsanlagen bekannt ist [Lit. 6-3 bis 6-6]. In **Abb. 6-9** sind für die verschiedenen Brennstoffe die NO_x-Konzentrationen über den Sekundärluftanteilen aufgetragen. Zusätzlich wird für die Primärluft-Verteilung über der Rostlänge zwischen den Fällen „Haupt-Primärluft vorn“ (Verteilung Zone 1/2/3: 40/40/20) und „Haupt-Primärluft mittig“ (Verteilung Zone 1/2/3: 20/60/20) unterschieden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Primärluft-Verteilung nur wenig oder keinen eindeutigen Einfluss auf die NO_x-Emissionen hat. Günstig wirkt sich eine mäßige Sekundärluftzufuhr (hier 10 % der Verbrennungsluft) aus. Dies bestätigt frühere Untersuchungen zur Stickoxidminderung mit anderen Brennstoffen und anderen Versuchsanlagen, bei denen ein NO_x-Minimum für eine geringfügige Sekundärluftzufuhr über der Hauptentgasungszone (hier: Zone 1) ermittelt wurde. Noch besser ist die Verwendung von Inertgas (ohne Sauerstoff) oder rezirkuliertem Abgas (verminderte Sauerstoffkonzentration) an dieser Stelle. Optimale Ergebnisse lassen sich nur mit einer gestuften Nachverbrennung (d.h. mehrere Sekundärluftzugaben entlang des Abgasweges) erzielen, welche in der vorhandenen Vorschubrostanlage aufgrund der geometrischen Verhältnisse jedoch nicht installiert werden konnte. Mit den eingeschränkten Möglichkeiten der Sekundärluft-Variation sind die NO_x-Emissionen um bis zu 150 mg/m³ (entsprechend ca. 25%) im Vergleich zu den Maximalwerten bei Eindüsung höherer Sekundärluftmengen gesenkt worden. Die Rohgaskonzentration bei Verwendung von Sekundärluft betrug im Minimum ca. 450 mg/m³. Geringere Werte wurden bei Verzicht auf Sekundärluft erreicht, allerdings nur mit unzulässig hohen CO-Emissionen.

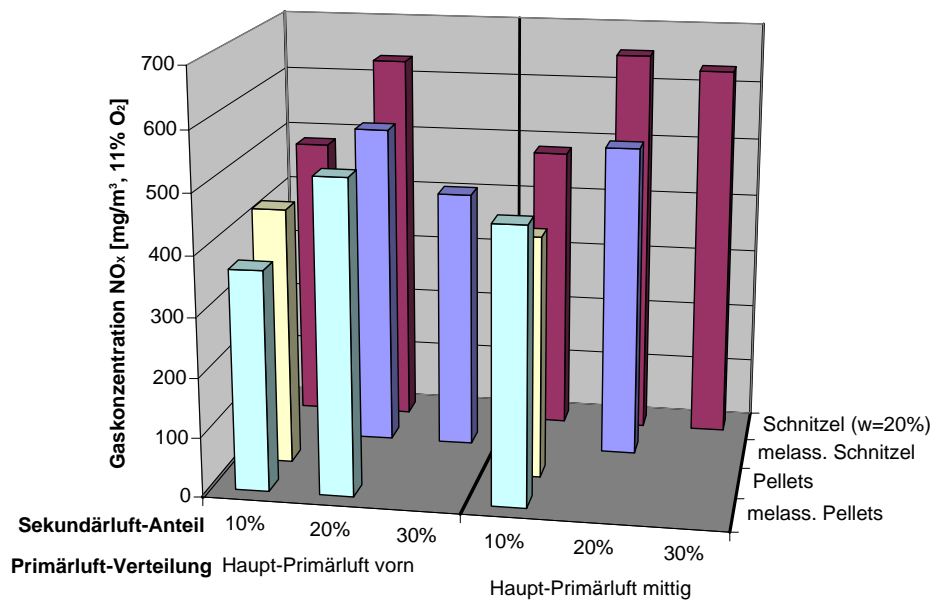


Abb. 6-9: Einfluss der Luftverteilung auf die NO_x-Emissionen

Bei 3 Versuchseinstellungen wurden durch diskontinuierliche Beprobungen mit Waschflaschen die HCl-Konzentrationen des Abgases bestimmt. Die Proben wurden jeweils zeitgleich im unteren Teil der Nachbrennkammer (Temperatur ca. 600 °C) und im Abgasrohr nach Austritt aus dem Wärmeübertrager (Temperatur ca. 190 °C) genommen. Es ergaben sich sehr geringe HCl-Konzentrationen von 8 bis 18 mg/Nm³ in der Nachbrennkammer und von < 0,7 mg/Nm³ (Nachweisgrenze) nach dem Wärmeübertrager. Das bedeutet, dass das Brennstoff-Chlor fast vollständig als chloridische Salze in den festen Rückständen der Verbrennung gebunden ist. Die niedrigen, nachweisbaren Abgaskonzentrationen bei höheren Temperaturen in der Nachbrennkammer können auch durch dampfförmige oder sehr feinkörnige Chlorsalze, die bei der Probennahme filtergängig waren, erzeugt worden sein. Die Herkunft der gelösten Chloride (d.h. HCl oder Alkalichloride) in der Waschflüssigkeit ließ sich bei der Analyse nicht feststellen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die HCl-Konzentrationen im Abgas unbedeutend sind.

6.3.5 Flugstaub

Die Flugstaubkonzentration im Abgas wurde auf drei verschiedene Methoden ermittelt:

- Kontinuierliche Messung in der Nachbrennkammer,
- Diskontinuierliche Beprobung in der Nachbrennkammer,
- Auswertung der Filterstaub- und Kesselaschemengen.

Die kontinuierliche Messung auf Basis der Transmissionsbestimmung eines Infrarot-Strahls lieferte über den gesamten Versuchszeitraum Werte, die aber auf die spezifischen Einsatzbedingungen (Temperatur, Staubart) per Kalibration angepasst werden mussten. Dies erfolgte durch die diskontinuierlichen Staubbeprobungen durch isokinetische Absaugung eines Abgasteilstroms, Abscheiden des abgesaugten Staubs an einem Quarzwollefilter und gravimetrische Auswertung. Die diskontinuierlichen Beprobungen wurden insgesamt 21 mal bei verschiedenen Brennstoffen und Versuchseinstellungen, teils auch als Mehrfachbestimmung durchgeführt.

Für jeden Versuch sind die während des jeweiligen Versuchszeitraums angefallenen Mengen von Rostasche, Rostdurchfall und Filterstaub erfasst worden. Der Anteil des Filterstaubs an der Gesamtmasse der abgezogenen Reststoffe eines Versuchs ist auch ein Maß für die Flugstaubbela-

dung des Abgases. Leider lässt sich auf diese Weise nicht die Abgaskonzentration des Flugstaubs in der Nachbrennkammer berechnen, da hierfür auch die Kesselaschemengen (Ablagerungen in Rohrleitungen und Apparaten außer Rost und Filter) berücksichtigt werden müssten. Letztere konnten aber nicht am Ende eines jeden Versuchs, sondern erst nach einer Versuchswoche oder nach der Versuchskampagne vollständig abgezogen werden. Daher kann man die staubförmigen Ablagerungen in der Anlage nur für die Berechnung einer mittleren Flugstaubkonzentration für die gesamte Versuchszeit verwenden. Mit den Angaben aus Kap. 6.3.1 ergibt sich ein durchschnittlicher Wert von 1900 mg/Nm^3 (tr., 11% O_2) in der Nachbrennkammer und 500 mg/Nm^3 vor Eintritt in den Gewebefilter.

Abb. 6-10 zeigt die gemessenen Flugstaubkonzentrationen und Filterascheanteile in Abhängigkeit von den verwendeten Brennstoffen. Dargestellt sind die Ergebnisse der drei unterschiedlichen Bestimmungsmethoden der Abgas-Staubbelastung. Bei allen drei Verfahren ist derselbe Trend ablesbar: Bei Verwendung melassierter Ware ist der Flugstaubaustrag um ein Vielfaches höher als bei nicht melassierten Schnitzeln oder Pellets. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in dem höheren Alkalianteil der melassierten Brennstoffe, wodurch der Staubaustrag in Form verdampfter Salze oder feinstkörniger Partikel begünstigt wird. Andere Versuchsparameter ließen bei den durchgeführten Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss auf den Staubgehalt des Abgases erkennen. Das bedeutet nicht, dass in anderen Verbrennungsanlagen mit deren spezifischen Strömungsverhältnissen und Luftzuführungen nicht auch andere Mechanismen des Staubaustrags (z.B. Ausblasen von Asche mit der Primärluft) in Frage kommen.

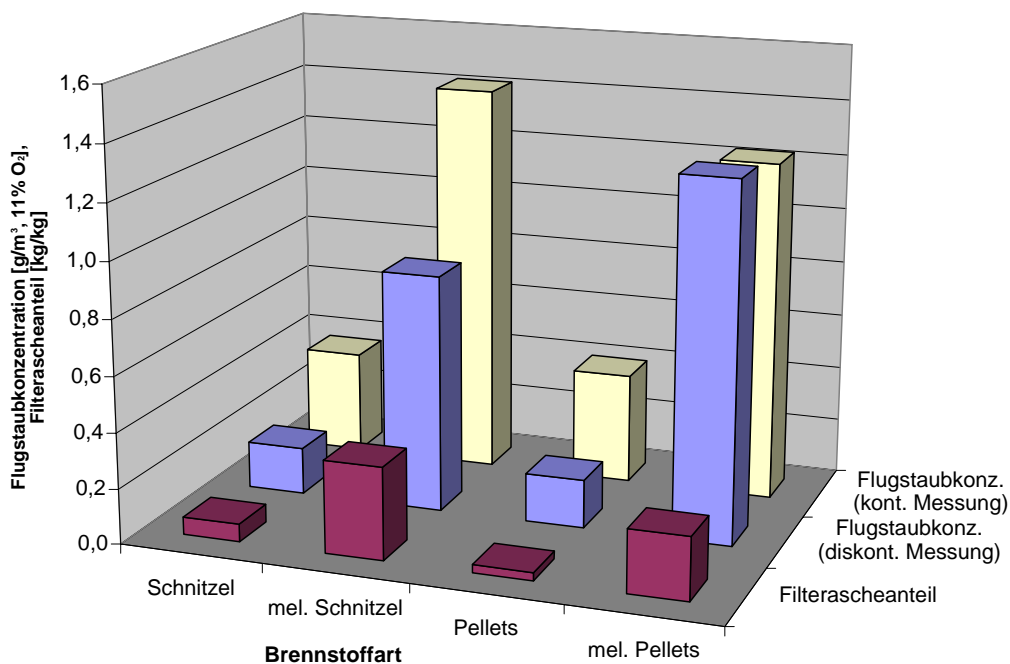


Abb. 6-10: Flugstaubkonzentration in Abhängigkeit von den verwendeten Brennstoffen

Im Vergleich mit den oben genannten mittleren Flugstaubkonzentrationen aller Versuche liegen die durch diskontinuierliche Beprobung ermittelten Werte (zwischen 200 und 1300 mg/Nm^3) niedriger. Möglicherweise wurde an der Probennahmestelle aufgrund der Temperatur- und Strömungsverhältnisse der Staubstrom nicht repräsentativ erfasst. Die Abweichung liegt in der Größenordnung des Faktors 2. Das ändert aber nichts an der durch mehrere unabhängige Bestimmungsmethoden gegründeten Aussage, dass die melassierten Brennstoffe wesentlich mehr Flugstaub produzieren.

Die diskontinuierlich beprobten Flugstäube wurden zum Teil auf ihre Hauptinhaltsstoffe analysiert. Dabei ist für die Anionen nach Elution des Filters mit Wasser die Ionenchromatographie und für die

Kationen nach Mikrowellen-Säureaufschluss die ICP-OES-Analyse verwendet worden. Die Ergebnisse sind in **Abb. 6-11** aufgetragen.

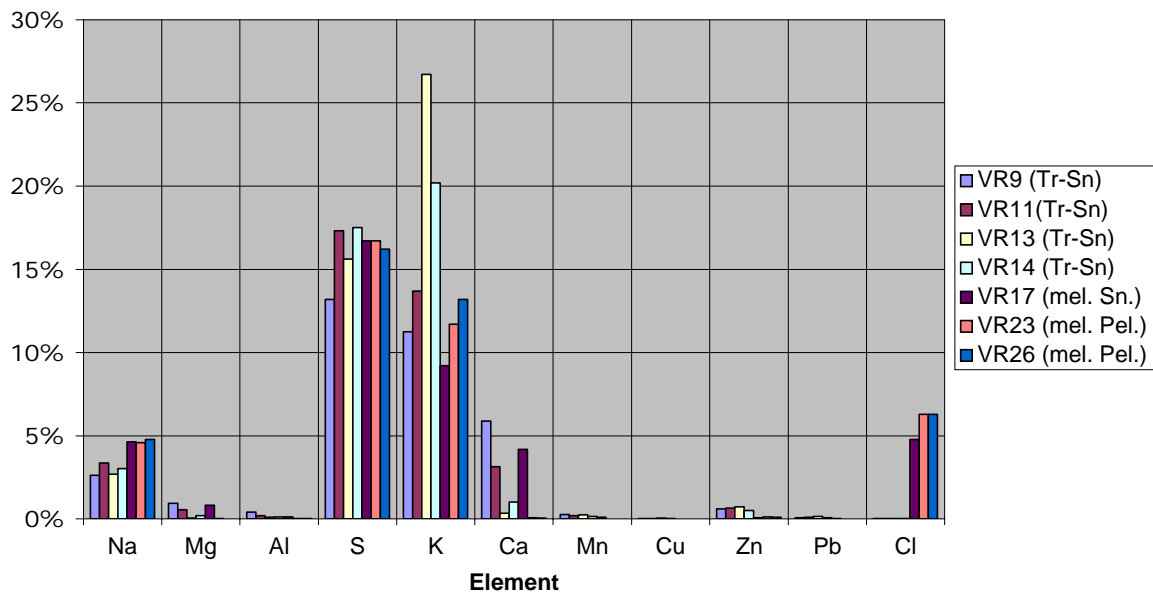


Abb. 6-11: Zusammensetzung der Flugstäube

Die Hauptelemente im Flugstaub sind die Alkalimetalle Kalium und Natrium, Calcium sowie die als Anionen vorliegenden Elemente Schwefel und Chlor. Auffällig ist die Dominanz von Kalium (ca. 12 Ma.-%) und Schwefel (ca. 15 Ma.-%), wobei letzterer als Sulfat (SO_4) vorliegt und in dieser Verbindung ca. 50 Ma.-% des Flugstaubs ausmacht. Durch Berechnung der molaren Verteilung der Elemente wird deutlich, dass die gesamte Menge der Alkalielemente Natrium und Kalium im Flugstaub als Sulfate bzw. Chloride gebunden sein kann. Chloride sind nur bei melassierten Brennstoffen in messbaren Mengen bestimmt worden. Selbst in diesen Fällen sind aber die sulfatisch vorliegenden Salze dominierend.

6.3.6 Reststoffeigenschaften

Die Eigenschaften der abgezogenen Reststoffe sind für die einzelnen Versuchseinstellungen durch folgende Analysen bestimmt worden:

- Massenverteilung nach Anfallort
- Glühverlust
- Visuelle Beurteilung der Konsistenz
- Elementarzusammensetzung (RFA-Analyse)

Neben den in Kap. 6.3.1 vorgestellten Gesamtmassen der Reststoffe der Versuchskampagne im Vorschubrost ist für einzelne Versuchseinstellungen bzw. gruppiert nach eingesetzten Brennstoffen die Verteilung der Reststoffe auf Rostasche, Rostdurchfall und Filterasche bestimmt worden. In **Abb. 6-12** ist der Anteil der genannten Reststoffmassenströme bezogen auf die jeweils zugeführte Brennstoff-Asche dargestellt, die sich aus dem Produkt aus Brennstoffmassenstrom und Aschegehalt ergibt. Es wurden alle Versuche mit gleichartigen Brennstoffen zusammengefasst, ohne Berücksichtigung von Wassergehalt oder Luftverteilung. Die Summe der Reststoffanteile beträgt jeweils weniger als 1, da die Kesselasche nicht dargestellt ist. Theoretisch müsste sie den Restbe-

trag ausmachen, was aber wegen einiger Unsicherheiten bei der Bestimmung der anderen Größen nur als Abschätzung verwendet wird.

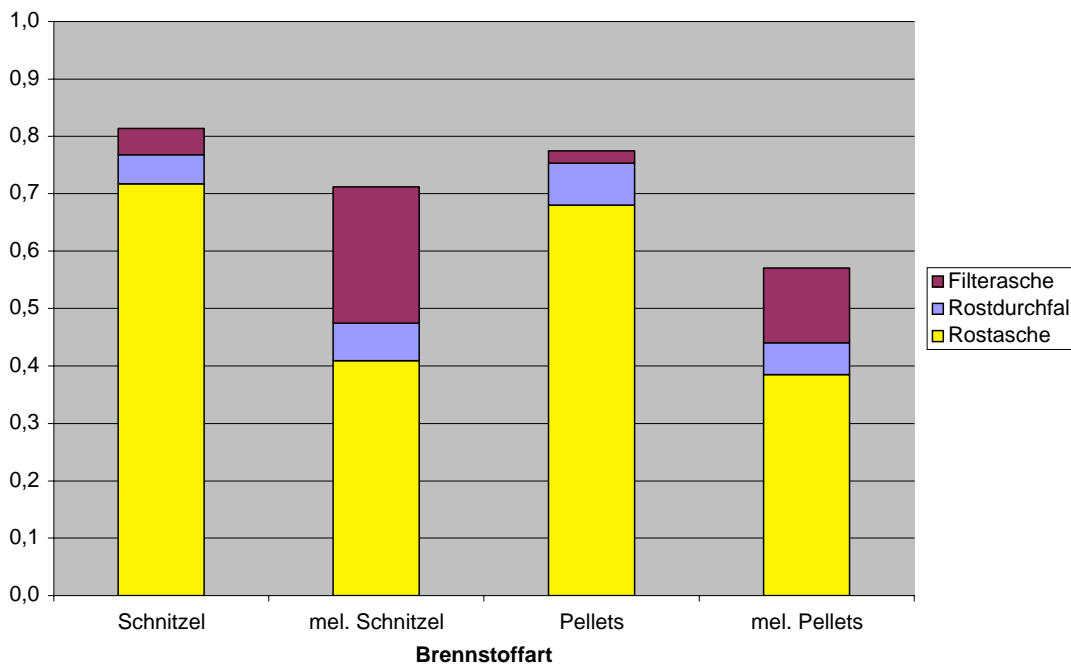


Abb. 6-12: Verteilung der Reststoffe auf Rostasche, Rostdurchfall und Filterasche

Der Rostdurchfall ist bei allen Versuchen ungefähr gleich geblieben. Fasst man ihn mit der Rostasche zusammen, ergibt sich der Anteil der Brennstoffasche, die im Bereich des Rostes verblieben ist. Dieser beträgt für Schnitzel und Pellets (jeweils ohne Melassezusatz) ca. 75 % und für melassierte Schnitzel und Pellets ca. 45 %. Der Rest der Asche ist mit dem Abgas aus dem Rost ausgetragen worden und hat sich in verschiedenen Anlagenteilen abgelagert (Kesselasche) oder hat als Feinststaub den Gewebefilter erreicht und wurde dort abgeschieden (Filterasche). Wie bereits in Kap. 6.3.5 erwähnt, sind bei Einsatz melassierter Brennstoffe deutlich höhere Flugstaubkonzentrationen und Filterascheanteile zu verzeichnen. Diese Feststellung kann durch Abb. 6-12 bestätigt werden: Sowohl Filter- als auch Kesselascheanteile sind bei melassierten Schnitzeln und Pellets signifikant höher als bei Brennstoffen ohne Melassezusatz.

Die in **Abb. 6-13** dargestellten Ergebnisse der Glühverlustbestimmungen der Reststoffe dienen der Beurteilung des Ausbrandes. Der Rostdurchfall weist sehr geringe Glühverluste von unter 0,5 % auf. Die Rostasche ist – abgesehen von den ersten 6 Versuchen ohne echte Sekundärluft – mit Werten von unter 1 % auch gut ausgebrannt.

Die Filterstäube liegen meistens ausreichend unter 4 % Glühverlust, was aber nicht zwingend gleichbedeutend mit unverbranntem Kohlenstoff sein muss. Im Filterstaub können während des Glühens auch andere Reaktionen stattfinden.

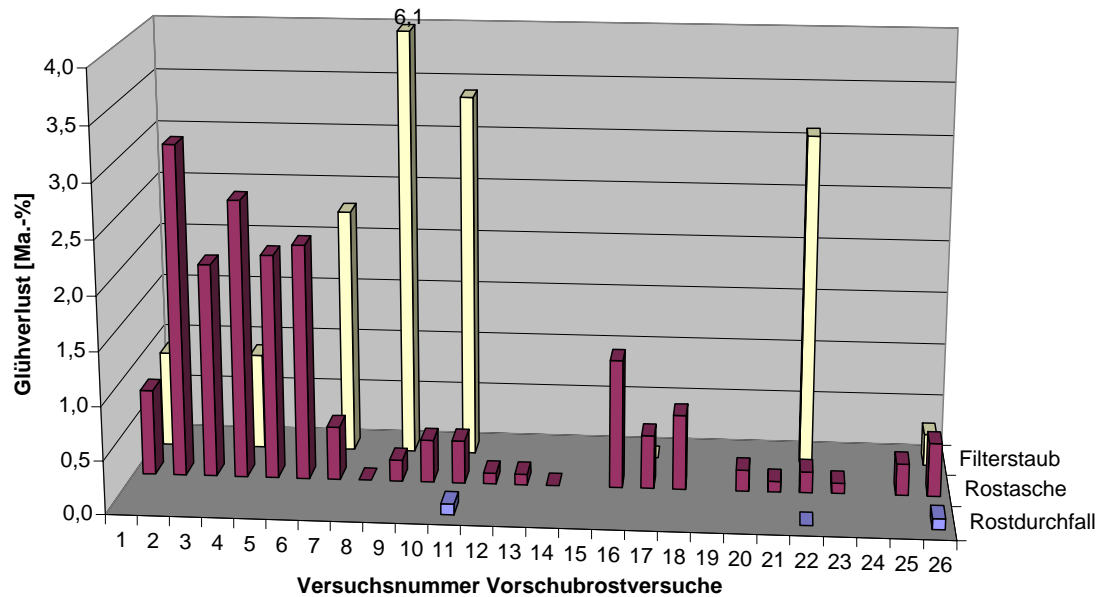


Abb. 6-13: Glühverluste der Reststoffe

Die Konsistenz der abgezogenen Reststoffe war in der Regel feinkörnig und ohne größere Agglomerationen oder Verschlackungen. Nur bei der Verbrennung von Pellets kam es zeitweise zum Austrag von plattenförmigen Schlackeklumpen von ca. 5 cm Durchmesser. Bei Einsatz von Pellets blieb die Pelletform auch in der Rostasche zum Teil erhalten, allerdings nur von geringer Festigkeit. **Abb. 6-14** zeigt beispielhaft das Aschebett auf dem Rost nach Versuchen mit Pellets (in der unteren Bildhälfte sind die Roststufen zu erkennen, in der oberen Bildhälfte ist eine Seitenwand zu sehen). Die Asche liegt mehrere Zentimeter hoch auf den Roststäben und bedeckt diese vollständig. Dadurch sind sie ausreichend vor der Wärmeeinstrahlung des Feuerraums geschützt. Der Rostdurchfall unterscheidet sich optisch nicht von der Rostasche. In **Abb. 6-15** sind die Ablagerungen auf dem Boden des Wärmeübertragers (Kesselasche) nach Verbrennung von Schnitzeln zu sehen. Sie sind viel feiner als die Rostasche und unterscheiden sich auch durch ihre sehr helle, gelblich-weiße Farbe. Die Filterasche ist noch feinkörniger als die Kesselasche und wird aus dem Gewebefilter in Form winziger Blättchen von dem abgeblasenen Belag der Filterschläuche abgezogen. Ihre Schüttdichte ist wesentlich geringer als die der Rost- und Kesselasche.



Abb. 6-14: Rostasche von Pellets



Abb. 6-15: Kesselasche im Wärmeübertrager

Die Elementarzusammensetzung der Reststoffe wurde mittels RFA-Analyse ermittelt. Die Darstellung der Ergebnisse konzentriert sich zunächst auf die grundsätzlichen Zusammenhänge der Elementeverteilung auf die verschiedenen Reststoffpfade. Dazu sind in **Abb. 6-16** die Mittelwerte der Feststoffkonzentrationen aller untersuchten Proben getrennt nach den Reststoffarten Rostasche, Rostdurchfall, Kesselasche und Filterasche aufgetragen. Berücksichtigt wurden nur die Hauptbestandteile Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Silizium, Phosphor, Schwefel und Chlor. Sauerstoff als Bestandteil der Oxide, Sulfate und Phosphate ist nicht enthalten. Deshalb liegt die Summe der Hauptbestandteile nur zwischen 40 und 60 Ma.-%. Rostasche und Rostdurchfall unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung praktisch nicht voneinander. Es handelt sich um das gleiche Material, das nur an zwei verschiedenen Stellen des Rostes anfällt. Überwiegend sind neben den Erdalkalimetallen Calcium und Magnesium vor allem Silizium, aber auch Kalium enthalten. Phosphor ist fast ausschließlich in den Reststoffen des Rostes enthalten, während Chlor vollständig fehlt (unterhalb der Nachweisgrenze der RFA-Analyse). Die Elemente Natrium und Schwefel sind stark abgereichert im Vergleich zu den Reststoffen, die mit dem Abgas ausgetragen wurden.

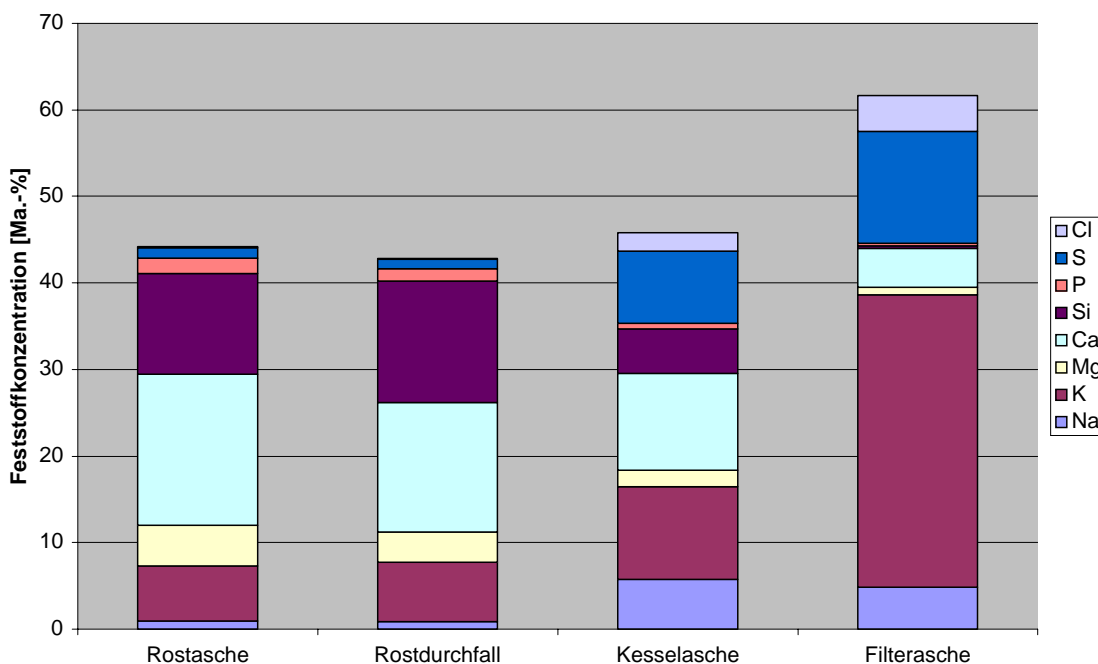


Abb. 6-16: Hauptbestandteile der Reststoffarten (Mittelwerte aus allen Analysen)

Die Filterasche zeigt eine signifikant verschiedene Zusammensetzung der Hauptbestandteile. Hier sind die Elemente Kalium und Natrium sowie Schwefel und Chlor angereichert. Im Gegensatz zu den Rostaschen überwiegen sulfatische und chloridische Bindungsformen. Demgegenüber sind die weniger flüchtigen Elemente Calcium, Magnesium, Silizium und Phosphor zurückgedrängt. Diese Zusammensetzung deutet auf die Entstehung der Filterasche aus überwiegend aus der Brennstoffasche ausgedampften Alkaliverbindungen hin, die in kälteren Teilen der Anlage wieder kondensieren bzw. desublimieren. Der Anteil von konvektiv ausgetragenen Feinstaub aus dem Aschebett dürfte für die Filterasche weniger bedeutsam sein.

Die Kesselasche besteht aus verschiedenen Anteilen, die entlang des Abgasweges nach Austritt aus dem Rost anfallen. Es sind sowohl rostascheähnliche Partikel, die als Feinstaub konvektiv mit dem Abgas ausgetragen werden, als auch filterascheähnliche Bestandteile enthalten. Die Zusammensetzung ändert sich mit der Entfernung vom Rost bzw. mit sinkender Abgastemperatur, s. **Abb. 6-17**. Entsprechend unterschiedlich fallen die Kesselaschen in Farbe und Konsistenz aus (s.o.). Dementsprechend ist die Kesselasche in ihrer durchschnittlichen Zusammensetzung zwischen Rost- und Filterasche einzuordnen. Es sind deutliche Merkmale der Filterasche enthalten.

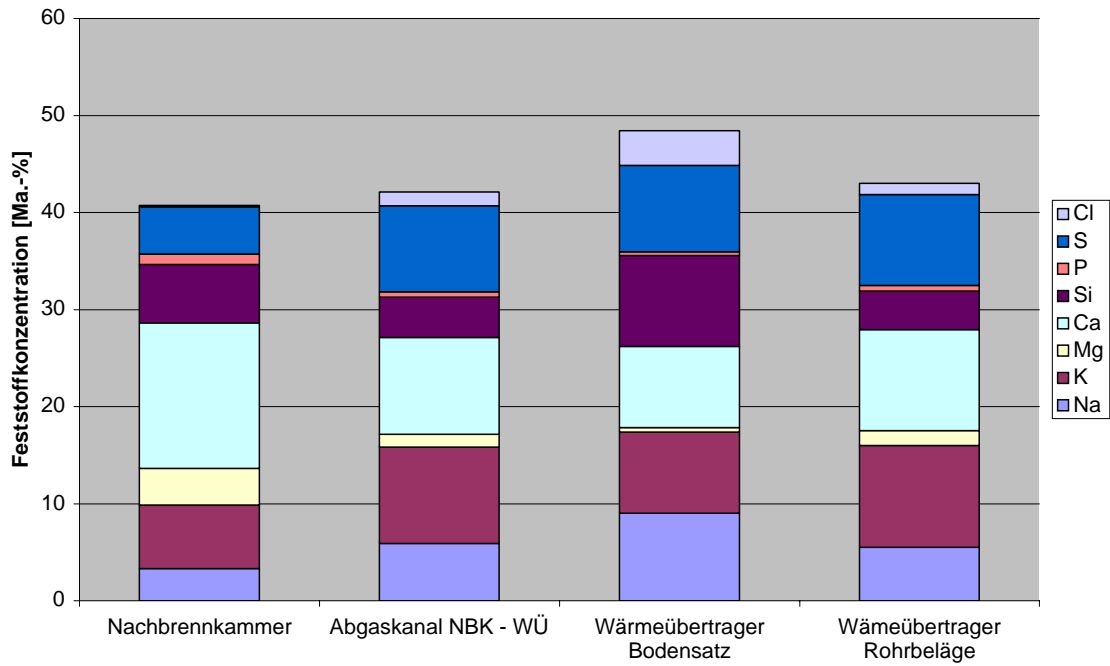


Abb. 6-17: Zusammensetzung verschiedener Anteile der Kesselasche

Für eine mögliche Verwertung der Reststoffe sind auch die Konzentrationen von Schadstoffen von Interesse. Die Schwermetallgehalte der eingesetzten Rübenschnitzel-Brennstoffe sind zwar insgesamt gering, jedoch kann durch den Verbrennungsprozess eine Konzentrierung einzelner Elemente in bestimmten Reststoffpfaden stattfinden. In **Abb. 6-18** sind für ausgewählte Schwermetalle (Blei, Cadmium, Zink, Chrom), die unter Hochtemperaturbedingungen flüchtig sein können, die Feststoffkonzentrationen für die verschiedenen Reststoffe als Durchschnittswerte aller verfügbaren Analysen aufgetragen.

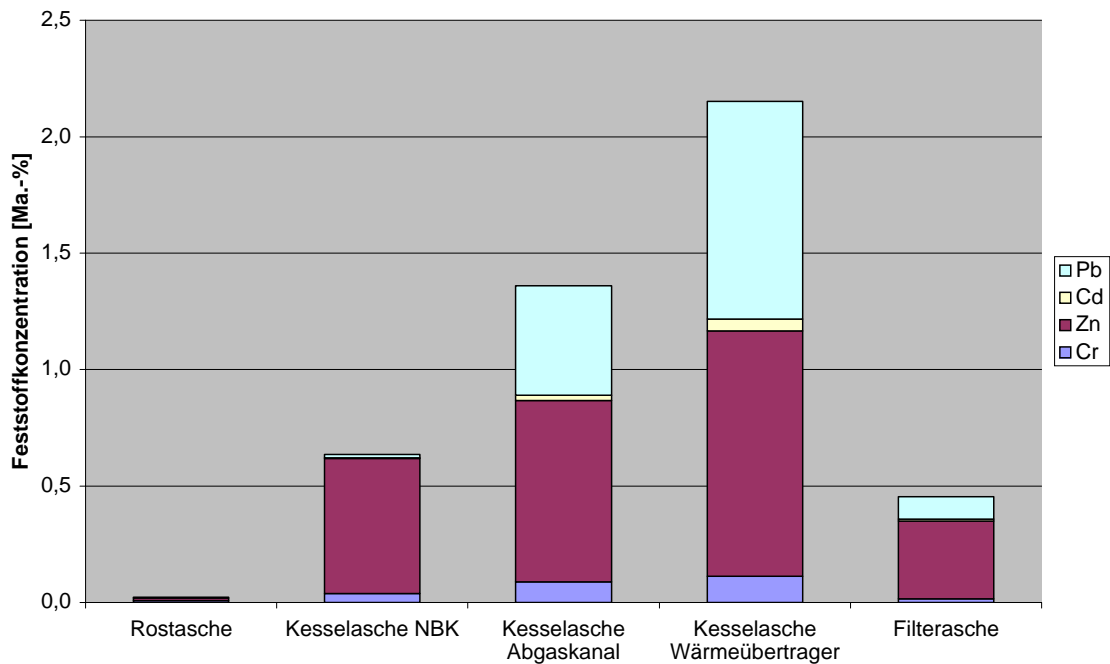


Abb. 6-18: Schwermetallkonzentrationen in den Reststoffen

Die Konzentrationen in der Rostasche und ebenfalls im nicht dargestellten Rostdurchfall sind sehr gering. Die Elemente Zink und Blei sind in der Filterasche deutlich angereichert. In der Kesselasche – hier getrennt nach Entnahmeort aufgetragen – steigen insbesondere die Konzentrationen von Blei und Zink in den Ablagerungen von der Nachbrennkammer bis zum Wärmeübertrager stark an und erreichen jeweils ca. 1 Ma.-%. Die Aufkonzentrierung solcher Schwermetalle in den Flugstäuben erfolgt über leichtflüchtige Salze (z.B. Chloride), die während der Verbrennung aus der Asche ausdampfen und sich an kälteren Kesselteilen (Kesselrohre) niederschlagen. Die Verwertbarkeit der Filter- und Kesselstäube ist daher meistens sehr eingeschränkt. Üblicherweise sind sie als Sonderabfall zu entsorgen. Oft sind sie auch mit organischen Spurenschadstoffen belastet, z.B. Dioxine/Furane, die aber nicht analysiert wurden.

Eine versuchsspezifische Auswertung der Reststoffanalysen ist nur eingeschränkt möglich, da einerseits die relativ geringfügigen Auswirkungen der verbrennungstechnischen Maßnahmen im „Grundrauschen“ der oben beschriebenen Hauptmechanismen der flüchtigen Verbindungen untergehen. Andererseits waren die mengen- und konzentrationsmäßig bedeutsamen Kesselaschen für einzelne Versuchseinstellungen nicht erfassbar. Deshalb beschränkt sich die weitere Bearbeitung auf eine kurze Darstellung des Brennstoffeinflusses auf die Rostaschezusammensetzung, **Abb. 6-19**.

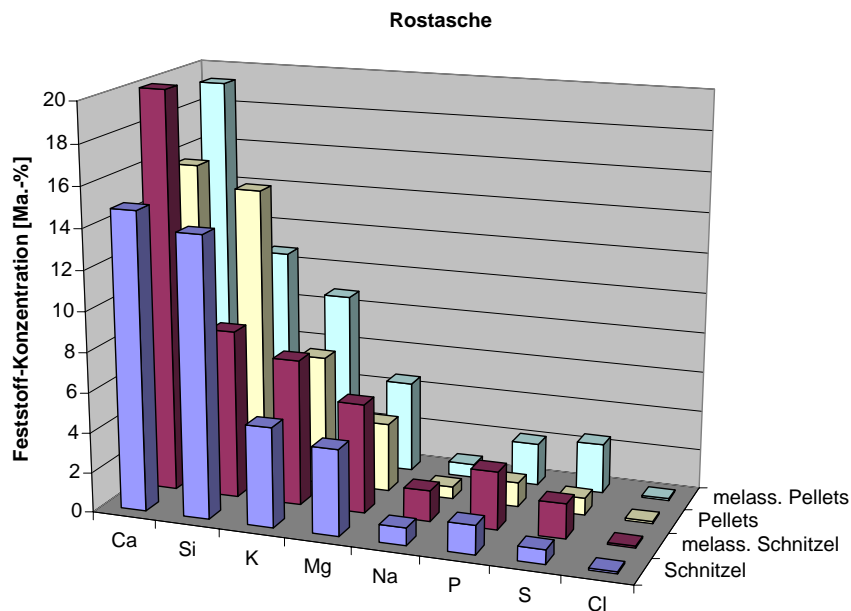


Abb. 6-19: Zusammensetzung der Rostasche für verschiedene Brennstoffe

Die Konzentrationen der Hauptbestandteile der Rostasche stellen sich im Wesentlichen qualitativ entsprechend den Brennstoffkonzentrationen ein. Damit wird die Rostasche der melassierten Brennstoffe alkali- und schwefelreicher. Der erhöhte Chloreintrag macht sich nicht bemerkbar, da Chlor nahezu vollständig in den Flugstaub überführt wird.

6.3.7 Beläge und Korrosion

Die Ausbildung von Belägen in der Versuchsanlage durch Flugstaubablagerungen war entlang des Abgasströmungsweges unterschiedlich ausgeprägt. Im Rost lagerten sich an den Wänden (**Abb. 6-14**) und auf horizontalen Flächen außerhalb des Rostbelages mehrere cm dicke Ascheschichten ab, die aber stets sehr locker aufgebaut waren. Schlackeschmelzfluss oder feste Anbackungen, die den Brennstoff- und Aschetransport auf dem Rost hätten stören können, wurden nicht beobachtet. Am Eintritt in die Nachbrennkammer, bei dem der Strömungsquerschnitt des Abgasrohres

zu einer Düse eingezogen ist, waren nach dem Einsatz melassierter Schnitzel glasige Ablagerungen entstanden. Diese führten zum Zuwachsen der Düse, wodurch ein erhebliches Strömungshindernis für das Abgas entstand (**Abb. 6-20 links**). Die Versuche mussten in dieser Versuchswoche frühzeitig abgebrochen werden, um die Stelle zu reinigen. Bei den Versuchen mit anderen Brennstoffen waren keine solchen festen Anwachsungen beobachtet worden. In der Nachbrennkammer selbst waren nur lose Ascheanhaftungen an den Wänden aufgetreten. Auf dem Boden der Nachbrennkammer und im sich anschließenden Abgaskanal zum Wärmeübertrager sind aufgrund der hier niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten große Mengen von Asche abgelagert worden, **Abb. 6-20 mitte**. Nach zweiwöchigem Versuchsbetrieb mit Schnitzeln waren die Rohrquerschnitte stellenweise ca. zur Hälfte geschlossen. Beim Reinigen des Abgaskanals fiel auf, dass die Beläge oberflächlich verfestigt waren. Dies hatte wahrscheinlich sekundäre Ursachen, z.B. durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit nach dem Abkühlen der Anlage.



Abb. 6-20: Ablagerungen in Anlagenteilen (links: Düse vor Nachbrennkammer, Mitte: Abgaskanal hinter Nachbrennkammer, rechts: Rohre im Wärmeübertrager)

Im Wärmeübertrager lagerten sich nur noch weiße Feinstäube ab, die sich überwiegend am Boden sammelten, **Abb. 6-15**. Ein Belagsaufbau an den Wärmetauscherrohren, wie er z.B. in der Müllverbrennung üblich ist, wurde nicht beobachtet. Es bildete sich lediglich ein dünner Überzug auf den Unterseiten und ca. 1 cm dicke Sedimente auf den Oberseiten der Rohre, alles aus lockerem Material (**Abb. 6-20 rechts**). Da sich keine Beläge in Anströmrichtung der Rohre bildeten, wurde auf Untersuchungen zum Belagsaufbau mit dem Hochtemperatur-Endoskop verzichtet.

Zur Beurteilung von Korrosionseinflüssen in der Versuchsanlage wurden die Rohre im Wärmeübertrager regelmäßig am Ende einer Versuchswoche überprüft. Hier kommt das Abgas erstmalig mit ungeschützten metallischen Werkstoffen in Berührung. Bis auf wenige abgefallene Rostplättchen auf dem Boden des Wärmeübertragers, die aber auch von früheren Versuchskampagnen mit Hausmüll verursacht gewesen sein können, sind keine Spuren von Korrosion gesehen worden. Exemplarisch durchgeführte Wanddickenmessungen ergaben keine Änderung der Rohrwandstärke im Verlauf der Versuchskampagne. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Teil der Versuchsanlage die Korrosion ohne Bedeutung ist.

Ein Versuch mit einem luftgekühlten Testrohr (Materialtemperatur 500 bis 600 °C), das in die Nachbrennkammer eingeführt wurde, ergab auch keine Hinweise auf einen verstärkten Korrosionsangriff. Obwohl unlegierter Baustahl verwendet wurde, war die Oberfläche unter dem Belag aus Flugstaub nur leicht angerostet. Größere Abzehrungen sind nur an Thermoelementen im Feuerraum des Rostes (auch mit lokal reduzierender Atmosphäre) und im Abgasrohr zwischen Rost und Nachbrennkammer aufgetreten. Diese sind aber auf das sehr hohe Abgastemperaturniveau von über 1000 °C bei einem ungekühlten metallischen Inconel-Schutzrohr der Thermo-

mente zurückzuführen. Dass es bei solch hohen Materialtemperaturen zu Verzunderungen kommt, ist durchaus nicht ungewöhnlich.

Die Brennstoffzusammensetzung der Rübenschnitzel nach Kap. 4 weist für Biomassen mittlere Chlorgehalte von ca. 0,05 Ma.-% und relativ hohe Schwefelgehalte von ca. 0,2 Ma.-% aus. Das Verhältnis von Schwefel zu Chlor im Brennstoff liegt bei 4 oder darüber. Dies lässt zunächst auf eine eher geringe Korrosionsgefahr schließen. Bei der Müllverbrennung z.B. gelten S/Cl-Verhältnisse von kleiner 2 als korrosionsgefährlich und solche von über 4 als unkritisch [Lit. 6-7].

Die Korrosion durch aggressive Gase und Stäube kann für die in Kap. 6.3.4 und 6.3.5 beschriebene Zusammensetzung der Abgase und Flugstäube der Rübenschnitzel-Brennstoffe als weniger wahrscheinlich eingestuft werden. Saure Gaskomponenten wie SO_2 und das besonders aggressive HCl sind entweder nur in geringen Mengen oder überhaupt nicht vorhanden. Der Anteil der chloridischen Salze in den Flugstäuben ist gering im Vergleich zu den sulfatischen Salzen. Erfahrungsgemäß werden dadurch die Korrosionseinwirkungen erheblich gemindert. Korrosionskritische Zustände können aber bei hohen Rohrwandtemperaturen im Kessel auftreten, wenn es dadurch zum partiellen Schmelzen der chloridischen oder sulfatischen Salze kommt. Die Sulfate schmelzen dabei erst bei relativ hohen Temperaturen (z.B. $> 550 \text{ }^\circ\text{C}$), Chloride schon eher, insbesondere bei Ausbildung von Eutektika aus Alkali- und Schwermetallchloriden (bereits ab ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich). Eutektische Chloridschmelzen sind aber erst bei Chloridgehalten über 8-10 Ma.-% im Belag korrosionsrelevant, die in den hier vorliegenden Kesselaschen nicht erreicht wurden.

Die Rohrwandtemperatur der Kesselrohre hängt direkt mit den gefahrenen Dampfparametern des Kessels zusammen. Diese liegen bei älteren Kesseln in Zuckerfabriken in der Größenordnung (40 bar / $400 \text{ }^\circ\text{C}$) und bei neueren Kesseln bis (100 bar / $525 \text{ }^\circ\text{C}$). Die älteren Kessel sind also von den Dampfparametern vergleichbar mit denen in Müllverbrennungsanlagen, die neueren liegen immer noch unter denen von Kraftwerkskesseln. Für die älteren Kessel sollte daher eine geringe Korrosionsgefahr durch Salzschmelzen ausgehen, für die neueren kann man dies nicht völlig ausschließen. Hier sind noch weitere Untersuchungen in entsprechenden Großanlagen nötig, um sichere Aussagen tätigen zu können.

6.4 Zusammenfassung der Vorschubrost-Versuche

Die Versuche in einem Vorschubrost stellten den Hauptteil der experimentellen Untersuchungen dar. Bei einer üblichen thermischen Leistung der Technikumsanlage von ca. 250 kW wurden 4 Versuchswochen mit insgesamt 26 Versuchseinstellungen gefahren. Die Parametervariationen umfassten insbesondere die Art (melassierte und nicht melassierte Schnitzel, Pellets) und den Wassergehalt (11% bis 25%) der Rübenschnitzel, die Verteilung der Primärluft über der Rostlänge, die Luftstufung zwischen Primär- und Sekundärluft sowie die Vorschubgeschwindigkeit des Rostes. Zwischen den einzelnen Versuchswochen waren mehrfach lange Unterbrechungen für den Bau technischer Verbesserungen (Sekundärluft oberhalb des Brennbettes) und für die Reparatur der Versuchsanlage (Feuerfestauskleidung, Verstopfung von Rohrquerschnitten) erforderlich. Die zusammengefassten Ergebnisse dieser Versuche lauten:

- Der Ausbrand aller Reststoffe (Rostasche, Rostdurchfall, Filter- und Kesselasche) war sehr gut.
- Ohne Sekundärluft oberhalb des Brennbettes kam es zu sehr hohen CO-Emissionen von über 600 mg/Nm^3 (tr., 11% O_2), mit Sekundärluft sanken die Werte auf unter 100 mg und meistens unter 50 mg/Nm^3 .
- Die NO-Minderungsmöglichkeiten durch Primärmaßnahmen waren bei der durchgeführten einstufigen Nachverbrennung erwartungsgemäß gering. Die gemessenen NO_x -Werte lagen zwischen 400 und 600 mg/Nm^3 (als NO_2 , bezogen auf 11% O_2).

- Die abgezogene Rostasche war bei Einsatz schnitzelförmiger Einsatzstoffe feinkörnig, beim Einsatz von Pellets waren auch lockere Agglomerate und zeitweise Schlackeplättchen zu beobachten. In keinem Fall kam es zu einem für den Rostbetrieb gefährlichen Schlackeschmelzfluss, auch nicht beim Einsatz von melassierten Brennstoffen.
- Der Flugstaubaustrag (und damit auch der Anfall von Filterasche) war besonders beim Einsatz von melassierter Ware (Schnitzel oder Pellets) erheblich. Während bei nicht melassierten Stoffen nur ca. 20% der Brennstoffasche mit dem Abgas ausgetragen wurde (entsprechend ca. 300 mg/Nm³) stieg der Wert bei melassierten Stoffen auf das vier- bis fünffache.
- Der Flugstaub besteht überwiegend aus Alkalien (K, Na) und Schwefel. Die Alkalisulfate sind relativ leicht flüchtig und verdampfen bei hohen Betttemperaturen. Diese Dämpfe desublimieren beim Abkühlen des Abgases im Kessel und schlagen sich als sehr dichter und feinkörniger Belag auf den Wärmetauscherflächen nieder.
- Eine ungewöhnliche Korrosion der Kesselrohre wurde nicht beobachtet. Ein Testrohr, welches bei bewusst hohen Temperaturen dem Abgas ausgesetzt wurde, zeigte nach einer Woche keine dramatischen Abzehrungen unter dem sich gebildeten Belag. Aufgrund der Zusammensetzung des Brennstoffes, der Abgase und Flugstäube wird die Korrosionsgefahr als relativ gering eingestuft. Es sind jedoch weitere Untersuchungen bei den spezifischen Randbedingungen in einer realen Großanlage nötig, um alle Korrosionsmechanismen ausschließen zu können.
- Die Rosttechnologie ist grundsätzlich für die Verbrennung der Rübenschnitzel und insbesondere von pelletierter Ware geeignet. Melassierte Brennstoffe sollten zur Vermeidung zu hoher Flugstaubausträge nicht eingesetzt werden. Die Verschmutzungsprobleme durch Flugstaub lassen sich mit angepassten Kesselreinigungseinrichtungen lösen. Eine Entstaubungsanlage ist vorzusehen, ebenso Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Reduktion oder eine geeignete, mehrstufige Nachverbrennung als Primärmaßnahme. In jedem Fall ist ein leistungsfähiges Nachverbrennungssystem mit anpassbarer Sekundärluft und möglichst auch mit Abgasrezirkulation erforderlich.

7 Verbrennungsversuche in der Wirbelschicht

In den folgenden Abschnitten werden die Versuche an der Wirbelschichtversuchsanlage dargestellt.

7.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Rübenschnitzel sind nach ihrer physikalischen Beschaffenheit gut für den Einsatz in **Wirbelschichtapparaten** geeignet. Die zwecks Aufschluss für die Extraktion erfolgte Zerkleinerung auf ein enges Partikelgrößenspektrum und die Trocknung schaffen hervorragende Voraussetzungen für diesen Einsatzzweck, ohne dass ein wesentlicher Zusatzaufwand betrieben werden müsste – im Gegensatz zu üblichen Aufbereitungsmaßnahmen bei anderen Brennstoffen für den Wirbelschichteinsatz. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen in einer Technikums-Wirbelschichtanlage (thermische Leistung ca. 50 kW; s. **Abb. 7-1**) durchgeführt, wobei die Ergebnisse insbesondere bei geplanten wesentlichen Ersatz- oder Neuinvestitionen im Kesselhaus einer Zuckerfabrik von großem Interesse sein könnten. Eine kurzfristige Umsetzung in die Praxis ist nicht möglich, da in Zuckerfabriken bisher keine Wirbelschichttechnologie zur Verbrennung eingesetzt wird.

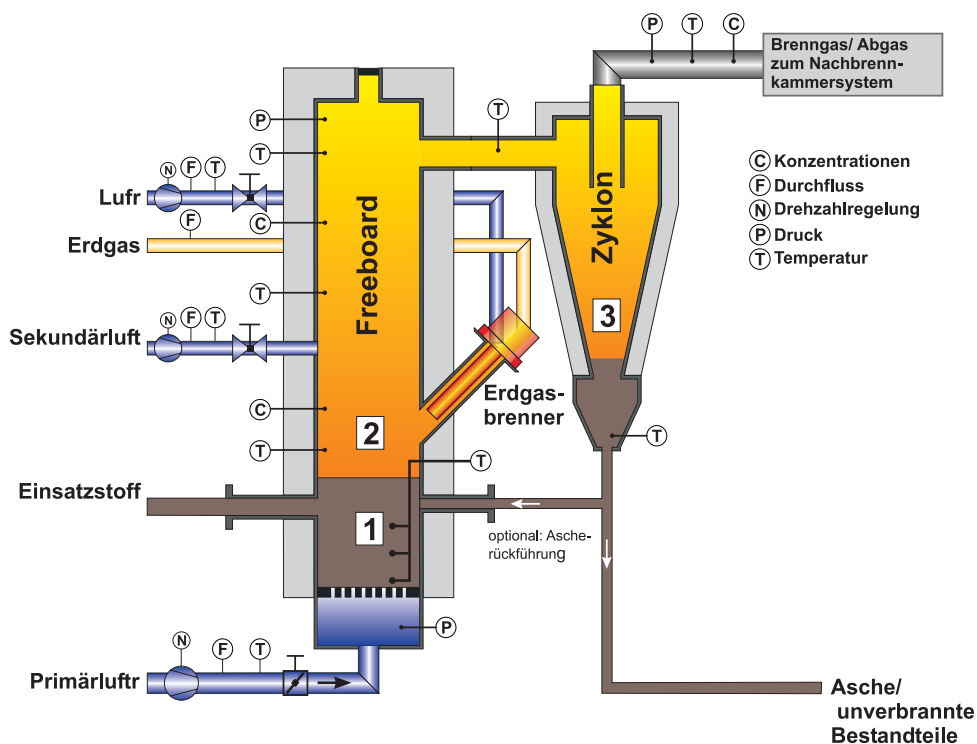


Abb. 7-1: Schema der Technikums-Wirbelschichtanlage

Die Wirbelschichtfeuerung (Abb. 7-1) setzt sich aus den Hauptkomponenten

- Wirbelschicht, bestehend aus
 - Wirbelbett (1 in Abb. 7-1),
 - Free-Board (2 in Abb. 7-1) und
 - Heißgaszyklon (3 in Abb. 7-1),
- zusammen.

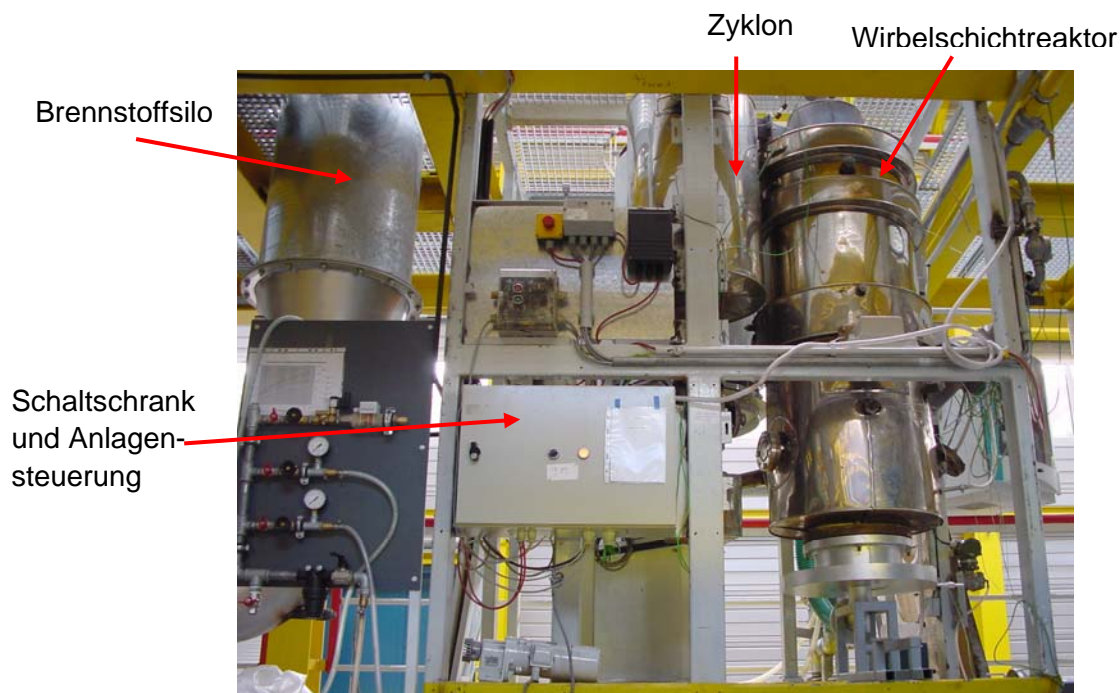


Abb. 7-2: Darstellung der Versuchsanlage Wirbelschicht

Der auf eine maximale Korngröße von etwa 5 mm zerkleinerte Einsatzstoff wird von einem Beschickbunker über eine drehzahlgesteuerte Schnecke oberhalb des Anströmbodens der Wirbelschicht zugegeben. Es kann ein maximaler Massenstrom von etwa 20 bis 30 kg/h eingestellt werden. Die maximale Wirbelbetthöhe bei stationärer Betriebsweise beträgt ca. 300 mm.

Bevor der Einsatzstoff zugegeben werden kann, wird die Wirbelschicht auf etwa 800 °C aufgeheizt. Zur Aufheizung der Wirbelschichtanlage befindet sich in gleicher Höhe mit dem Stutzen der Einsatzstoffzuführung ein regelbarer Erdgasbrenner. In Abhängigkeit der gewählten Parameter Lastverhältnis und Primärluftmenge kann, u.a. zur Optimierung des Ausbrandes, Sekundärluft über vier radial angebrachte Stutzen oberhalb des Wirbelbettes zugeführt werden. Das in der Wirbelschicht erzeugte Gas gelangt zur Entstaubung und zur Abtrennung der Asche bzw. unverbrannter Bestandteile in einen nachgeschalteten Heißgaszyklon. Die abgeschiedenen Stoffe werden über eine Zellradschleuse in einen Bunker geführt (stationäre Fahrweise).

Bei einer unterstöchiometrischen Betriebsweise (Vergasung) der Wirbelschichtanlage kann das erzeugte Brenngas entweder durch die Sekundärluft der Wirbelschicht oder in dem nachgeschalteten Brennkammersystem nachverbrannt werden. Dabei ist der Betrieb eines Erdgasbrenners zur Erhaltung des Temperaturniveaus notwendig.

Bei einer insgesamt überstöchiometrischen Betriebsweise (Verbrennung) in der Wirbelschichtanlage werden die Abgase zur Erhöhung des Ausbrandes (große Verweilzeit bei hohen Temperaturen) durch das Brennkammersystem geleitet. Anschließend gelangen die Abgase über eine Abgasreinigung in die Atmosphäre.

Einen Überblick über die während des Versuchsbetriebes erfassten Messgrößen gibt das Anlagenschema in Abb. 7-1. Die für den Betrieb und die Bilanzierung der Anlage wichtigen Messgrößen werden kontinuierlich erfasst und zur Weiterverarbeitung mit Hilfe eines Rechnersystems gespeichert.

Zu diesen Größen zählen:

- Gaszusammensetzung (O_2 , CO , CO_2 , NO , SO_2 , H_2 und CH_4),
- Massenströme Reaktionsgas,
- Druck- und Temperaturverteilung über dem Reaktionsweg.

7.2 Versuchsdurchführung

In der Wirbelschichtfeuerung wurden insbesondere Parameterstudien gemäß **Tabelle 7-3** zur geeigneten

- Luftstufung,
- Luftzahl und
- Verbrennungstemperatur

bei Einsatz von getrockneten Zuckerrübenpressschnitzeln mit unterschiedlichem Melasseanteil durchgeführt. Eine wichtige Voraussetzung für einen kontinuierlichen Betrieb war dabei die Vermeidung von Agglomerationen im Wirbelbett durch erweichte Aschepartikel.

Parametervariationen/ Einsatzstoffe	R benschnitzel	mit 18 Ma.-% melassierte R benschnitzel
Leistung [kW]	40 bis 80; im Mittel 50	50 bis 66, im Mittel 60
Luftzahl primär (Wirbelgas) [-]	0,46 bis 1,39	0,67 bis 1,31
Luftzahl gesamt (mit Freeboard) [-]	0,46 bis 1,84	1,13 bis 1,81
Verhältnis Primär- zu Sekundärluft [%]	zwischen 50 und 100	zwischen 43 und 71
Bettmaterial	Quarzsand	
Kornung [mm]	im Durchschnitt 1,4	
Abgasrezirkulation	nicht durchgeführt	
Wassergehalt im Einsatzstoff [Ma.-%]	11, 15, 20, 25, 30, 40	11, 12, 30

Tabelle 7-3: Parametervariationen bei den Versuchen in der Wirbelschichtanlage

Es wurden 32 Versuche (siehe **Anhang Tabelle A 7-1**) durchgeführt.

Abweichend von den im Antrag genannten Variationen wurde als Bettmaterial nur Quarzsand verwendet. Der Einsatz von Kalkstein als Additiv zur Einbindung von SO₂ war aufgrund der geringen SO₂-Konzentrationen nicht notwendig. Versuche mit Abgasrezirkulation wurden nicht durchgeführt, da eine Kühlung des Bettes nicht erforderlich wurde. Dafür wurde der Wassergehalt im Einsatzstoff von 11 bis 40 Ma.-% variiert. Zusätzlich wurden für die Trockenschnitzel in der Wirbelschicht Luftzahlen kleiner 1 ohne Sekundärluftzugabe eingestellt.

Kriterien für die Bewertung der Versuche sind:

- Agglomerationserscheinungen / Zusammenbruch des Wirbelbettes,
- Schadstoffemissionen, hier insbesondere NO_x und CO und die
- Zusammensetzung der Zyklonasche.

Beprobt wurden:

- Kontinuierlich das Rohgas nach der Wirbelschicht und das Reingas nach der Brennkammer
- Diskontinuierlich in Form von Sammelproben die Bett-, Zyklon- und Gewebefilteraschen sowie die Asche aus dem Wärmetauscher

7.3 Versuchsauswertung

Für die Auswertung der Versuche wird folgende Einordnung nach den variierten Versuchsparametern vorgenommen:

- Brennstoffarten (Schnitzel und melassierte Schnitzel),
- Wassergehalt im Brennstoff und
- Vergasung/ Verbrennung.

Für jeden Versuch wird ein Auswertzeitraum definiert, in dem die wesentlichen Betriebsparameter (wie z.B. Sauerstoffgehalt und Leistung) nur geringfügig schwanken. Beispielhaft sind in **Abb. 7-4** und **7-5** die Versuchs- und Auswertzeiträume für einen ausgewählten Versuch mit den Rohgaskonzentrationen, der Luftversorgung und wesentlicher Temperaturen in der Wirbelschicht dargestellt. Kurzzeitig instationäre Versuchszeiträume, die z.B. aufgrund einer unvermeidbaren schwankenden Brennstoffzufuhr entstanden, werden für die Auswertung aus dem Datensatz entfernt.

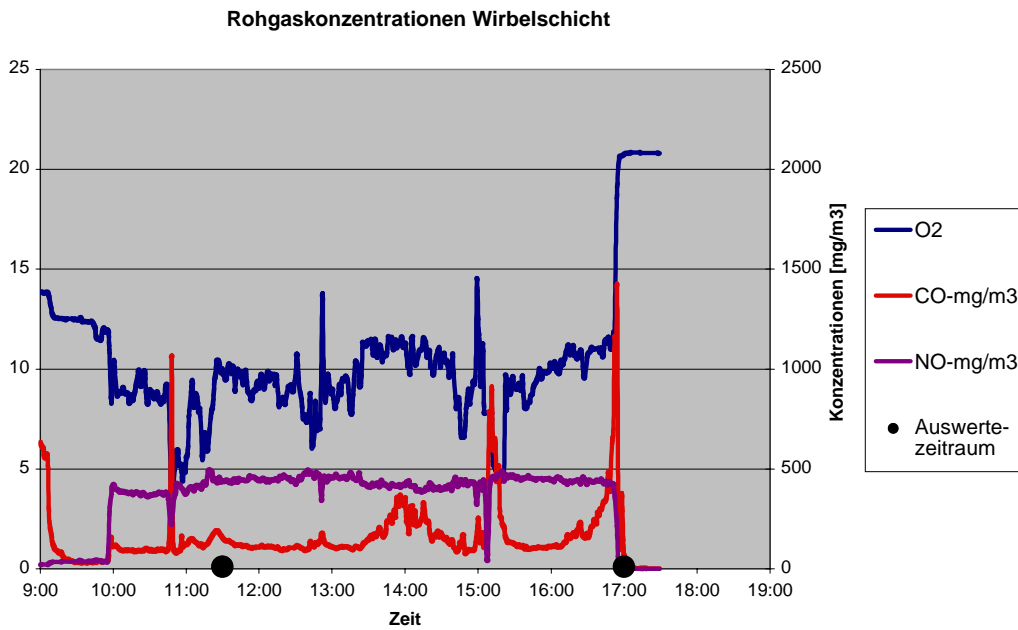


Abb. 7-4: Rohgaskonzentrationen im Versuch W -V2

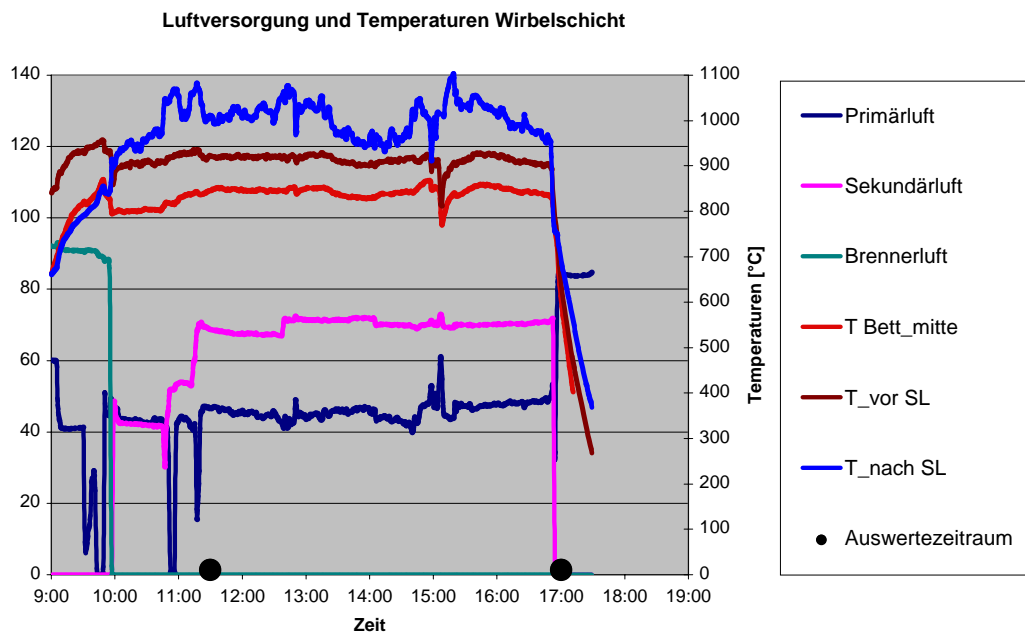


Abb. 7-5: Luftversorgung und Temperaturen im Versuch W - V2

Für diesen Zeitraum werden Massen- und Energiebilanzen aufgestellt.

Zur Bewertung der Schadstoffemissionen von Stickstoff wird der Stickstoffumwandlungsgrad definiert zu:

$$U_N = \frac{\psi_{NO} \left[\frac{mg}{m^3} \right]}{\rho_{Gas,tr}} \cdot \frac{\dot{m}_{Gas,tr}}{\dot{m}_{ES,tr}} \cdot \frac{\tilde{M}_N}{\tilde{M}_{NO}} \cdot \frac{1}{\xi_{N,ES,tr}} \cdot \frac{1}{1000000} \left[\frac{kg N}{kg N, ES, tr} \right] \tag{7-1}$$

Aus der Elementaranalyse des Einsatzstoffes und dem Einsatzstoffmassenstrom wird der Aschemassenstrom gemäß Gleichung 7-3 berechnet, da die im Zyklon abgeschiedenen Mengen nicht regelmäßig entleert und die mit dem Abgas den Reaktor verlassenden Aschemengen schwer zu erfassen sind.

$$\dot{m}_{Asche,WS}^{\dot{X}} = \xi_{Asche,ES} \cdot \dot{m}_{ES,WS}^{\dot{X}} \quad (7-3)$$

Aus der Stoff- und Massenbilanz lassen sich mögliche Falschluffteile berechnen. Hier sei vorab erwähnt, dass in der Anlage aufgrund von Hochtemperaturkorrosion im Free-Board und Zyklon im letzten Drittel der Versuche z.T. erhebliche Falschluffmengen eingesaugt wurden. Eine geringe Menge wird über die Beschickung eingesaugt, weitere geringe Mengen gelangen gezielt als Spül-luft des Schauglases und des Brennerstutzens in die Wirbelschicht. In dem hier betrachteten Versuch V2 liegt die Falschluffmenge für die Wirbelschicht bei 4 kg/h. Das entspricht in etwa den Spül-luftmengen für den Brenner und das Schauglas.

Die Falschluffmenge wird aus einer Sauerstoffbilanz und den zugeführten Luftmassenströmen aus folgender Gleichung ermittelt:

$$\dot{m}_{FL,WS}^{\dot{X}} = \lambda_{ges,WS} \cdot l_{min,ES} \cdot \dot{m}_{ES,WS}^{\dot{X}} - \dot{m}_{PL,WS}^{\dot{X}} - \dot{m}_{SL,WS}^{\dot{X}} \quad (7-4)$$

Die entsprechende Luftzahl wird aus der nach dem Zyklon ermittelten Gaszusammensetzung nach folgender Formel ermittelt:

$$\lambda_{ges,WS} = \frac{1}{\left(1 + \frac{0,79}{(\psi_{N_2} \cdot 0,21)\right)} \cdot (0,5 \cdot \psi_{CO} + 0,5 \cdot \psi_{H_2} + 2 \cdot \psi_{CH_4} - \psi_{O_2})} \quad (7-5)$$

Der Stickstoffgehalt des Abgases berechnet sich aus 1 minus der Summe der gemessenen Komponenten.

Aus der Energiebilanz um die Wirbelschicht und den Zyklon wurde bei einer Gesamtbrennstoffleistung von ca. 52 kW ein Wärmeverlust von etwa 22 kW ermittelt.

Zur Kontrolle der nach dem Brennkammersystem gemessenen Feuchte wird eine Verbrennungsrechnung durchgeführt, wobei die Feuchte aus dem im Brennkammerkopf betriebenen Erdgasbrenner berücksichtigt wird. Auf die einzelnen Formeln der Verbrennungsrechnung wird hier im Detail nicht weiter eingegangen.

Mit Hilfe umfangreicher RFA-Untersuchungen der einzelnen Aschefraktionen

- Zyklonasche,
- Bettasche,
- Asche aus dem Wärmetauscher und den Rohrleitungen und
- der Gewebefilterasche

wurden für ausgewählte Elemente die entsprechenden Bilanzen aufgestellt.

Um den Einfluss des als Bettmaterial genutzten Quarzsandes mit einem entsprechend hohen Siliziumanteil und aufgrund von Korrosion steigenden Eisenanteils in der Bett- und Zyklonasche zu eliminieren, werden die Bilanzen silizium- und eisenfrei dargestellt.

7.5 Darstellung der Ergebnisse

In dem folgenden Abschnitt 7.5.1 wird zunächst auf die Schadstoffemissionen von NO_x und CO eingegangen, bevor in Abschnitt 7.5.2 die Temperaturverteilung im Wirbelbett und im Freeboard beschrieben wird. In Abschnitt 7.5.3 wird darüber hinaus auf die Auswertung der RFA- und Glühverlustanalysen eingegangen. Abgeschlossen wird dieser Abschnitt durch Bemerkungen zum Förderverhalten (7.5.4) der Zuckerrübenschnitzeln im Beschickungssystem der Wirbelschicht.

7.5.1 Schadstoffemissionen

Bei der thermischen Nutzung von Biomassen können z.T. erhebliche Mengen an NO_x durch Brennstoffstickstoff entstehen. Bei den hier erzielten Temperaturen von im Mittel 1000 °C ist die Bildung von thermischem NO zu vernachlässigen. Bei der Verbrennung von unbehandelten Naturhölzern mit einem Stickstoffgehalt von ca. 0,1 bis 0,2 Ma.-% bei 15 % Feuchte liegen die Emissionswerte je nach Feuerungsart i.d.R. unterhalb der gesetzlichen Grenzen der TA Luft (300 mg/m^3 , bei 11 Vol.-% O_2 , trocken), ohne dass sekundäre Minderungsmaßnahmen notwendig sind. Bei den Zuckerrübenschnitzeln liegt der Brennstoffstickstoff bei ähnlicher Feuchte zwischen 1,2 und 1,7 Ma.-%. Hier sind entsprechend höhere Emissionen zu erwarten. Die Stickstoffumwandlungsraten (U_N gemäß Gleichung 7-1) liegen bei den melassierten Schnitzeln mit maximal 15 % etwas höher als bei den nicht melassierten Schnitzeln mit maximal 12 %. Für die Reduktion von im Wirbelbett bereits gebildetem NO mit NH_2 -Radikalen zu N_2 und H_2O sind Reaktionszeiten von ca. 0,5 bis 1 Sekunde erforderlich. Diese Reaktionszeiten konnten i.d.R. zwischen Wirbelbett und der Sekundärluftzugabe im Freeboard eingehalten werden.

Kohlenmonoxid entsteht durch einen unvollständigen Umsatz und lässt sich durch primäre Maßnahmen mindern. Der Grenzwert der TA Luft liegt bei 150 mg/m^3 , bei 11 Vol.-% O_2 , trocken.

Bei den Versuchen konnten keine Schwefeldioxidemissionen gemessen werden. Aus der Verbrennungsrechnung, d.h. bei vollständigem Umsatz von Brennstoffschwefel zu SO_2 , wurden SO_2 -Konzentrationen je nach Melasseanteil der Schnitzeln bis 540 mg/m^3 bei 11 Vol.-% O_2 trocken berechnet (alle berechneten Werte sind in der **Tabelle A 7-1** im Anhang zu finden). Das legt die Vermutung nahe, dass der Schwefel überwiegend in Form von Sulfaten und Sulfiden in der Asche bzw. im Flugstaub gebunden ist.

Ähnliches gilt für Chlorwasserstoff: Hier wurden bei den Versuchen am Vorschubrost Messungen durchgeführt, die keine oder nur sehr geringe Konzentrationen ergaben. Auch hier wird angenommen, dass das Chlor überwiegend als Chlorid in der Asche bzw. im Flugstaub gebunden ist.

Die Versuche werden zunächst in Vergasungs- und Verbrennungsversuche sowie nach eingesetztem Brennstoff in Versuche mit trockenen und feuchten, nicht melassierten und melassierten Schnitzeln kategorisiert.

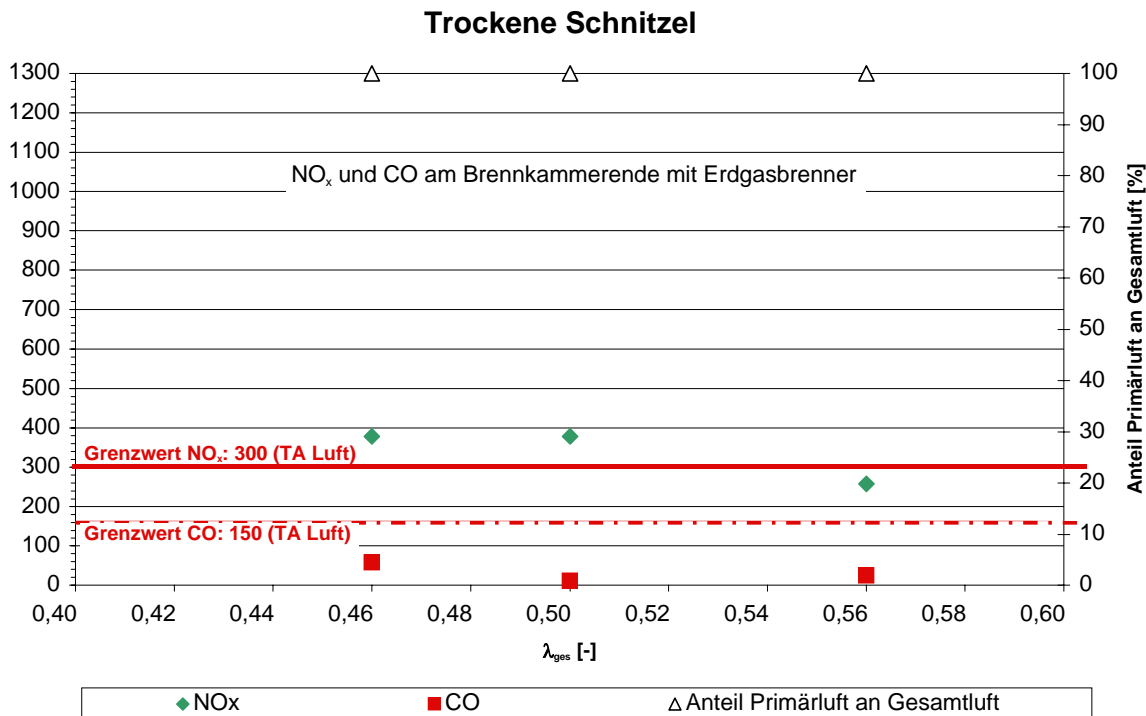


Abb. 7-7: NO_x- und CO- Konzentration sowie Primärluftverhältnis bei der energetischen Nutzung von trockenen Schnitzeln bei Gesamtluftzahlen $\lambda_{ges} < 1$

In **Abb. 7-7** sind für trockene Schnitzel (11 Ma.-% Wasser) die Schadstoffkonzentrationen NO_x (NO umgerechnet auf NO₂) und CO über der Gesamtluftzahl der Wirbelschicht für $\lambda_{ges} < 1$ aufgetragen. Über den Anteil der Primärluft an der Gesamtluftmenge kann die Luftverteilung in der Wirbelschicht ermittelt werden. Die genauen Versuchsparameter können dazu im Anhang aus **Tabelle A 7-1** entnommen werden.

Für NO_x gilt z.B. nach der TA Luft für Anlagen nach Spalte 1.2 ein Grenzwert von 300 mg/m³, für CO 150 mg/m³, bezogen jeweils auf 11 Vol.-% Sauerstoff.

In drei Versuchen wurde in der Wirbelschicht mit Luftzahlen von 0,46 bis 0,56 ein Vergasungsgas erzeugt, das im nachgeschalteten Brennkammersystem mit einer Erdgasfeuerung einstufig nachverbrannt wurde. Die Erdgasfeuerung ist aufgrund des niedrigen Enthalpiestroms aus der Wirbelschicht zur Bereitstellung der Zündenergie notwendig. Mit dieser einstufigen Nachverbrennung der Vergasungsgase aus der Wirbelschicht kann der Grenzwert nur bei einem λ_{ges} von 0,56 für die Wirbelschicht eingehalten werden. Wie aus eigenen Untersuchungen mit Altholz bekannt ist, werden bei zu starker Vergasung höhere NO- Emissionen gemessen [Lit. 7-1].

Der CO-Grenzwert wird hingegen bei allen drei Einstellungen eingehalten.

In **Abb. 7-8** sind für trockene Schnitzel (11 Ma.-% Wasser) die Schadstoffkonzentrationen NO_x (NO umgerechnet auf NO₂) und CO über der Gesamtluftzahl für $\lambda_{ges} > 1$ aufgetragen. Für die NO_x-Werte wurde eine lineare Trendlinie durch die Messpunkte gelegt. Im Gegensatz zu den Versuchen zur Vergasung in der Wirbelschicht und Nachverbrennung der Vergasungsgase in der Brennkammer ist hier tendenziell zu erkennen, dass mit Zunahme der Gesamtluftzahl in der Wirbelschicht sich die NO_x-Konzentrationen durch ein größeres Sauerstoffangebot entsprechend erhöhen. Bezüglich der Reaktionszeiten zwischen Wirbelbett und Sekundärluftzugabestelle kann für diejenigen Versuche, für die eine Verweilzeit $< 0,5$ s berechnet wurden, festgestellt werden, dass hier tendenziell höhere NO_x-Konzentrationen auftreten (Versuche W - V7, W - V8 Tabelle A 7-1).

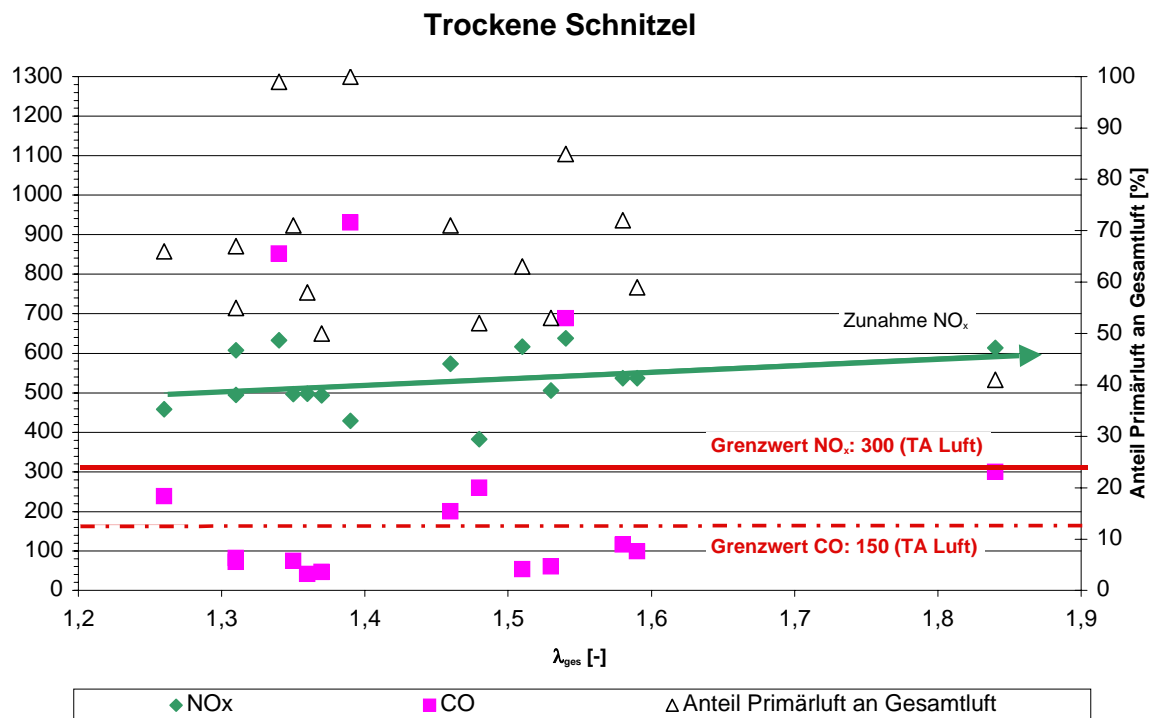


Abb. 7-8: NO_x - und CO -Konzentration sowie Primärluftverhältnis bei der energetischen Nutzung von trockenen Schnitzeln bei Gesamtluftzahlen $\lambda_{ges} > 1$

Alle ermittelten Werte liegen oberhalb des Grenzwertes, weshalb diese Prozessführung ohne Sekundärmaßnahmen nicht zu empfehlen wäre. Diese Aussage ist nicht allgemeingültig, sondern bezieht sich auf die hier verwendete Laborwirbelschichtanlage, worin das Freeboard für eine mehrstufige Luftzugabe nicht ausreichend dimensioniert ist.

Die CO -Werte streuen sehr stark um den Grenzwert, so dass hier keine eindeutigen Tendenzen zuzuordnen sind.

Für feuchte Schnitzel (**Abb. 7-9**) werden die zuvor genannten Schlussfolgerungen im Wesentlichen bestätigt:

Beispielsweise werden für ein Primärluftverhältnis von 58 % ein NO_x -Wert von 550 mg/m^3 und ein CO -Wert von 107 mg/m^3 ermittelt (A). Wird der Primärluftanteil auf 85 % erhöht (B), steigt der CO -Wert auf 930 mg/m^3 an, während der NO_x -Wert auf etwa 450 mg/m^3 sinkt. Auffällig ist hier allerdings, dass die hohen CO -Werte nicht nur an das Primärluftverhältnis gekoppelt sind, sondern auch an den Wassergehalt. Das lässt den Schluss zu, dass sich durch die Abkühlung aufgrund der Verdampfung des Wassers die Abbaukinetik für das CO zu CO_2 entsprechend verlangsamt.

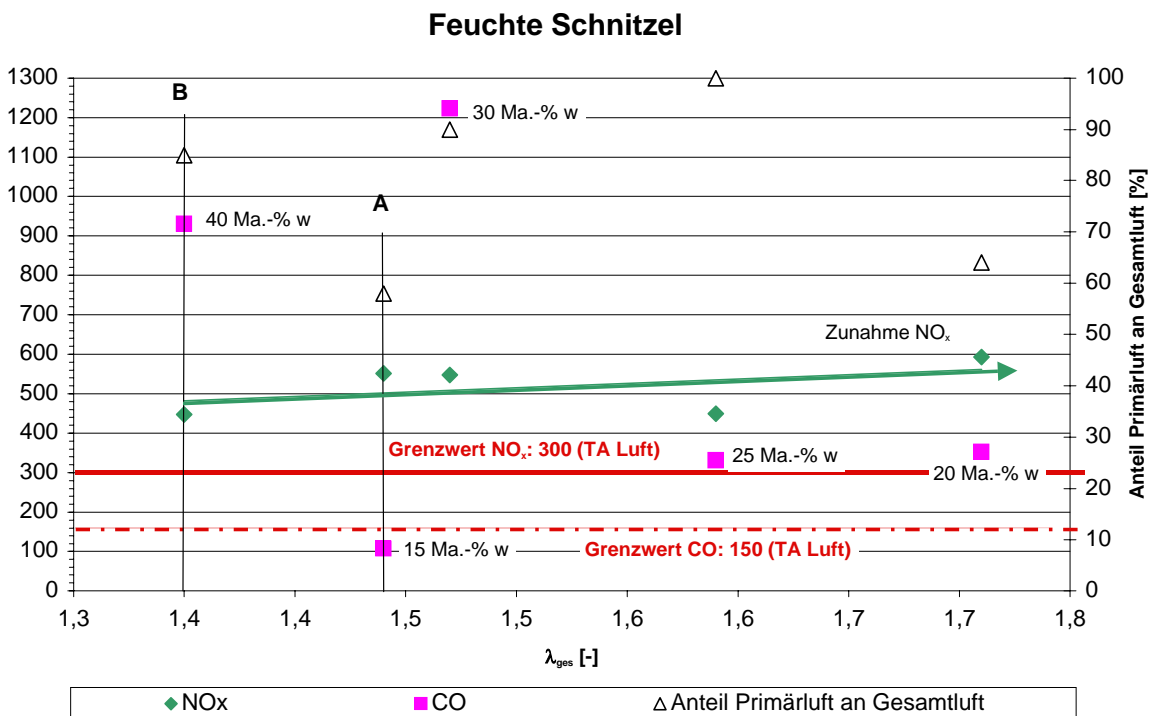


Abb. 7-9: NO_x- und CO- Konzentration sowie Primärluftverhältnis bei der energetischen Nutzung von feuchten Schnitzeln

Bei melassierten Schnitzeln (**Abb. 7-10**) liegen mit Ausnahme der feuchten melassierten Schnitzel alle NO_x- Werte oberhalb des Grenzwertes. Auch hier ist zu erkennen, dass sich mit steigenden Gesamtluftzahlen diese Werte tendenziell erhöhen.

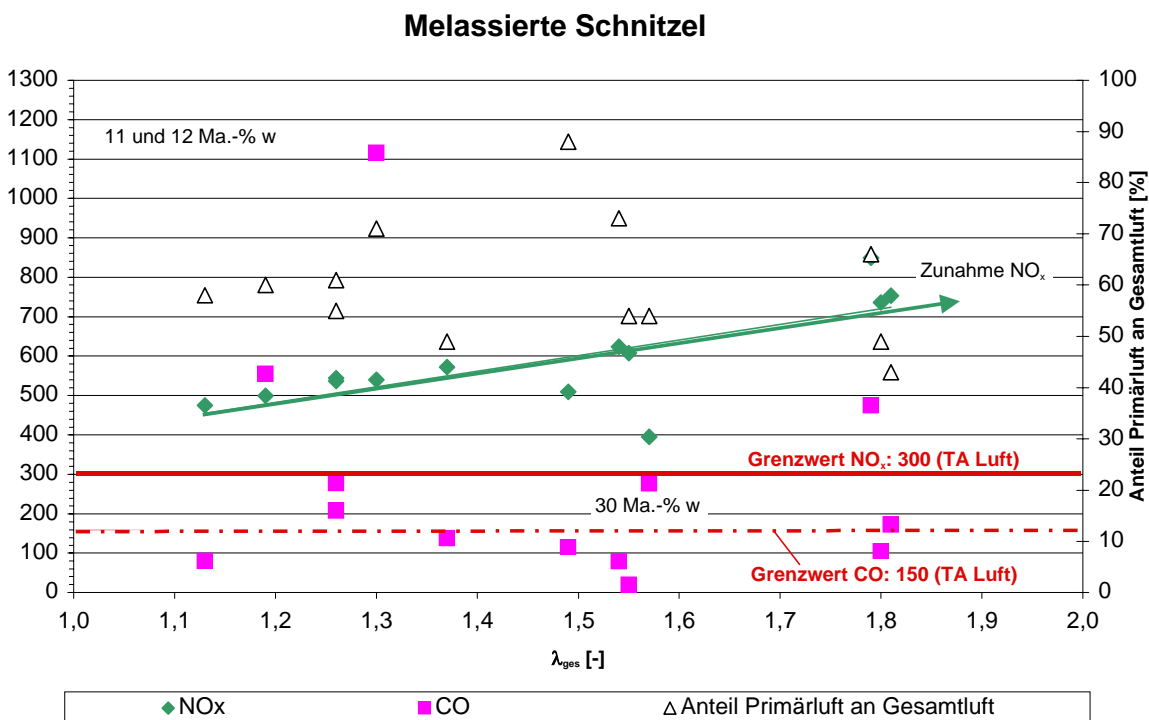


Abb. 7-10: NO_x- und CO- Konzentration sowie Primärluftverhältnis bei der energetischen Nutzung von melassierten Schnitzeln

Eine Ausnahme bildet hier ein Versuch mit feuchten melassierten Schnitzeln, wo der NO_x -Wert bei 396 mg/m^3 und der CO-Wert bei 258 mg/m^3 liegt. Da es sich hier um einen Einzelversuch handelt, ist insbesondere der NO_x -Wert vorsichtig zu bewerten.

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Gründe für die hohen NO_x - und CO- Konzentrationen für einstufige Wirbelschichtanlagen typisch und nicht auf Zuckerrübenschnitzel beschränkt sind. Zur Senkung dieser hohen Emissionswerte empfiehlt sich eine Luftstufung: Vergasung im Wirbelbett und gestufte eigenständige Nachverbrennung der erzeugten Gase. In dieser Technikumwirbelschicht kann nur einstufig nachverbrannt werden. Für entsprechende Untersuchungen müsste die Anlage im Hinblick auf mehrere Sekundärluftebenen umgebaut werden. Eine Betrachtung der Emissionen der Wirbelschicht im Gesamten als Vergaser wird durch den erforderlichen Stützbrennerbetrieb in der Nachbrennkammer erschwert. Die in **Abb. 7-7** gezeigten geringeren Werte aus der Vergasung in der Wirbelschicht und Nachverbrennung mit Erdgas im Brennkammersystem legen trotz der Verdünnung des Abgasmassenstroms aus der Wirbelschicht durch den Brenner (der Erdgasbrenner erzeugt etwa 50 bis $100 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$ bei 11 Vol.-% O_2) den Schluss nahe, dass hier eine Reduktion der NO_x -Werte durch Luftstufung möglich ist. Diese Technologie der Stufung ist im industriellen Maßstab umgesetzt und gilt als Stand der Technik.

7.5.2 Temperaturverteilungen

Die Durchmischung von Einsatzstoff und Bettmaterial gilt als gut, wenn alle Betttemperaturen in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Für trockene Schnitzel sind das Temperaturen um $800 \text{ }^\circ\text{C}$, für feuchte Schnitzel 740 bis $750 \text{ }^\circ\text{C}$, für trockene und feuchte melassierte Schnitzel ca. $720 \text{ }^\circ\text{C}$. In der folgenden Darstellung erkennt man, dass mit Zunahme der thermischen Leistung und Abnahme der Primärluftzahl sich die Temperaturen im Wirbelbett tendenziell erhöhen. Auch ist zu erkennen, dass sich bei konstanter Leistung und Annäherung an die Luftzahl $1,0$ die Temperaturen erwartungsgemäß erhöhen.

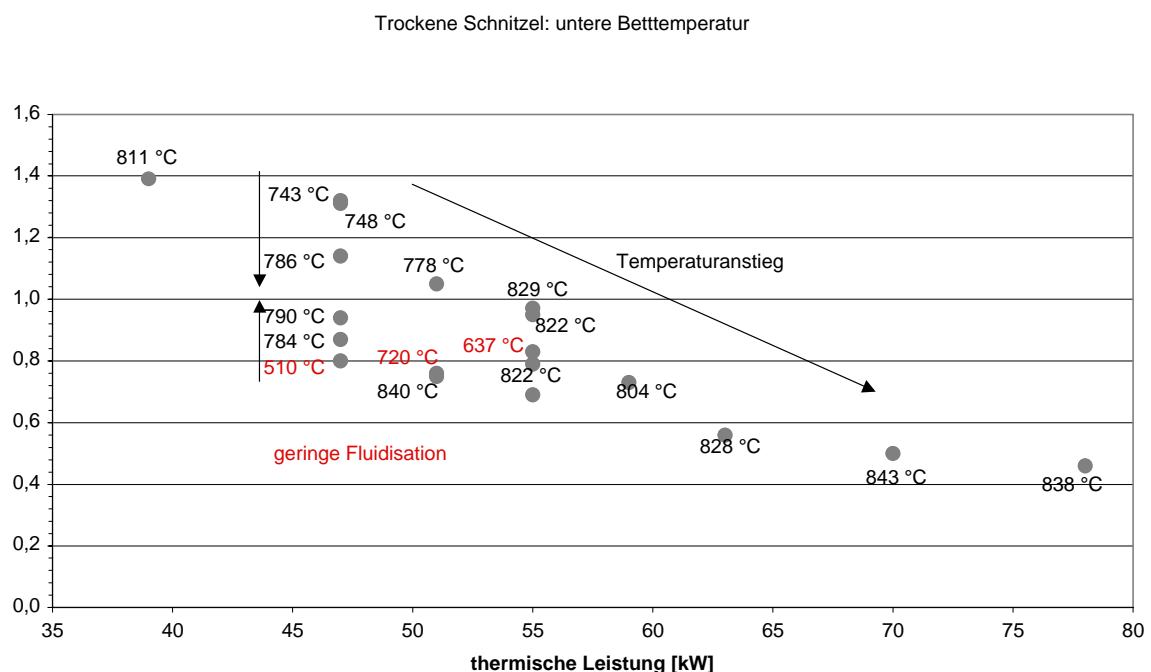


Abb. 7-11: Temperaturen im Wirbelbett in Abhängigkeit der thermischen Leistung und der Primärluftzahl bei der energetischen Nutzung von trockenen Schnitzeln

Feuchte Schnitzel: untere Betttemperatur

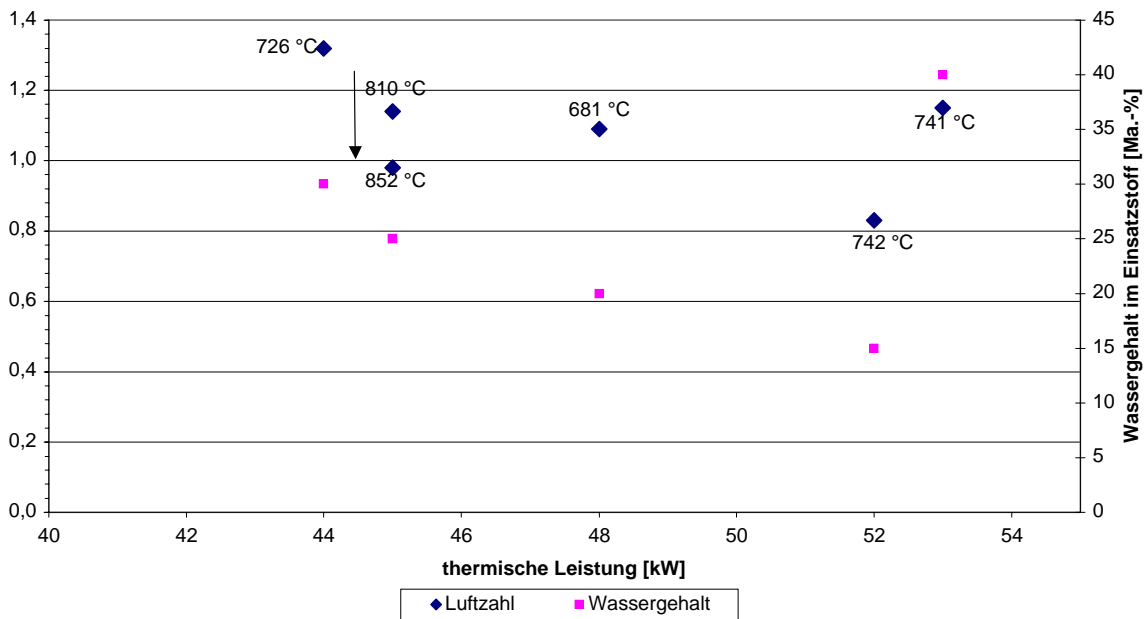


Abb. 7-12: Temperaturen in der Wirbelschicht bei der energetischen Nutzung von feuchten Schnitzeln in Abhängigkeit der Leistung, der Primärluftzahl und des Wassergehaltes

Im Vergleich zu trockenen Schnitzeln liegen die Betttemperaturen mit feuchten Schnitzeln bei ähnlichen Einstellungen nur um ca. 20 °C darunter. Bei konstanter Leistung und konstantem Wassergehalt von 25 % zeigt sich, dass bei nahstöchiometrischen Bedingungen im Wirbelbett sich die Betttemperatur von 810 °C auf 852 °C erhöht. Eine Steigerung von Luftzahl und Wassergehalt bei sinkender Leistung führt zu erheblich geringeren Temperaturen von 726 °C. Wird der Wassergehalt bei höherer Leistung auf 40 Ma.-% gesteigert, so erhöht sich die Temperatur nur geringfügig auf 741 °C. Demgegenüber werden 742 °C bei nur 15 Ma.-% Wasser im Einsatzstoff bei ähnlicher Leistung gemessen.

Der Einfluss des Wassergehaltes auf die Wirbelbetttemperaturen ist damit auch im Vergleich zu trockenen Schnitzeln nicht sehr groß.

Für melassierte Schnitzel unterschiedlicher Feuchten können diese Ergebnisse übertragen werden, wie **Abb. 7-13** zeigt. Daraus kann man erkennen, dass sich bei einer konstanten Leistung und konstantem Wassergehalt die Temperaturen in den Bereich der Luftzahlen um 1 erhöhen. Die Tendenz, darüber hinaus mit steigenden Luftzahlen weiter anzusteigen, kann möglicherweise auf verbesserte Vermischungsbedingungen (höhere Stoff- und Wärmeaustausch) zurückgeführt werden.

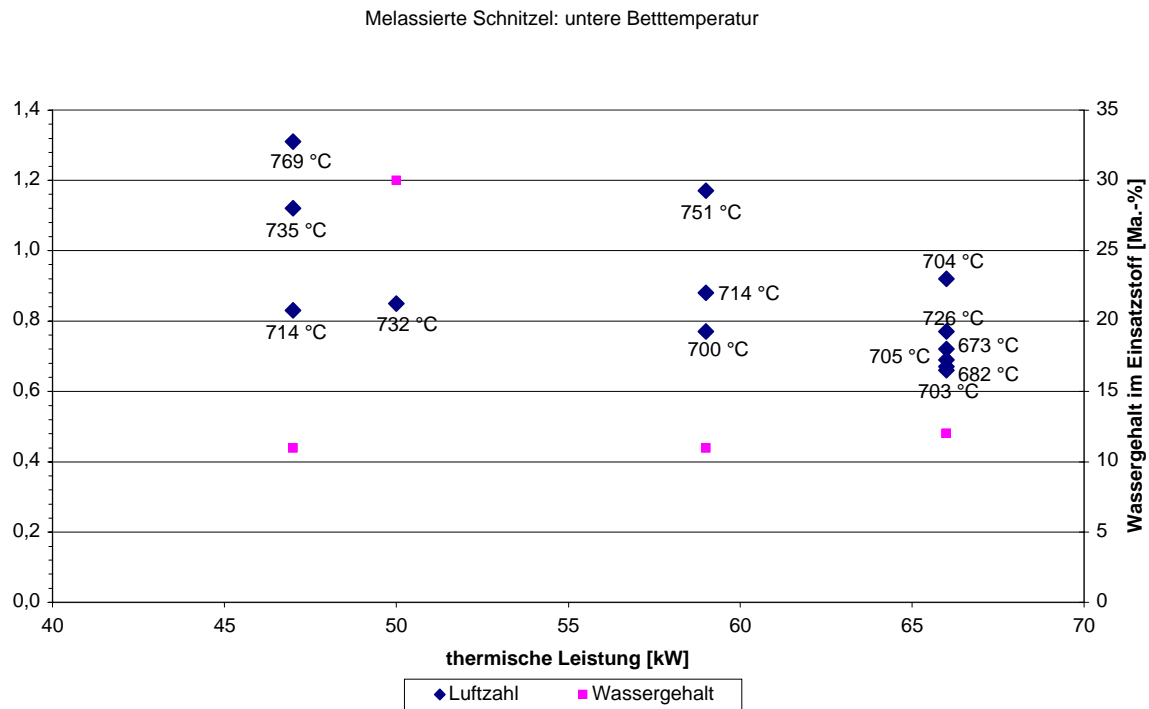


Abb. 7-13: Temperaturen in der Wirbelschicht in Abhängigkeit von der Primärluftzahl, der Leistung und dem Wassergehalt bei der energetischen Nutzung von melassierten Schnitzeln

Ein Vergleich aller Ergebnisse lässt den Schluss zu, dass sich die Betttemperaturen weitestgehend unabhängig vom Einsatzstoff, Wassergehalt und der Primärluftzahl im Mittel auf Temperaturen zwischen 700 und 800 °C einstellen. Das Wirbelbett dient im Wesentlichen zur Freisetzung der Flüchtigen. Der Teil des Energiebedarfes zur Freisetzung von Flüchtigen wird durch deren Teilverbrennung bereits im Wirbelbett gedeckt. Der überwiegende Teil der Flüchtigen (und des Kokses) jedoch wird vermutlich erst durch Zugabe von Sekundärluft im Verlauf des Freeboardes umgesetzt. Daher sind auch hier die Temperaturen höher. Der Gaskörper und die Wände im Freeboard tragen maßgeblich zur Aufheizung des Wirbelbettes durch Strahlung bei.

Da die Betttemperaturen vergleichsweise niedrig waren, wurde auf Versuche mit Abgasrezirkulation zur Steuerung der Temperaturen verzichtet.

7.5.3 Ascheanalyse

Für ausgewählte Versuchseinstellungen wurden Elemente aus Asche und Einsatzstoffen mittels RFA und die Glühverluste bestimmt. Die Analysenliste befindet sich im **Anhang** unter **Tabelle A 7-2**. Die ermittelten Ergebnisse wurden auf die (Metall-)oxide umgerechnet und die Summen auf 100% normiert, um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Für eine repräsentative Auswertung sind folgende Versuche ausgewählt worden:

- Versuche V30 bis V32 (Vergasung) mit trockenen, nicht melassierten Schnitzeln für eine Stoffbilanz bestimmter Spezies und für einen Vergleich der Spezies in den Austragsascheströmen.
- Verbrennungsversuche V19 bis V21 mit trockenen melassierten Schnitzeln für eine Speziesbetrachtung in den Austragsascheströmen.

- Ein Verbrennungsversuch V29 mit feuchten melassierten Schnitzeln zur Verteilung der Spezies in Siebfraktionen der Bettasche.

Anhand der Daten aus **Tabelle A 7-3** im Anhang werden zunächst folgende allgemeine Aussagen zusammengefasst:

- Bei allen Bettmaterialproben (Probennummerkürzel S) ist der Silizium (Si)-Anteil am Höchsten, da das Bett im Wesentlichen aus Quarzsand besteht.
- Quecksilberoxid (HgO) liegt nur bei einer Bettprobe mit 22 bis 31 mg/kg knapp oberhalb der Nachweisgrenze von 10 mg/kg. Im Einsatzstoff war Quecksilber nicht nachweisbar.
- Auffallend sind die hohen Calciumoxid (CaO)-Gehalte in den Zyklonaschen (Probennummerkürzel Z) > 330.000 mg/kg (entsprechend 33 Ma.-%) für die Verbrennungsversuche; bei der Vergasung beträgt der Anteil < 200.000 mg/kg; ähnlich qualitative Aussagen gelten für Magnesium (Mg), Phosphor (P) und Kalium (K) jeweils als Oxide. Hier kann gefolgert werden, dass die Komponenten unter reduzierenden Bedingungen leichter flüchtige Verbindungen eingehen als unter oxidierenden Bedingungen.
- Für Chlor (Cl) treten nur hohe Werte in den Filteraschen (Probennummerkürzel F) mit > 100.000 mg/kg auf. Chlor liegt in Verbindung mit den Schwermetallen bis zum Gewebefilter entweder als verdampfte Komponente vor oder als Feinstpartikel, so dass es erst im Gewebefilter aufgefangen werden kann.
- Die höchsten Eisenoxid (Fe₂O₃)-Gehalte werden nach den letzten Versuchen in der Zyklonasche mit 174.000 mg/kg gefunden; wahrscheinlich liegt ein Grund in der Hochtemperaturkorrosion im Zyklon und im Freeboard der Wirbelschicht.
- Unter reduzierenden Bedingungen ist der Chromgehalt, ausgedrückt als Chromoxid (Cr₂O₃)-Gehalt in der Zyklonasche mit 43.000 mg/kg am Höchsten; der hohe Chromoxidanteil könnte auch aus der Hochtemperaturkorrosion des warmfesten Stahls stammen. Unter oxidierenden Bedingungen liegt der Wert maximal bei 26.000 mg/kg. Ähnliches gilt für Bariumoxid (BaO) mit 14.000 mg/kg; sonst liegen die Werte kleiner 800 mg/kg.
- Für die Elemente Zinkoxid (ZnO), Schwefel, ausgedrückt als Schwefeloxid (SO₃), Natriumoxid (Na₂O), Arsenoxid (As₂O₃), Cadmiumoxid (CdO), Zinnoxid (SnO₂), Antimonoxid (Sb₂O₅) gilt: Die höchsten Konzentrationen werden in Filterstaub und am Wärmetauscher aufgrund von Kondensationseffekten erreicht.
- Die höchsten Brom (Br)-Konzentrationen werden nur im Filterstaub mit 1.700 mg/kg erreicht; sonst liegen sie < 40 mg/kg; Gleiches gilt für Rubidium (Rb) und Blei (Pb).

In der folgenden **Abb. 7-14** ist beispielhaft die Verteilung der Aschen aus den Vergasungsversuchen V30- V32 dargestellt.

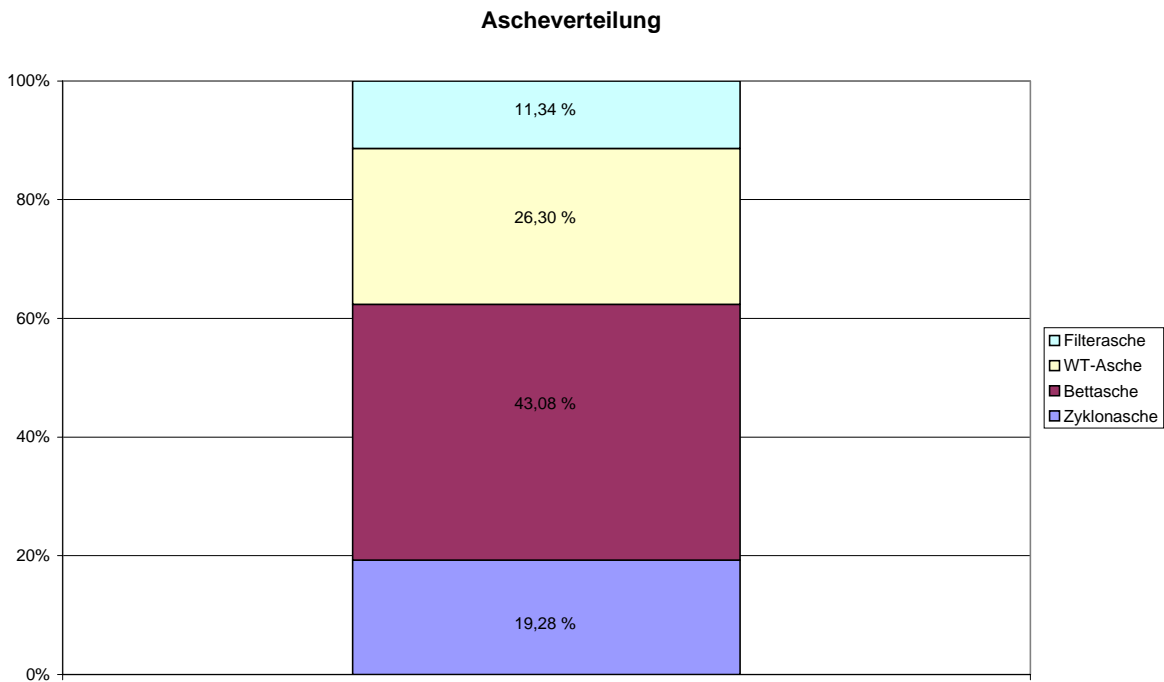


Abb. 7-14: Ascheverteilung für die Versuchseinstellungen V30 bis V32 (Vergasung trockener Schnitzel; WT: Wärmetauscher)

Erwartungsgemäß verbleibt der Hauptteil (62,36 Ma.- %) der Asche der stationären Wirbelschicht (Bett- und Zyklonasche) im Reaktor. Die übrigen 37,64 % werden in Rohrleitungen, Wärmetauscher und im Gewebefilter abgeschieden.

Um einen grafischen Überblick zur Verteilung der Komponenten innerhalb der Ascheaustrittsströme in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter zu erhalten, werden hier beispielhaft Vergasungs- und Verbrennungsversuche miteinander verglichen.

Die **Abb. 7-15** zeigt die Konzentrationen für Zn, P, Cr als Oxide und Cl für Bett-, Zyklonasche und Filterstaub bei der Verbrennung trockener melassierter Schnitzel (V19 bis V21) im Vergleich zu **Abb. 7-16** zur Vergasung trockener nicht melassierter Schnitzel (V30 bis V32).

Sowohl bei der Verbrennung als auch bei der Vergasung liegen, wie bereits erwähnt, aufgrund entsprechender Kondensationstemperaturen der Metallchloride die Chloridgehalte mit 103.000 bzw. 123.000 mg/kg im Filterstaub am Höchsten. Die Chromoxid-Konzentrationen sind im Vergasungsfall in der Zyklonasche erheblich größer als im Verbrennungsfall. Der umgekehrte Fall gilt für Phosphoroxid in der Zyklonasche: Hier sind die Konzentrationen bei der Verbrennung mit 69.000 mg/kg größer als bei der Vergasung mit 35.000 mg/kg.

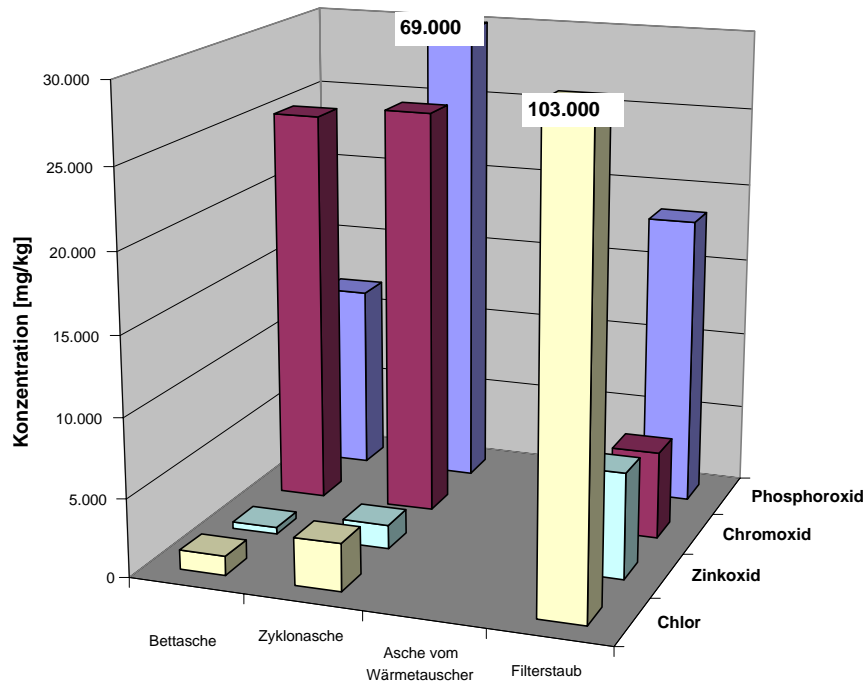


Abb. 7-15: Konzentrationen für Chlor, Zinkoxid, Phosphoroxid und Chromoxid für Bett-, Zyklonasche und Filterstaub bei der Verbrennung trockener melassierter Schnitzel (V19 bis V21)

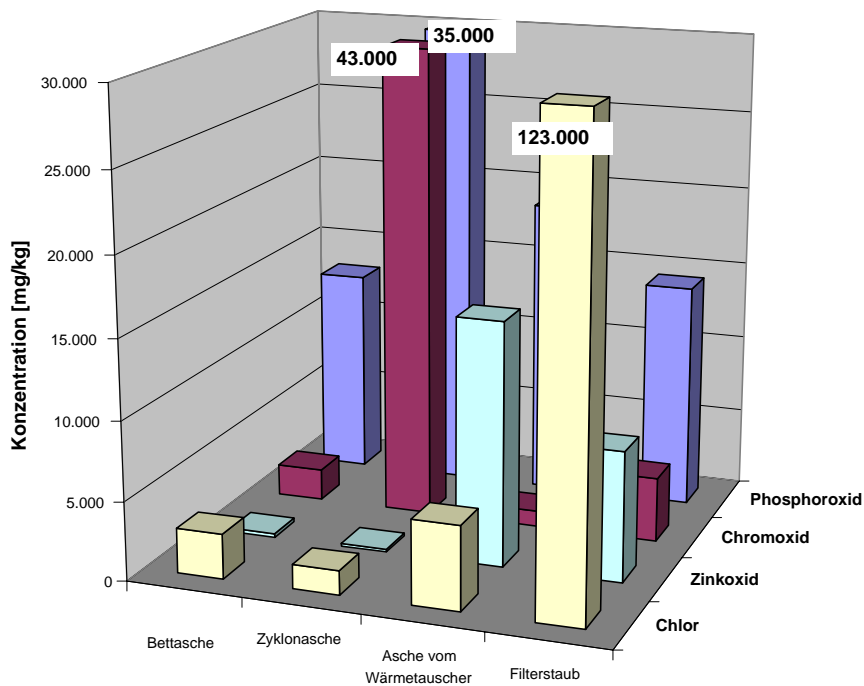


Abb. 7-16: Konzentrationen für Chlor, Zinkoxid, Phosphoroxid und Chromoxid für Bett-, Zyklonasche und Filterstaub bei der Vergasung trockener nicht melassierter Schnitzel (V30 bis V32)

Für Blei- und Cadmiumoxid (vgl. **Abb.en 7-17** und **7-18**) zeigt sich kein nennenswerter Einfluss der Gasatmosphäre auf die Konzentrationsverteilung.

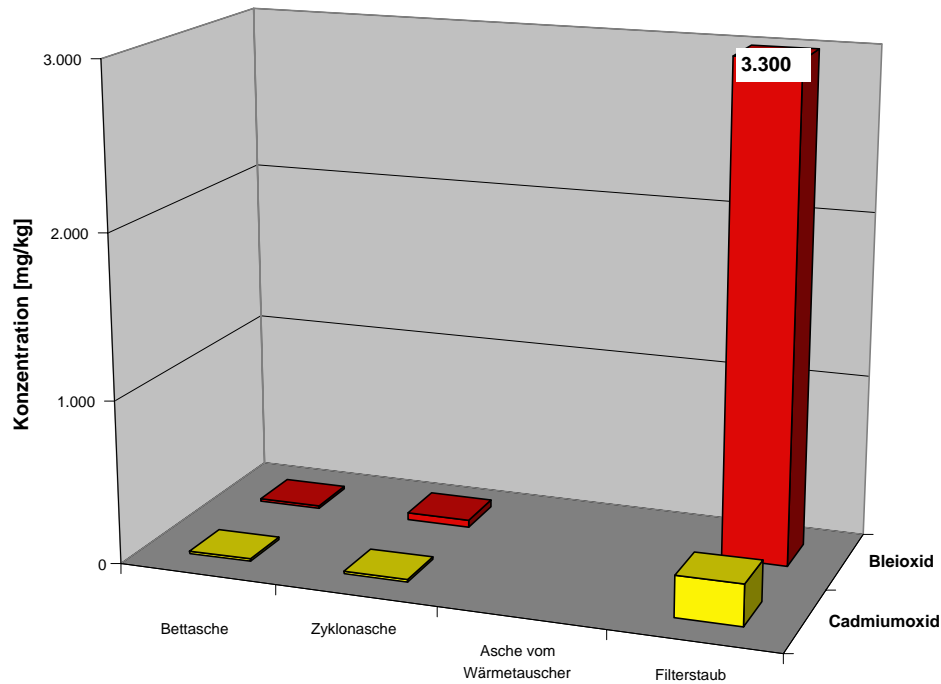


Abb. 7-17: Konzentrationen für Cadmium- und Bleioxid für Bett-, Zyklonasche und Filterstaub bei der Verbrennung trockener melassierter Schnitzel (V19 bis V21)

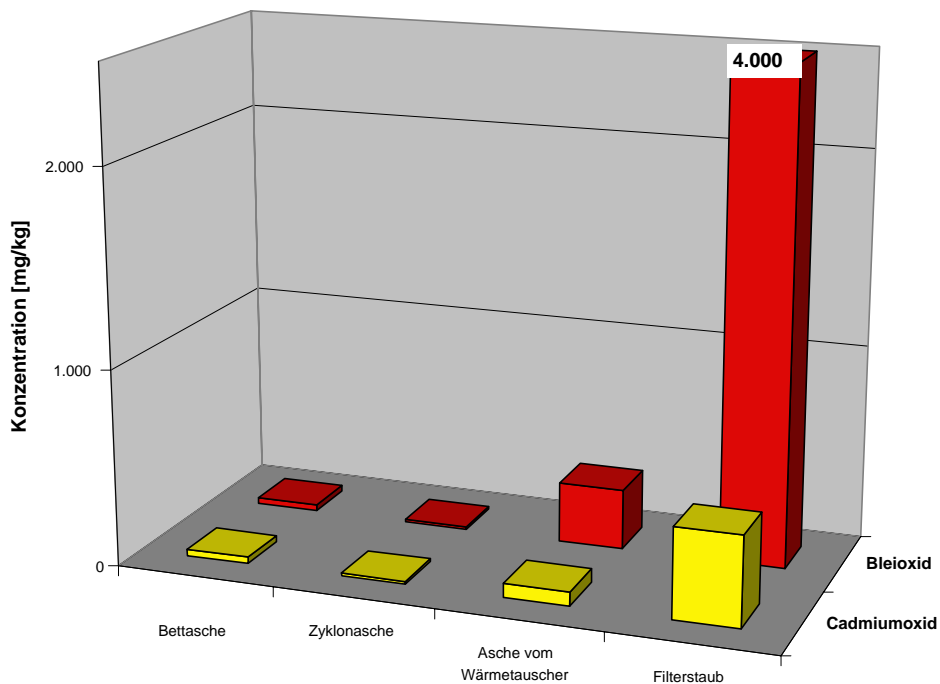


Abb. 7-18: Konzentrationen für Cadmium- und Bleioxid für Bett-, Zyklonasche und Filterstaub bei der Vergasung trockener nicht melassierter Schnitzel (V30 bis V32)

Bei einem Vergleich der Elementverteilung in Abhängigkeit der Korngröße der Bettasche kann gemäß den **Abb.en 7-19** und **7-20** festgestellt werden, dass für Cr, P, Zn und Pb als Oxide die höchsten Konzentrationen im feinen Bereich < 0,5 mm liegen.

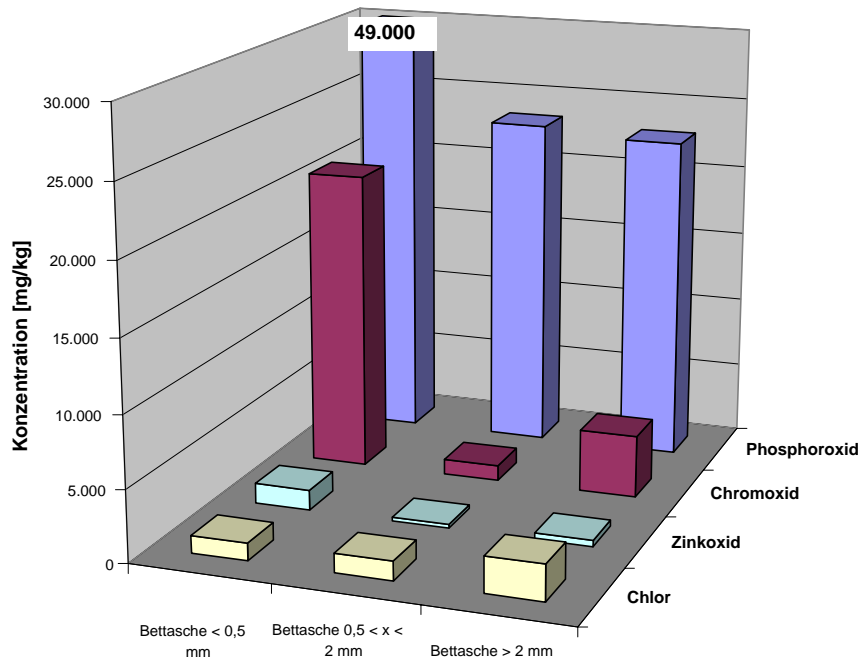


Abb. 7-19: Konzentrationen für Chlor, Zinkoxid, Phosphoroxid und Chromoxid für Bettaschen unterschiedlicher Körnung bei der Verbrennung feuchter melassierter Schnitzel (V29)

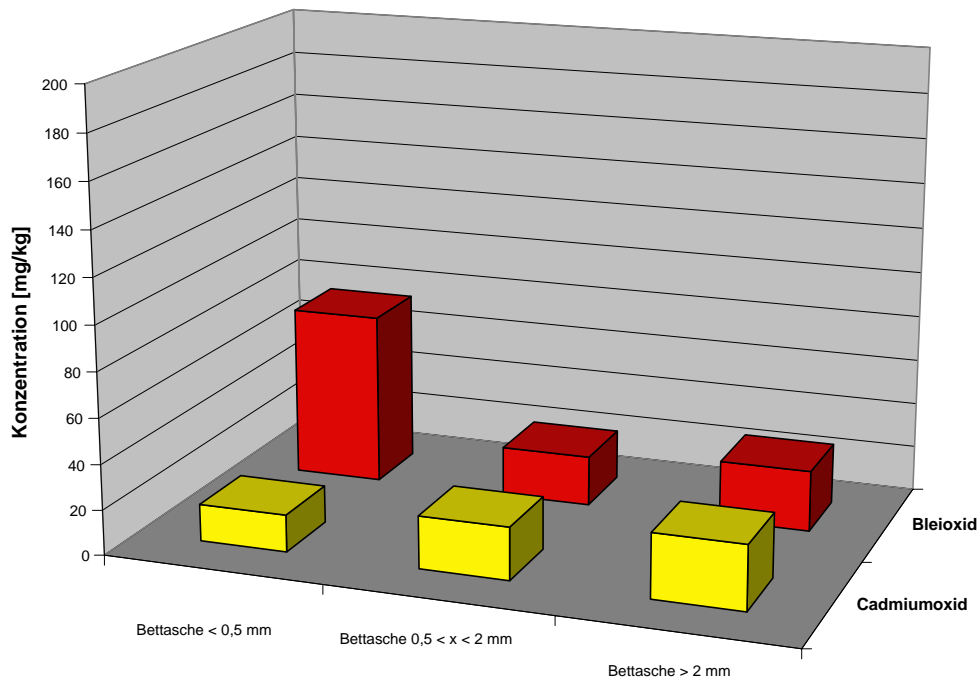


Abb. 7-20: Konzentrationen für Cadmium- und Bleioxid für Bettaschen unterschiedlicher Körnung bei der Verbrennung feuchter melassierter Schnitzel (V29)

Chlor und Cadmiumoxid hingegen reichern sich eher in der groben Fraktion > 2 mm an.

Für PbO und ZnO wird diese Aussage durch **Abb. 7-17** und **7-15** aus der vorherigen Diskussion bestätigt: Diese Partikel sind im Wärmetauscher und Gewebefilter, vermutlich in Form von Aerosolen abgeschieden. Chromoxid und Phosphoroxid hingegen werden bereits eher im Zyklon, möglicherweise als nicht aerosolförmige Agglomerate oder Feinststaub, aus dem Gasstrom abgetrennt.

Betrachtet man nun die absoluten Mengen der Komponenten in mg, so liegen die größten Schadstoffmengen aufgrund der größten Masse der Mittelfraktion in diesem Kornbereich. Das gilt für alle in den **Abb. 7-21** und **7-22** dargestellten Elemente.

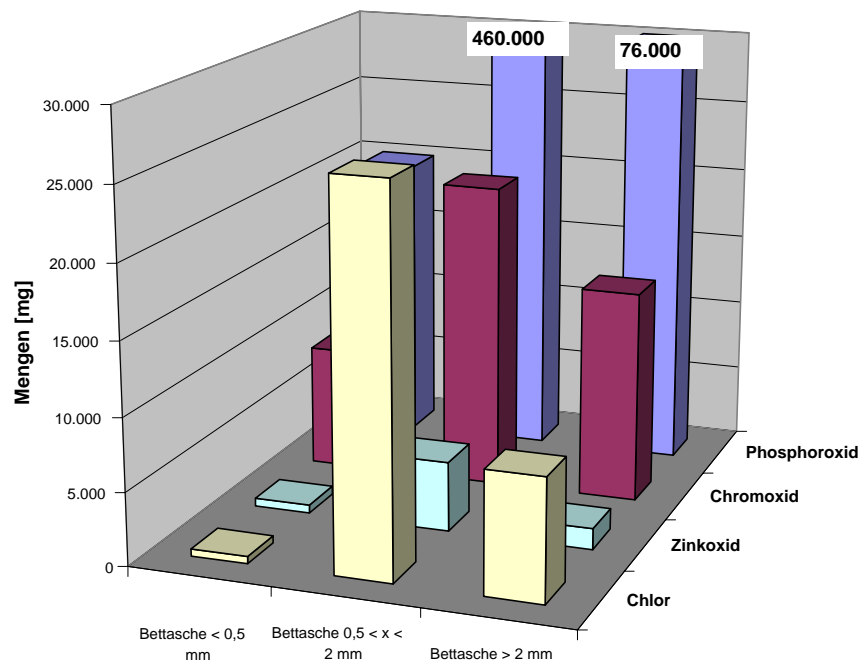


Abb. 7-21: Mengenverteilung für Chlor, Zinkoxid, Phosphoroxid und Chromoxid für Bettaschen unterschiedlicher Körnung bei der Verbrennung feuchter melassierter Schnitzel (V29)

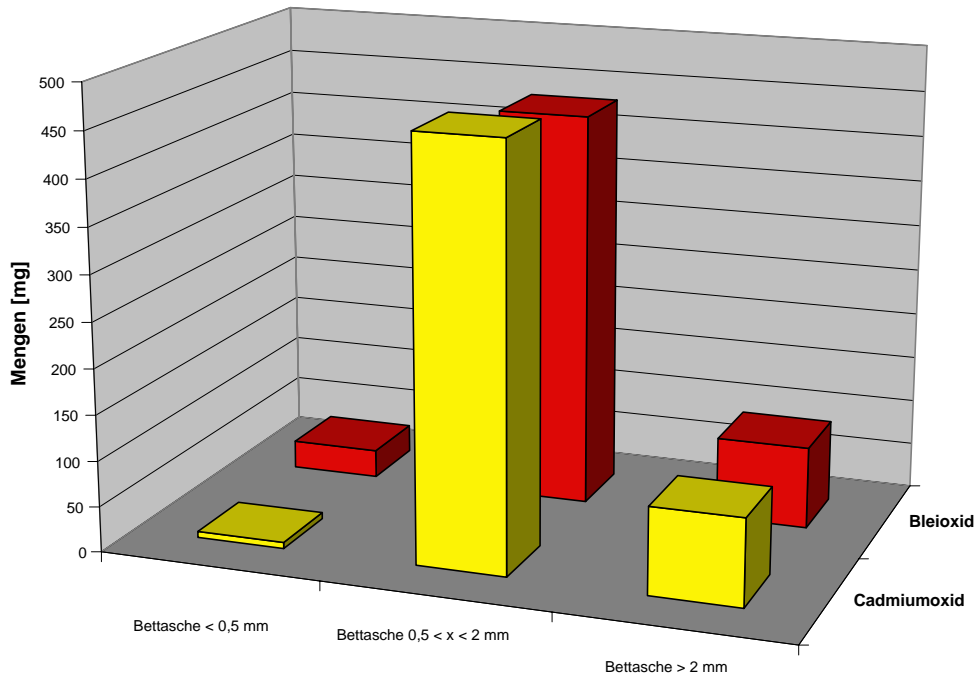


Abb. 7-22: Mengenverteilung für Cadmium- und Bleioxid für Bettaschen unterschiedlicher Körnung bei der Verbrennung feuchter melassierter Schnitzel

Im Folgenden wird auf die Glühverluste ausgewählter Proben in **Abb. 7-23** eingegangen.

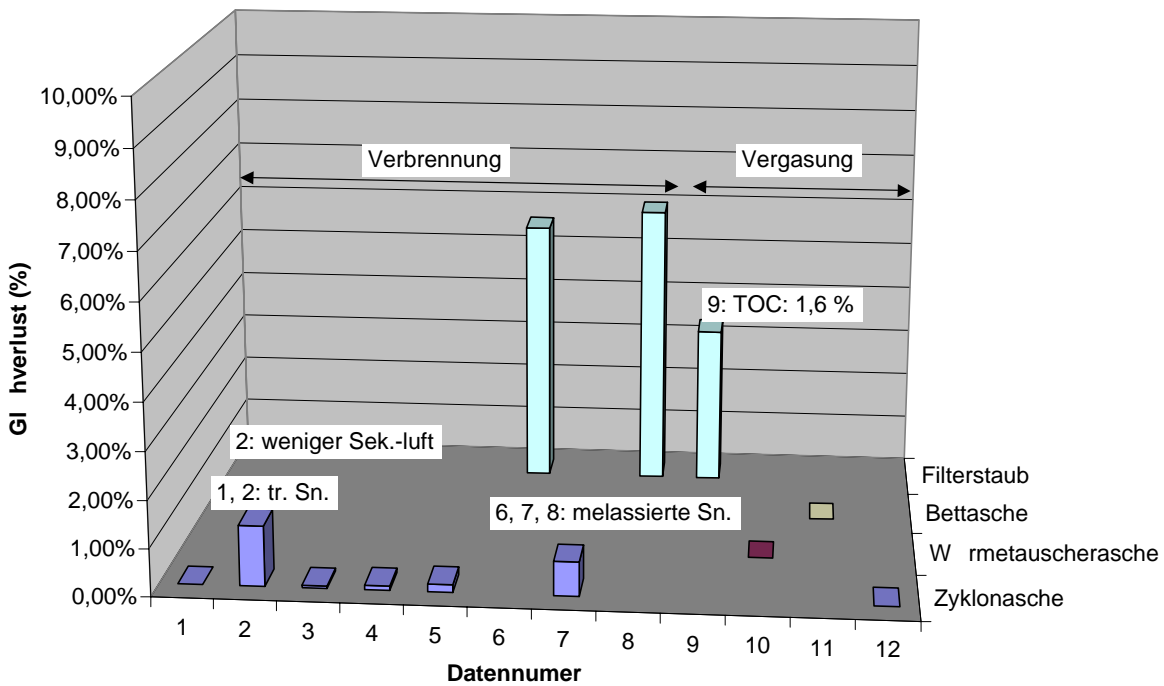


Abb. 7-23: Glühverluste ausgewählter Proben

Alle Glühverluste (GV) liegen für die Verbrennungs- und Vergasungsversuche für die Zyklonaschen unterhalb von 1,5 Ma.-%. Auffällig ist der relativ hohe GV für den Filterstaub aus den Verbrennungs- und Vergasungsversuchen mit bis zu 6 Ma.-%. Aus dem Vergleich des GV mit dem TOC für die Vergasungsversuche im Filterstaub ist zu erkennen, dass etwa die Hälfte des GV aus anorganischen Komponenten stammt. Aus dem Vergleich der GV der Zyklonaschen der Daten 1 und 2 ist abzuleiten, dass sich mit Abnahme der Sekundärluft zu Gunsten der Primärluft der Ausbrand der Aschen verschlechtert. Zwischen trockenen Schnitzeln und melassierten Schnitzeln besteht offensichtlich kein Unterschied im Ausbrandverhalten der Zyklonaschen.

7.5.4 Förderverhalten

Trockenschnitzel (Wassergehalt zwischen 11 und 12 Ma.-%) eignen sich prinzipiell sehr gut für den Einsatz in einer Wirbelschicht. Sie lassen sich auch ohne Probleme über einen gerüttelten Bunker und eine Förderschnecke in den Reaktor fördern.

Höhere Wassergehalte (20 bis 40 Ma.-%) können Probleme beim Transport des Materials im Silo oder in Förderschnecken durch Verkleben verursachen. Dabei spielt es eine Rolle, ob angefeuchtetes Material sofort eingesetzt wird oder das Wasser mindestens einen Tag einziehen kann. Wird das Material sofort eingesetzt, neigt es stärker zum Ankleben. Im zweiten Fall zieht das Wasser so weit ein, dass die Oberfläche fast trocken ist und das Material nicht anklebt.

7.6 Zusammenfassung der Wirbelschichtversuche

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich der Einsatz einer Wirbelschichtanlage für die energetische Verwertung von Zuckerrübenschnitzeln eignet.

- Höhere Wassergehalte über 20 Ma.-% können Probleme beim Transport des Materials im Silo oder in Förderschnecken zur Folge haben, wobei dies spezifische Probleme einer Kleinanlage mit geringen Querschnitten der Fördereinrichtungen sind. Dabei verklebten insbesondere die frisch angefeuchteten Materialien an den Oberflächen zusammen; einen Tag altes feuchtes Material hingegen konnte besser gefördert werden.
- Es wurden keine wesentlichen Verschlackungen des Brennraums oder die Bildung von Agglomeraten im Wirbelbett beobachtet.
- Die Aschen waren stets gut ausgebrannt.
- Es wurden häufig hohe CO-Gehalte und immer hohe NO-Gehalte des Abgases gemessen. Dabei handelt es sich fast ausschließlich um Stickoxide aus Brennstoffstickstoff, da bei maximalen Temperaturen von 1000 °C im Freeboard kein nennenswerter Anteil an thermischem NO entsteht. Die niedrigsten NO_x- Gehalte (angegeben als NO₂ bei 11 Vol.-% O₂) wurden bei der Vergasung in der Wirbelschicht mit einer Luftzahl von ca. 0,6 und der Nachverbrennung der Vergasungsgase mit einer Erdgasstützflamme in der Brennkammer mit ca. 380 mg/m³ ermittelt. Dabei verdünnt das Abgas des Erdgasbrenners die NO_x-Konzentrationen des Abgases aus der Wirbelschicht. Bei einer einstufigen Vergasung und direkter Verbrennung der Gase im Freeboard der Wirbelschicht reichte zur NO_x-Reduktion häufig die Verweilzeit zwischen Wirbelbett und Sekundärluftzugabe mit kleiner 0,5 Sekunden nicht aus. Zum Abbau wären ca. 0,5 bis 1 Sekunde erforderlich. Bei überstöchiometrischer Fahrweise in der Wirbelschicht kann für alle Versuche die Tatsache bestätigt werden, dass sich mit steigender Gesamtluftzahl die NO_x-Werte erhöhen. Die Zunahme ist für die melassierten Schnitzel stärker als bei nicht melassierten Schnitzeln.

- Eine Verbesserung der Abgasemissionen kann evtl. mit einer Vergasungsfahrweise mit anschließender gestufter Nachverbrennung erreicht werden. Hier liegen eigene Untersuchungsergebnisse bei der Vergasung von Altholz auf dem Rückschubrost vor.
- Die Temperaturen im Wirbelbett lagen bei allen Versuchen zwischen 700 und 800 °C je nach Feuchtegehalt des Einsatzstoffes und der Leistung. Das ist insbesondere im Hinblick auf die Ascheerweichungstemperaturen von Vorteil. Dabei ist der Einfluss der Luftzahl $\lambda_{\text{primär}}$ auf die Temperaturen gering. Das bedeutet, dass im Wirbelbett überwiegend die Trocknung, Pyrolyse, Teilvergasung und Teilverbrennung stattfindet, während der Ausbrand im Freeboard unmittelbar oberhalb des Wirbelbettes und nach Zugabe von Sekundärluft erfolgt. Daher erscheint eine einstufige Fahrweise der Wirbelschicht mit der kompletten Zugabe der rechnerisch nötigen Verbrennungsluft allein im Wirbelbett zur vollständigen Oxidation nicht sinnvoll.
- Sowohl bei der Verbrennung als auch bei der Vergasung liegen, aufgrund entsprechender Kondensationstemperaturen der Metallchloride die Chloridgehalte mit 103.000 bzw. 123.000 mg/kg im Filterstaub am Höchsten. Daher sind die Filterstäube und die Ablagerungen in Kessel und Rohrleitungen vermutlich gesondert zu deponieren, während die Bett- und Zyklonaschen möglicherweise einer weiteren stofflichen Nutzung zugeführt werden können.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Für den Einsatz der untersuchten biogenen Festbrennstoffe auf Rübenschnitzelbasis in Zuckerfabriken gibt es eine Reihe **günstiger Randbedingungen**: Sie fallen direkt vor Ort, zeitgleich zum Wärmebedarf und in gleichbleibender Qualität an, so dass ein teurer Transport und hohe Lagerkosten vermieden werden. Eine zusätzliche aufwändige Aufbereitung für den Einsatz in Verbrennungsanlagen entfällt, da im Rahmen der Zucker- und Rübenschnitzelproduktion bereits Zerkleinerung, Trocknung und ggf. Pelletierung vorgesehen sind. Bei den resultierenden Brennstoffkosten sind unter anderem die Einsparung von Kosten für den Regelbrennstoff und eine einfachere Schnitzelaufbereitung sowie der Wegfall der Verkaufserlöse als Futter zu berücksichtigen. Eine betriebswirtschaftliche Untersuchung mit den noch zu erhebenden Daten einer Großanlage muss zeigen, ab wann es sich lohnt, die bisher verwendeten Regelbrennstoffe zu substituieren. Dabei sind auch die Auswirkungen der aktuellen Umwelt-Gesetzgebung mit zu berücksichtigen.

Für eine angestrebte baldige Substitution von fossilen Brennstoffen durch Rübenschnitzel kommen aufgrund der Brennstoffbeschaffenheit als **Anlagentechnologie** zunächst Rost- und Wirbelschichtsysteme in Frage. Bei den Rosten kann auf vorhandene Anlagentechnik zurückgegriffen werden, da einige Zuckerfabriken mit Steinkohle-Wanderrostfeuerungen ausgestattet sind. Hier müssen Fragen über die Eignung der vorhandenen Anlagen und die möglichen Risiken eines Brennstoffwechsels geklärt werden. Die Wirbelschichttechnologie ist in den Kesselhäusern der Zuckerfabriken noch nicht implementiert. Daher kommt ihr Einsatz nur bei entsprechend erforderlichen Ersatz- bzw. vor allem bei Neuinvestitionen in Frage. Aus Gründen der schnelleren Umsetzbarkeit wird hier vorrangig die Verbrennung in Rostsystemen behandelt. Die Untersuchungen in einer Wirbelschicht sollen eine alternative Nutzungsmöglichkeit berücksichtigen.

Umfangreiche **Brennstoffuntersuchungen** im Labor sind für die in Frage kommenden Stoffe aus der Zuckerproduktion *extrahierte Rübenschnitzel* und *Melasse* sowie deren Aufbereitungsvarianten (*melassierte Schnitzel*, *Pellets*, *melassierte Pellets*) durchgeführt worden. Als wichtigste Ergebnisse sind zu nennen:

- Je nach Herkunft der Rüben gibt es (teils größere) Schwankungen im Aschegehalt und den Spurenelementkonzentrationen,
 - der Flüchtigengehalt ist wie bei anderen Biomassen viel größer als bei Steinkohle,
 - in Schnitzeln und vor allem in Melasse sind hohe Alkali- und Stickstoffgehalte vorhanden,
 - der Schwefelgehalt ist relativ hoch, der Chlorgehalt im mittleren Bereich von Biomassen,
 - die Ascheerweichung tritt – mit Ausnahme der reinen Melasse – erst oberhalb von 1100 °C ein.
- Mit diesen Resultaten wurden Voraussagen für Abgasemissionen, Reststoffeigenschaften und potentielle Probleme im Anlagenbetrieb getroffen.

Geeignete oder erforderliche **Aufbereitungsschritte** vor dem Einsatz in den betrachteten Verbrennungsanlagen sind:

- Teiltrocknung zur Sicherstellung eines Mindest-Heizwertes (max. 30 bis 40 % Wassergehalt),
- ggf. weiterführende Trocknung, falls Transportprobleme in der Zuführung zur Anlage auftreten,
- von der Melassierung zur Erschließung größerer Energiemengen wird abgeraten, da hohe Flugstaubkonzentrationen und ein zusätzlicher Chloreintrag damit verbunden sind,
- Pelletierung wirkt sich günstig für den Rosteinsatz aus (langsamerer Umsatz); beim Einsatz in Wirbelschichten darf sie nicht erfolgen.

Als **geeignete Anlagentechnik** zur Verbrennung haben sich sowohl Rost- als auch Wirbelschichtapparate herausgestellt. Dabei können Roste sowohl Schnitzel als auch Pellets verarbeiten, Wirbelschichten nur Schnitzel. Die in Zuckerfabriken vorhandenen Wanderroste sind prinzipiell umrüstbar auf die Biomasse-Brennstoffe. Je nach Ausrüstung dieser Anlagen können feuchte Schnitzel oder trockene Pellets eingesetzt werden. Voraussetzung für die Brennstoffumstellung ist ein

leistungsfähiges Nachverbrennungssystem (Sekundärluft, Abgasrezirkulation), das einen vollständigen und schadstoffarmen Umsatz der flüchtigenreichen Biomasse ermöglicht. Aus Sicht von primären Schadstoffminderungsmaßnahmen (CO, NO_x) wäre eine Vergasung beim Feststoffumsatz und eine mindestens zweistufige Nachverbrennung des Vergasungsgases (mit unterstöchiometrischer erster Stufe) wünschenswert. Beschickung, Entaschung und Abgaswege müssen bei gleicher thermischer Leistung größere Massenströme verarbeiten.

Die **Abgasemissionen** von CO, SO₂ und HCl sind bei geeigneter Prozessführung vernachlässigbar. Stickoxide NO_x sind bei eingeschränkten Möglichkeiten für Primärmaßnahmen mit Hilfsstoffen zu entfernen (z.B. mittels SNCR). Der Staubaustrag ist vor allem bei Einsatz melassierter Ware sehr hoch. Selbst wenn nur nicht melassierte Brennstoffe eingesetzt werden, sind geeignete Einrichtungen zur kontinuierlichen Kesselreinigung und zur Abgasentstaubung vorzusehen.

Die **Eigenschaften der Reststoffe** unterscheiden sich wenig von denen anderer Biomasse-Brennstoffe. Kesselaschen und Filterstäube müssen wegen zu starker Anreicherung der Schwermetalle entsorgt werden. Die Rostaschen sind ggf. als Dünger auf landwirtschaftliche Nutzflächen auszubringen, was aber zuvor näher geprüft werden muss.

Bei Einsatz der Rübenschnitzel-Brennstoffe in den Technikumsanlagen sind folgende **Probleme des Anlagenbetriebes** untersucht worden:

- Transportprobleme in den Fördereinrichtungen bei Verwendung feuchter Schnitzel ($w > 20\%$) verhinderten in den Kleinanlagen die Versuchsdurchführung, dürften bei Anwendung großer Förderquerschnitte aber nicht von Bedeutung sein. Risiken entstehen bei Eng- und Übergabestellen, die für trockene, feinkörnige Kohlen (rieselfähiges Gut) ausgelegt sind.
- Verschlackungen des Rostes sind in den Versuchen nicht aufgetreten bis auf einige Einstellungen bei der Verbrennung von Pellets. Störungen gab es keine. In der Wirbelschicht kam es nie zu Agglomerationserscheinungen im Wirbelbett.
- Die beobachteten Beläge in kälteren Anlagenteilen waren stets pulverförmig und lose anhaftend. Härtere glasige Anbackungen entstanden nur im sehr heißen Bereich bei Einsatz trockener, melassierter Ware.
- Die Korrosion ist wegen der günstigen Brennstoffzusammensetzung voraussichtlich unkritisch. Auf Melassezusätze sollte man verzichten, da dann erhöhte Alkali- und Chlorkonzentrationen der Flugstäube auftreten, die korrosionsfördernd wirken könnten.

In umfangreichen Untersuchungen im Labor und in Technikumsanlagen konnte die Datenbasis der auf Zuckerrübenschnitzeln basierten Biomassebrennstoffe erheblich erweitert werden. Die für den Einsatz in Großanlagen der Zuckerindustrie relevanten Problemfelder sind nun besser einschätzbar. Wichtige Aussagen für die Auswirkungen eines Brennstoffwechsels wurden genannt. Dennoch ist Vorsicht bei der Übertragung der Versuchsergebnisse auf die wesentlich leistungsfähigeren Anlagen der Zuckerfabriken mit ihren spezifischen technischen Ausstattungen und Einsatzbedingungen geboten. Wohl können die ermittelten Brennstoffeigenschaften und allgemeine Aussagen zum Anlagenverhalten übernommen werden, doch sollte eine Validierung insbesondere der quantitativen Ergebnisse im größeren Maßstab erfolgen. Dazu sind in einem Folgeprojekt Langzeitversuche in einer Zuckerfabrik durchzuführen, mit denen auch verlässliche Angaben zur Verfügbarkeit und zum Wirkungsgrad der verwendeten Apparate gewonnen werden. Mit diesen Daten sollten dann Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen möglich sein, die als Grundlage für Investitionsentscheidungen erforderlich sind.

Dr.-Ing. S. Vodegel

Dipl.-Ing. M. Davidovic

Abteilungsleiter Thermische Prozesstechnik

9 Formelverzeichnis

Abkürzungen in Gleichungen werden nicht aufgeführt.

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Erläuterung
dm	kg	differentielle Masse
dt	s	differentielle Zeit
h_u, h_o	MJ/kg	(unterer) Heizwert, Brennwert
\dot{H}	kW	Enthalpiestrom
l	-	Mindestluftzahl
\dot{m}	kg/h; kg/s	Massenstrom
m	kg	Masse
\tilde{M}	kg/kmol	Molmasse
\dot{Q}	kW	Wärmestrom
t	s, min, h	Zeit
T	°C	Temperatur
U	-	Umsatzgrad

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Erläuterung
λ	-	Luftzahl
ρ	kg/m ³	Dichte
ξ	-	Massenanteil
ψ	-	Volumenanteil

Indizierung

Tiefgestellte Zeichen

Asche	Asche
AG	Abgas
AGR	Abgasreinigung
EG	Erdgas
ES	Einsatzstoff
FL	Falschluff
Gas	Gas
ges	gesamt
i.an.	im Analysenzustand
i.wf	im wasserfreien Zustand
N, N ₂	Stickstoff
NBK	Nachbrennkammer
NO	Stickstoffmonoxid
N ₂ -frei	stickstofffrei
PL	Primärluft
QL	Quencluft
tr	trocken
SL	Sekundärluft
V	Verlust
WS	Wirbelschicht

10 Literatur

- [1-1] Bartholomé, E.; Ullmann, F.: ULLMANNS ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE; Band 24 Wachse bis Zündhölzer; Verlag Chemie, Weinheim (u.a.), 1983
- [3-1] Buchholz, Stoppok, Pellegrini, Arntz: Untersuchungen zur Bildung von Biogas aus Rübenschnitzeln. Zuckerindustrie 111, Nr.9.
- [3-2] Nieminen, J., Palonen, J., Kivelä, M.: Zirkulierende Wirbelschichtanlage für Biomassevergasung; THERMIE-Demonstrationsprojekt in Lahti/Finnland: VGB KraftwerksTechnik 10/99 S. 130-135, 1999
- [3-3] H. Hofbauer; R. Rauch; K. Bosch, R. Koch, C. Aichernig: Biomass CHP Plant Güssing – a success story. Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste; October 2002, Strasbourg, France
- [3-4] Ising, M.; Hölder, D.; Backhaus, C.; Althaus, W.: Holzvergasung in der zirkulierenden Wirbelschicht; BWK Bd. 50, Nr. 1/2, S. 59- 62, 1998
- [3-5] Ising, M.; Althaus, W.; Jennen, T.: Entwicklungsstand der ZWS-Vergasung von Holz für BHKW-Anwendungen; Vergasungsverfahren für die Entsorgung von Abfällen Beseitigung- Behandlungen-Verwertungen; Seminar 11.-12.3.1999 in Freiberg, 1999
- [3-6] Heinrich, Jahraus: Stromerzeugung aus Biomasse: Überblick über die technischen Verfahren und deren Wirtschaftlichkeit. Gülzower Fachgespräche. Energetische Nutzung von Biomasse durch KWK, Mai 2000
- [3-7] R. Marutzky: Wärme und Strom aus Holz – eine Einführung ins Thema; VDI- Seminar 2002 in Salzburg „Stand der Feuerungstechnik“
- [3-8] F. Ilmberger, V. Schäfer; Eta Energieberatung GbR Pfaffenhofen; Projektinformationsmappe, 2004
- [3-9] H. E. Askou: Konzept der 20 Mwel Anlage für Produktionsabfälle – Holz und Schichtholz – der Kronoply GmbH in Heiligengrabe/Wittstock; Aalborg Energie Technik; VDI- Seminar 2002 in Salzburg „Stand der Feuerungstechnik“
- [3-10] Johsen, F.: Der Bau von Anlagen zur Gewinnung erneuerbarer Energien in Dänemark Biomasse-Kraftwerk, Windkraftanlagen; VGB Kraftwerks-Technik 9/99 S. 88-92, 1999
- [3-11] Bemtgen: Kombinierte Verbrennung von Biomasse und Kohle. IVD Universität Stuttgart 1995, ISBN 3-928123-16-5.
- [3-12] Bentzin: Verbrennung von Holz als Zusatzbrennstoff zur Rohbraunkohle. 17. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 1995, BP1
- [3-13] R. Marutzky: Stand der Feuerungstechnik für Holz, Pellets, Rinde, Biomasse. VDI-Seminar Salzburg 1/2001
- [3-14] Schulenburg; Davidovic; Scholz; Beckmann: Energienutzung von Biomasse aus der Zuckerindustrie. NAROSSA 2000, 6. int. Fachkongress für nachwachsende Rohstoffe, 5./6. Juni 2000, Magdeburg.

- [4-1] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.: Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. ISBN 3-540-64853-4, Springer, Berlin 2001
- [4-2] Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“, Band 17: Eigenschaften biogener Festbrennstoffe. Tagung am 7./8. November 2000, BIZ Stuttgart, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster, 2001
- [4-3] Hartmann, H.: Analyse und Bewertung der Systeme zur Hochdruckverdichtung von Halmgut; Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (Hrsg.), Selbstverlag, München, 1996, Reihe „Gelbes Heft“ 60
- [4-4] Spliethoff, H.; Siegle, V.; Hein, K.R.G.: Erforderliche Eigenschaften holz- und halmgutartiger Biomasse bei einer Zufeuerung in existierenden Kraftwerksanlagen; Tagung „Biomasse als Festbrennstoff – Anforderungen, Einflussmöglichkeiten, Normung“, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ Band 6, Landwirtschaftsverlag, Münster, 1996
- [4-5] Sprenger, E.; Hönnmann, W.: Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik; R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1983
- [5-1] Scholz, R.; Beckmann, M.; Schulenburg, F.: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren. B. G. Teubner, 2001, Teubner-Reihe Umwelt
- [5-2] Kaufmann, H.: Chlorine compounds in emissions and residues from the combustion of herbaceous biomass; Dissertation, ETH Zürich, 1997
- [5-3] Nussbaumer, T.: Verbrennung und Vergasung von Energiegras und Feldholz; Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern, 1997
- [5-4] Weber, R.; Moxter, W.; Pilz, M.; Pospischil, H.; Roleder, G.: Untersuchungen zum Einfluss der biogenen Brennstoffe und –qualität sowie der Fahrweise der Anlage auf die gas- und partikelförmigen Emissionen des Strohheizwerkes Schkölen; Thüringer Landesanstalt für Umwelt, Jena, 1995
- [5-5] Schäfer, C.: Aktuelle Vorschriften zur Entsorgung von Holzaschen; 4. Stuttgarter Holzfeuerungs-Kolloquium: Planung und Betrieb von Holzfeuerungen, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (Hrsg.), Stuttgart, 2003
- [5-6] von Puttkamer, T.: Holzaschen aus naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen; 4. Stuttgarter Holzfeuerungs-Kolloquium: Planung und Betrieb von Holzfeuerungen, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (Hrsg.), Stuttgart, 2003
- [6-1] Kupper, Kreft, Menzel: Über den Einfluss von Salzverbindungen aus Kreislaufvorgängen auf die Verbrennung fester Phasen in Rohmehlcalcinatoren. Zement-Kalk-Gips 39 (1986) 3
- [6-2] Iya, Wollowitz, Kaskan: The Mechanism of Flame Inhibition by Sodium Salts. 15th Symposium on Combustion, 329 – 336, The Combustion Institute, 1974
- [6-3] Kolb, T.; Sybon, G.; Leuckel, W.: Reduzierung der NO_x-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff durch gestufte Verbrennungsführung. 4. Tecflam-Seminar, Heidelberg, 1990.
- [6-4] Keller, R.: Primärseitige NO_x-Minderung mittels Luftstufung bei der Holzverbrennung. BWK 46 (1994), S. 483-488.
- [6-5] Beckmann, M.; Scholz, R.; Davidovic, M.; Weichert, C.: Vergasung und Verbrennung von Abfallholz in Rostsystemen. VDI-Berichte 1387, S. 395-405, 1998.

-
- [6-6] Primärseitige Stickoxidminderung als Beispiel für die Optimierung des Verbrennungsvorgangs in Abfallverbrennungsanlagen. Abschlussbericht zu einem HGF-Strategiefondsprojekt unter Koordination des Forschungszentrums Karlsruhe, ITC-TAB, 1999-2002, S. 160-169.
- [6-7] Salmenoja, K.; Mäkelä, K.: Chlorine-induced superheater corrosion in boilers fired with biofuels. 5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB), Porto, 11.-14.04.2000
- [7-1] Beckmann, M.; Scholz, R.: Vergasung von Abfällen in Rostsystemen; Born, M.; Berghoff, R. (Hrsg.): Vergasungsverfahren für die Entsorgung von Abfällen, Springer-VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1998, ISBN 3-18-990035-3

Anhang

Ergebnistabellen der Versuche

Zu Kapitel 5: Verbrennungsversuche im Chargenrost

Tabelle A 5-1: Übersicht der durchgeführten Versuchseinstellungen

Tabelle A 5-2: Farbe und Konsistenz der Schlacken

Tabelle A 5-3: Ergebnisse der Röntgen Fluoreszenz Analyse ausgewählter Aschen

Zu Kapitel 6: Verbrennungsversuche im Vorschubrost

Tabelle A 6-1: Versuchseinstellungen

Tabelle A 6-2: Gaskonzentrationen, Gastemperaturen und Luftzahlen

Tabelle A 6-3: Messwerte in der Abgasreinigung

Tabelle A 6-4: Zusammenfassung der Ergebnisse

Tabelle A 6-5: Daten der RFA-Analysen der untersuchten Reststoffe

Zu Kapitel 7: Verbrennungsversuche in der Wirbelschicht

Tabelle A 7-1: Versuchseinstellungen und -ergebnisse

Tabelle A 7-2: Ascheanalysen

Tabelle A 7-3: Daten der RFA-Analysen der Reststoffe

Tabelle A 5-1: Übersicht der durchgeführten Versuchseinstellungen (Chargenrostversuche)

Nr.	Brennstoff	W in [%]	PL/SL [m ³ /m ³]	λ_i	Dauer der Betriebspunkte
V1	Rüben-	11,0	10/50; 20/60	0,23; 0,31	3:10; 17:20
V2	schnitzel	11,0	80/50; 80/60	0,68; 0,68	6:50; 4:00
V3		11,0	60/60; 65/65; 70/70	0,59; 0,62; 0,60	2:20; 6:00; 2:00
V4		11,0	55/70	0,55	5:10
V5		11,0	80/45	0,71	3:00
V6		11,0	50/60	0,52	6:20
V7		27,4	50/30; 50/20; 50/30	0,72; 0,74; 0,83	2:20; 2:30; 4:20
V8		27,4	60/30; 70/30	0,89; 0,99	9:00; 5:20
V9		27,4	40/40; 70/30	0,69; 1,06	7:20; 5:30
V10		27,4	30/60	0,55	21:30
V11		31,8	50/20; 50/10	0,96; 0,82	1:00; 2:00
V12		33,4	30/50; 30/45; 30/35	0,67; 0,67; 0,67	1:30; 2:00; 2:30
V13		31,8	45/30; 40/20; 35/20	0,72; 0,74; 0,74	2:30; 4:20; 2:00
V14		19,1	45/50; 60/50; 70/50	0,53; 0,65; 0,70	6:20; 3:00; 3:00
V15	Pelle-	11,2	30/65; 100/50; 115/40	0,38; 0,82; 0,85	5:40; 2:50; 5:40
V16	tierte	11,2	20/55; 30/70; 30/70; 25/70	0,33; 0,38; 0,35; 0,31	7:30; 2:10; 5:40; 3:20
V17	Rüben-	11,2	90/40; 100/40; 100/40	0,70; 0,72; 0,69	3:10; 3:50; 2:20
V18	schnitzel	11,5	75/20; 80/20	1,0; 1,0	10:20; 3:00
V23		23,0	70/30	0,91	16:10
V19	Melas-	5,6	30/90; 25/85	0,33; 0,30	7:30; 24:40
V20	sierte	5,6	120/55; 130/50	0,86; 0,80	1:20; 1:10
V21	Pellets	18,1	80/20; 70/25; 50/45; 70/35	0,95; 0,89; 0,72; 0,84	2:50; 6:40; 5:20; 2:10
V22		27,8	60/10; 60/10	1,1; 1,1	4:00; 24:40
V24	Melas-	7,6	20/85	0,24	5:10
V25	sierte	7,6	110/80; 120/85	0,71; 0,72	1:10; 2:10
V26	Rüben-	26,6	75/40; 90/40	0,79; 0,84	0:50; 1:10
V27	schnitzel	26,6	30/50; 30/60	0,62; 0,56	11:10; 3:30
V28	Mel. RS	22,0	70/35; 80/25; 90/25	0,79; 0,90; 0,96	7:00; 2:30; 1:20
V29	+Melasse	22,0	15/50; 20/50	0,31; 0,38	12:10; 3:50

Tabelle A 5-2: Farbe und Konsistenz der Schlacken (Chargenrostversuche)

Nr.	Brennstoff	W in [%]	λ_1	$\theta_{\text{Probe, max}}$	Schlackeeigenschaften: Farbe / Konsistenz
V1	Rüben-	11,0	0,3	1055	oben grünlich, sonst grau-braun / pulvrig
V2	schnit-	11,0	0,7	1263	grau-braun / körnig, etwas zusammengesintert
V3	zel	11,0	0,6	1212	grau-braun / körnig
V4		11,0	0,6	1208	grau-braun / körnig
V5		11,0	0,7	1117	grau-braun / körnig
V6		11,0	0,5	1121	grau-braun / körnig
V7		27,4	0,8	1125	grau-braun / körnig
V8*		27,4	0,9	1130	grau-braun / körnig
V9		27,4	0,7	1141	grau-braun / körnig
V10*		27,4	0,6	1034	grau-braun / körnig
V11		31,8	1,0	1122	grau-braun / körnig
V12		33,4	0,7	1058	grau-braun / körnig
V13		31,8	0,7	1083	grau-braun / körnig
V14		19,1	0,6	1193	grau-braun / körnig
V15	Pelle-	11,2	0,8	1257	grau-braun bis grünlich / versintert, verglast, geschmolzen
V16*	tierte	11,2	0,3	1038	oben schwarz, unten grün-grau / versintert
V17	Rüben-	11,2	0,7	1221	grau-braun / versintert, nicht ganz so glasig, wie V15
V18	schnit-	11,5	1,0	1134	grau-braun / versintert
V23*	zel	23,0	0,9	1141	schwarz / gesinterte Platten, mit Lava ^a verklebt
V19*	Melas-	5,6	0,3	1203	schwarz / gesinterte Platten, nicht mit Lava ^a verklebt,
V20	sierte	5,6	0,9	1222	grau-braun / versintert, ohne Lava
V21*	Pellets	18,1	0,8	1189	schwarz, grau-braun / nicht ganz so sehr versintert, ohne Lava ^a
V22		27,8	1,1	1079	grau-braun, leicht grüne geschmolzene Perlen / ganz leicht verklebt & gesintert, aber bröselig, Verbund locker
V24	Melas-	7,6	0,3	1071	stellenweise grünlich, sonst grau-braun pulvrig, nicht gesintert
V25	sierte	7,6	0,7	1128	grau-braun / pulvrig, in den Ecken der Retorte versintert
V26	RS	26,6	0,8	969	grau-braun / pulvrig, in den Ecken der Retorte versintert
V27		26,6	0,6	1071	grau-braun / pulvrig, in den Ecken der Retorte versintert
V28*	Mel.	22,0	0,9	1105	braun-grau / bröselig, nicht versintert
V29*	RS+	22,0	0,4	962	grün-grau / bröselig, nicht versintert

An den Schlacken der mit * gekennzeichneten Versuche werden weitere Untersuchungen vorgenommen.

^a Mit Lava sind die kleinen Lavasteine gemeint, die den Rostboden vor zu hohen Temperaturen schützen.

Tabelle A 5-3: Ergebnisse der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse ausgewählter Aschen in Mass.-% (Chargenrostversuche)

λ_1	Muffelofen			V8	V10	V16	V23	V19	V21	V28	V29
	RS	Mel. RS	Me- lasse	RS	RS	Pel. RS	Pel. RS	Mel. Pellets	Mel. Pellets	Mel. RS+	Mel. RS+
λ_1	-	-	-	0,9	0,6	0,3	0,9	0,3	0,8	0,9	0,4
CaO	41,9	39,5	8,3	65,8	63,1	24,2	24,3	25,6	26,9	41,9	27
MgO	11,6	10,5	0,2	13	14,1	3,74	3,76	2,88	3,09	6,3	5
P ₂ O ₅	7,2	5,7	0,53	6,4	6	3,1	3,23	2,29	2,52	6,1	4,8
K ₂ O	7,4	17,3	53,5	2,21	6,3	8,9	7,5	14,7	11,3	13,1	28,7
S *						0,68		2,85	0,44		
SO ₃ *	6,5	13,5	3,77	0,26	0,91		0,14			2,13	6,2
Cl	0,1	0,59	2,69	<	<	0,034	<	0,028	<	0,086	1,04
SiO ₂	20,4	6,5	18,7	7,9	5,6	52	53,2	44,2	48	23,2	19,4
Na ₂ O	0,6	3,36	9,8	0,49	0,76	1,59	1,51	3,04	2,85	3,72	5,2
Al ₂ O ₃	2,1	0,72	1,49	0,99	0,55	3,36	3,53	2,4	2,68	1,05	0,87
TiO ₂	0,3	0,087	0,056	0,116	0,092	0,38	0,39	0,26	0,29	0,126	0,081
Cr ₂ O ₃	0,0	0,022	0,051	<	<	0,028	0,027	<	0,022	<	<
MnO	0,2	0,36	0,099	0,5	0,48	0,15	0,15	0,16	0,17	0,39	0,27
Fe ₂ O ₃	1,4	0,93	0,44	1,53	1,34	1,51	1,48	1,15	1,19	1,32	0,97
CuO	0,0	0,064	<	<	<	<	<	<	<	<	<
ZnO	0,1	0,082	0,24	<	0,022	<	<	<	<	0,022	0,062
Rb ₂ O	<	<	0,056	<	<	<	<	<	<	<	<
SrO	0,2	0,3	0,028	0,58	0,53	0,109	0,106	0,28	0,28	0,39	0,25
ZrO ₂	0,1	0,025	<	0,05	0,044	0,116	0,114	0,078	0,079	0,04	0,024
MoO ₃	<	0,022	<	<	<	<	<	<	<	<	<
BaO	0,1	0,067	0,036	0,129	0,124	0,098	0,091	0,068	0,071	0,082	0,056
WO ₃	<	0,28	0,045	<	<	<	<	<	<	<	<
PbO	<0,02	<	0,021	<	<	<	<	<	<	<	<

* Schwefel liegt in reduzierter Form (angegeben als S) oder in oxidierter Form (angegeben als SO₃) vor. Nur der höhere Anteil wird vom Apparat ausgegeben. < bedeutet kleiner als die Nachweisgrenze. Die Anteile der Elemente F, Sc, V, Co, Ni, Y, Nb, Sn und Ta befinden sich bei allen Schlacken unter der Nachweisgrenze und werden folglich gar nicht angegeben. In roter fett gedruckter Schrift sind die maximalen Werte eines Elements hervorgehoben.