

Ascheproblematik in biomassegefeuerten Wirbelschichtanlagen

B. Gatterinig, U. Hohenwarter, J. Karl

Institut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz, Inffeldgasse 25B, 8010 Graz,
Austria, Telefon:+43 (0)316 873 7811, Fax: DW 7305, e-mail: bernhard.gatterinig@tugraz.at

Kurzfassung:

In Hinblick auf die Einhaltung der Kyoto Ziele werden große Anstrengungen unternommen, alternative Energiequellen zu finden. Einer dieser Ansätze ist der Ersatz fossiler Energieträger durch biogene Rohstoffe. Am Sektor der elektrischen Energieerzeugung hat sich für diese Aufgabe die Wirbelschichtfeuerung als sehr geeignet erwiesen. Die Hauptvorteile im Vergleich zu Rost- oder Staubfeuerungen sind die Möglichkeit Brennstoffe mit niedrigem Heizwert zu nutzen, große Mengen an Asche zu verkraften und geringe NO_x und SO₂ Emissionen zu verursachen.

Jedoch kommt es gerade bei biogenen Brennstoffen zu Problemen, die sich aus der Zusammensetzung der Asche ergeben. Diese weist hohe Anteile an Alkalien - vor allem Kalium - und Chlor auf, die auch mit den Hauptproblemen – niedrige Ascheschmelzpunkte und Korrosion – in Zusammenhang stehen.

In Wirbelschichtreaktoren sind vor allem der Rauchgaszug mit den Heizflächen und das Bett selbst betroffen. Bei Ersterem kommt es zu „Fouling“, also dem Anbacken von Ascheablagerungen an den inneren Oberflächen, mit dem Effekt, dass sich die Wärmeübergänge an den Heizflächen verschlechtern, oder dass in Extremfällen der gesamte Rauchgaskanal verlegt werden kann. An diesen Ablagerungen kann sich auch das Chlor aus der Biomasse anreichern und zur Hochtemperaturkorrosion führen. Dabei wird dieses aufgrund seiner unterschiedlichen Affinität zu Kalium und Eisen an die Rohrwände der Heizflächen transportiert, dort ständig regeneriert und führt so zur Zerstörung des Werkstoffs.

Im Wirbelbett selbst kommt es zum Schadensbild der Agglomeration, also dem Zusammenwachsen der Bettmaterialpartikel, mit dem Resultat, dass das Bett nicht mehr fluidisiert werden kann. Der Grund für diesen Effekt ist die Bildung niedrighschmelzender Eutektika aus Kalium und dem häufig als Bettmaterial eingesetztem Quarzsand. Diese Mischkristalle mit Schmelzpunkten von knapp über 700°C bilden Schichten um die Partikel („Coatings“), die zu einer Erhöhung der interpartikulären Adhäsionskräfte führen. Wenn die Kräfte die gleichen Größenordnung wie Auftriebs- und Gewichtskraft – die definierenden Kräfte des Wirbelbetts – erreichen, kommt es zur Agglomeration.

Diese Arbeit präsentiert einen Überblick über die verschiedenen Ausprägungsformen der oben genannten Probleme. Dazu werden die Auswirkungen anhand von Beispielen in Großanlagen beschrieben, die Mechanismen die zu deren Entstehung führen beleuchtet und darauf aufbauend mögliche alternative Gegenmaßnahmen mit dem heutigen Stand der Technik verglichen.

Keywords: Wirbelschicht; Ascheagglomeration; Hochtemperaturkorrosion

1 Einleitung

Die Nutzung von Biomasse hat im Laufe der letzten Jahre einen stetig wachsenden Anteil am Sektor der erneuerbaren Energien erlangt. Gründe dafür sind ein erweitertes Brennstoffspektrum aufgrund der Erschließung neuer Energiepflanzen und der Nutzung biogener Reststoffe, sowie die technologischen Fortschritte bei den Feuerungssystemen. Einen großen Anteil daran hat die Wirbelschichtfeuerung, die prinzipbedingt für eine Vielzahl unterschiedlicher Brennstoffe geeignet ist und es damit auch erlaubt, Biomassen zu nutzen, die in konkurrierenden Systemen nicht einsetzbar wären. Die Hauptvorteile der Wirbelschicht liegen in der Möglichkeit niederkalorische, aschereiche Brennstoffe zu verfeuern, niedrige Brennkammertemperaturen zu ermöglichen und geringe Emissionen zu verursachen. Dem gegenüber stehen ein erhöhter Eigenenergiebedarf, sowie die in dieser Arbeit diskutierten Ascheprobleme. Es soll hier ein Überblick geschaffen werden über die Mechanismen, die Auswirkungen und mögliche Gegenmaßnahmen, wobei die nur auf Wirbelschichten beschränkten Agglomerationsprobleme detaillierter betrachtet werden, als die auch in anderen Feuerungssystemen vorkommenden Effekte – Fouling und Korrosion.

Aktuell beläuft sich der weltweite Einsatz von Biomasse zur Energiebereitstellung auf etwa 10-15% [Kahn, 2009]. In Hinblick auf die Reduktion der CO₂ Emissionen soll dieser Anteil jedoch deutlich erhöht werden. So sollen in Schweden bis 2020 über 40% der Primärenergie aus Biomasse bereitgestellt werden, weltweit über 30% bis 2100 [Nakicenovic, 2000; Nutek, 1996]. Einen großen Anteil an diesem Anstieg sollen neue Energiepflanzen, sowie die Nutzung biogener Reststoffe haben. Um diese große Bandbreite unterschiedlicher Brennstoffe beschreiben zu können soll hier der Versuch einer Klassifizierung erfolgen.

2 Charakterisierung der Biomasseaschen

Biomasse als Überbegriff für Brennstoffe umfasst ein sehr breit gefächertes Spektrum an Substanzen. Dieses Kapitel soll einen Überblick verschaffen und die ascherelevanten Eigenschaften klassifizieren. Prinzipiell lässt sich die Biomasse in sechs Kategorien einteilen [Kahn, 2009]:

- Holz und holzartige Biomasse
- Halmartige Biomasse
- Biogene Abfallstoffe (Klärschlamm etc.)
- Biogene Reststoffe (agrikulturell und industriell)
- Aquatische Biomasse (Algen etc.)
- Energiepflanzen

Jede dieser Gruppen zeichnet sich durch besondere Eigenschaften bezüglich Zusammensetzung, Verbrennungsverhalten und auch der entstehenden Aschen aus. Für die Verbrennung sind Informationen wie der Heizwert, der Anteil an Inertmaterial (Asche und Wassergehalt), sowie der Anteil an Flüchtigen von Interesse. Darauf aufbauend können die Prozessparameter für die energetische Nutzung bestimmt werden. Weiters interessieren hier die Stoffe die zu gasförmigen Emissionen führen, etwa Chlor, Stickstoff oder Schwefelgehalt. Über das Verhalten der Aschen gibt die Analyse der mineralischen Bestandteile Aufschluss.

2.1 Bestandteile

Die Hauptbestandteile der Biomasseaschen sind Erdalkalimetalle (Kalzium, Magnesium), Silizium, Alkalien (Kalium, Natrium), sowie Phosphor, Schwefel und einige metallische Komponenten (Eisen, Aluminium, etc.). Ihre relative Häufigkeit lässt sich wieder verschiedenen Biomassekategorien zuordnen, so ist in halmgutartiger Biomasse der Anteil an Alkalien sehr hoch, während Holz und holzartige Biomassen hohe Gehälter an Kalzium aufweisen. Öhmann (2000) konnte eine große Anzahl verschiedener Biomassen mittels Hauptkomponentenanalyse in vier Sektoren einteilen. In Abbildung 1 sind diesen Sektoren einige Gruppen aus obiger Klassifizierung zugeordnet. Man erkennt wieder die Zuordnung der Hölzer zu kalziumreichen Aschen, den breiten Bereich der Halmgutartigen von silikatreichen zu alkalienreichen Substanzen und die Abfallstoffe und Kohle – incl. Torf – bei den metallreichen Sorten.

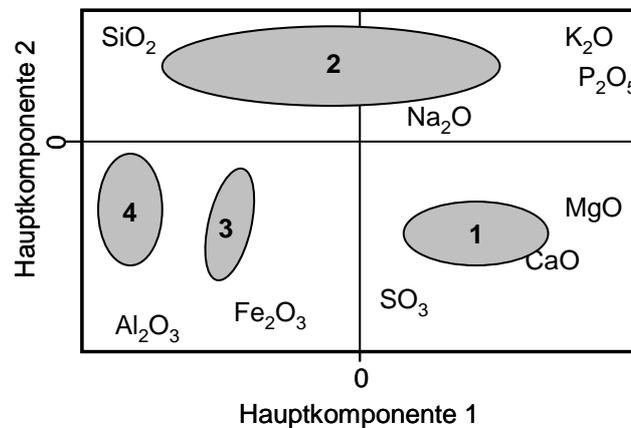


Abbildung 1: Einteilung von Brennstoffen nach ihren Aschekomponenten. [Adaptiert nach Öhmann, 2000] 1) Holzartige, 2) Halmgutartige, 3) Abfallstoffe, 4) Kohlen

Die einzelnen Elemente liegen in der Pflanze in unterschiedlichen Verbindungen vor. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Elemente. Entsprechend ihres Vorkommens in der Biomasse verhalten sich die inorganischen Bestandteile auch bei der Verbrennung. So geht das Kalium - >90% liegen als KCl vor – bei Temperaturen über 770°C in die Flüssigphase über und beginnt teilweise zu verdampfen. Die Kalziumverbindungen hingegen sind bis zu sehr hohen Temperaturen als Feststoff vorhanden.

Tabelle 1: Erscheinungsformen der inorganischen Elemente in der Biomasse [Doshi, 2009]

Element	Ionisches Salz	Organisch gebunden	Minerale
K	Kaliumnitrat		
	Kaliumchlorid		
Ca	Kalziumnitrat	Kalziumpektine	Kalzium Oxalat
	Kalziumchlorid		
	Kalziumphosphat		
Si	Amorphes Silizium		Phytolith
			Quarz

In der Asche finden sich je nach Zusammensetzung wieder typische Verbindungen. Das Kalium liegt in der Flugasche als KCl oder Kaliumsulfat vor, im Bett bildet es, je nach vorhandenen Partnern Silikate ($K_2Si_2O_5$) oder Aluminiumsilikate ($KAlSiO_4$) aus. Auch das Kalzium liegt zumeist gebunden vor, hauptsächlich als Sulfat, Karbonat oder Silikat. Auch die Verbindung mit Phosphor als Hydroxylapatit ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) wird oft angetroffen. Die metallischen Komponenten liegen bevorzugt als Oxide vor (MgO , Fe_2O_3 , etc.). [Llorente, 2006; Dahl, 2009; Steenari, 1999; Vamvuka, 2008].

2.2 Schmelzverhalten

In engem Zusammenhang mit dem Auftreten von Asche-problemen steht deren Schmelzpunkt. Erst durch die Ausbildung einer flüssigen Phase kommt es zu einer erhöhten Tendenz zu Ablagerungen und die erleichterte Diffusion in Flüssigkeiten beschleunigt die schädlichen Prozesse. Die Bestimmung der Ascheschmelztemperatur erfolgt standardmäßig nach DIN 51730, mittels Ascheschmelzmikroskop. Dabei wird eine Probe des Brennstoffs verascht, in eine genormte Form gebracht (Kegel, Quader, etc.) und erhitzt. Aus der Verformung dieses Körpers können dann die Eckpunkte des Schmelzverhaltens bestimmt werden (Erweichungspunkt bis Fließtemperatur). In Abbildung 2 wurden aus einer Vielzahl eigener Messungen die Aschezusammensetzung den nach DIN 51730 ermittelten Erweichungstemperaturen gegenübergestellt. Den größten Einfluss übt hierbei das Kalzium aus, das bei erhöhten Anteilen die Erweichung der Asche zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Auch das Magnesium kann diesen Effekt hervorrufen. Gegenläufig verhalten sich Silizium, Kalium und Phosphor, wenn auch in geringerem Maße.

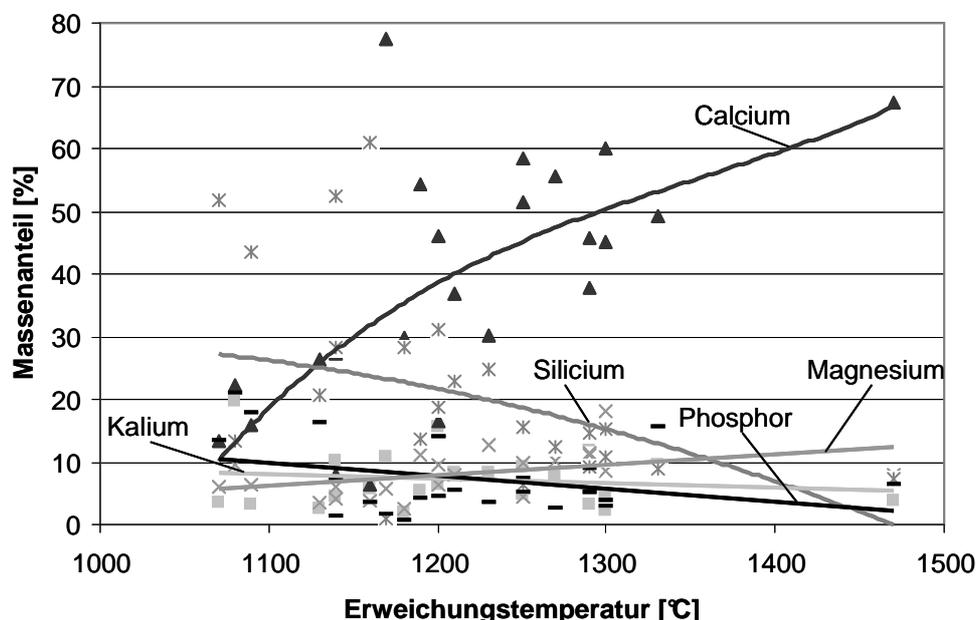


Abbildung 2: Zusammenhang zwischen Aschekomponenten und Erweichungstemperatur

Im Bereich der Wirbelschichtfeuerung ist diese Methode jedoch umstritten, da sie weder den Einfluss des Bettmaterials, noch die Fraktionierung der Asche innerhalb der Feuerung beachtet. Aus diesem Grund haben sich für die Bestimmung der Einsatztemperatur eines Brennstoffs Wirbelschichtanlagen im Labormaßstab etabliert, die die Verhältnisse in

kommerziellen Großanlagen besser abbilden können. Einen Vergleich der Standardmethode mit Experimenten an einer Laboranlage liefert Abbildung 3. Es ist erkennbar, dass die DIN 51730 teilweise deutlich zu hohe Werte liefert und so nicht zur Vorhersage der Eignung eines biogenen Brennstoffs für Wirbelschichtfeuerungen herangezogen werden kann.

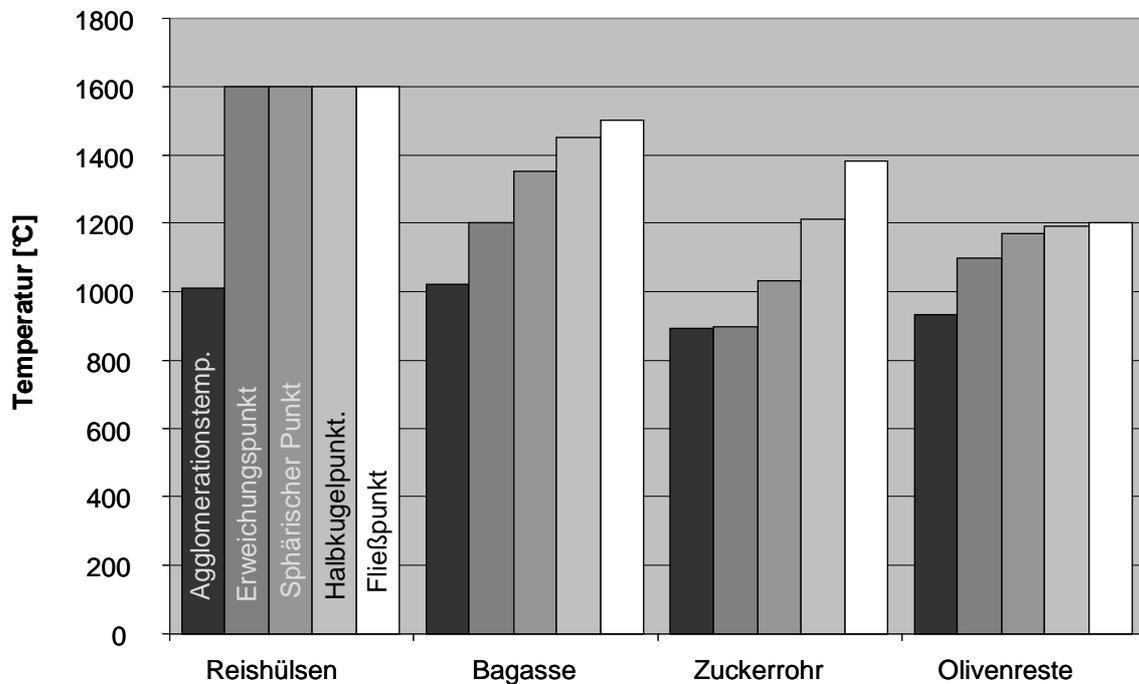


Abbildung 3: Vergleich der Agglomerationstemperaturen mit den nach DIN 51730 ermittelten Werten [Natarajan, 1998]

Zur Vorhersage des Ascheverhaltens in Feuerungssystemen hat sich auch die Verwendung von Indizes etabliert. Für Kohle besteht bereits ein langer Erfahrungsschatz, so dass die Grenzwerte mit guter Näherung das Verhalten der Asche vorhersagen. Bei der Biomasse gestaltet sich die Vorhersage schwieriger, da das Material eine sehr breit gefächerte Zusammensetzung, und damit auch grob abweichende Eigenschaften aufweist. Trotzdem wurden auch hier entsprechende Indizes gefunden, mit denen gute Ergebnisse erzielt wurden. In Tabelle 2 sind einige dieser Kennzahlen aufgelistet.

Tabelle 2: Indizes zur Bestimmung des Ascheverhaltens. 1) Effenberger, 2000; 2) Vamvuka, 2008; 3) Visser, 2004

Kennzahl	Definition	Grenzwert für störungsfreien Betrieb
<i>Kohle:</i>		
Siliziumoxid Verhältnis ¹⁾	$SR = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$	SR > 72
Basen – Säuren Verhältnis ¹⁾	$\frac{B}{A} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$	B/A < 0,8
Verschlackungskennzahl ¹⁾	$RS = \frac{B}{A} \cdot s$	RS < 2
Alkali Kennzahl ¹⁾	$AK = (Na_2O + 0,659K_2O) \cdot a$	AK < 0,3
<i>Biomasse:</i>		
Alkali Index ²⁾	$AI = \frac{kg(K_2O + Na_2O)}{GJ}$	AI > 0,34: Fouling wahrscheinlich 0,17 < AI < 0,34: Fouling möglich
Betttagglomerationsindex ²⁾	$BAI = \frac{Fe_2O_3}{K_2O + Na_2O}$	
Agglomerationsindikator I1 ³⁾	$I1 = \frac{Na + K}{2S + Cl}$	I1 > 1: Fouling I1 > 1: Agglomeration
Agglomerationsindikator I2 ³⁾	$I2 = \frac{Na + K + Si}{Ca + P + Mg}$	I2 < 1

2.3 Vorgänge im Boiler

Bei der Verbrennung von Biomasse kommt es zu einer Fraktionierung der Aschekomponenten. Diese können als Flugasche in den Rauchgaskanal verfrachtet werden, oder als Bettasche im Brennraum verbleiben. Die Flugasche wird weiter unterteilt in einen Feinanteil („Submicron“) und eine Grobfraktion („Supermicron“) mit dem Partikeldurchmesser als Unterscheidungskriterium. Auch in ihrer Entstehung bestehen Unterschiede (siehe Abbildung 4). Die Submicron Partikel entstehen durch homogene Nukleation (Keimbildung) aus einer dampfförmigen Spezies (meist KCl oder K₂SO₄). Bei Unterschreiten der Sättigungstemperatur kommt es zur spontanen Bildung von Molekülclustern (Keimen), die durch weitere Materialanlagerung zum Asche / Aerosolpartikel heranwachsen. Liegen im Rauchgas jedoch bereits Kondensationskeime vor, etwa Feinanteile des Bettmaterials, oder

nichtflüchtige Aschebestandteile (Ca, Si,...), so wird bevorzugt die heterogene Kondensation stattfinden. Dabei lagert sich die gesättigte Dampfspezies an den gebotenen Keimen an und führt so zum Partikelwachstum [Doshi, 2009]. Beide Partikelarten können durch Koagulation oder Agglomeration weiter an Größe zunehmen. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich - unabhängig vom Brennstoff - zwei Maxima in der Korngrößenverteilung der Flugasche ausbilden, eines mit Durchmessern $<1\mu\text{m}$, hauptsächlich aus Kalium und Chlor aufgebaut und das zweite Maximum bei etwa $10\mu\text{m}$, mit großen Anteilen an Ca, Si und P [Valmari, 1999].

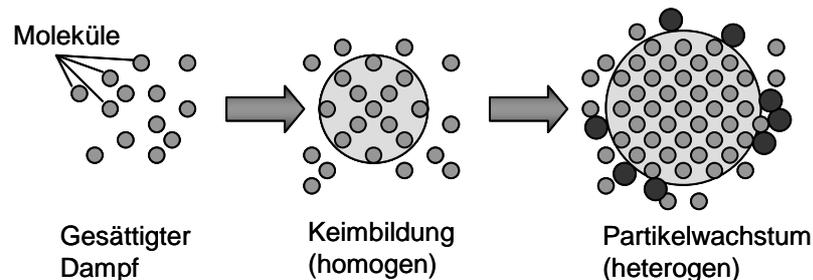


Abbildung 4: Bildungsmechanismen von Aerosolpartikeln

Valmari untersuchte auch die Verteilung der Asche (aus Waldrestholz) im Gesamtprozess. Über Massenbilanzen der zu- und abgeführten Substanzen kam er zum Resultat, dass etwa 30-40% massebezogen im Bett verbleiben. Dieselben Raten erreichen auch Ca und P, was auf eine Gleichverteilung dieser Substanzen in Bett und Flugasche hindeutet. Kalium hingegen wird deutlich stärker im Bett gebunden (zu 45-55%) während S und Cl zum Großteil ausgetragen werden. Der Schwefel wird dann hauptsächlich in der Grobfraction der Flugasche gefunden, während Chlor fast ausschließlich in der Gasphase verbleibt. Es liegt dann als HCl oder KCl vor – auch etwa 7% des Kaliums wurden in der Dampfphase gefunden. Der große Anteil des Kaliums im Bett ist auf dessen Reaktionen mit dem Quarzsand (SiO_2) zurückzuführen. Es bilden sich Kaliumsilikate ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oder $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) die sehr niedrige Schmelzpunkte (etwa 770°C) aufweisen. Diese Substanzen sind auch die Hauptursache für die weiter unten beschriebenen Agglomerationsprobleme.

3 Mechanismen und Auswirkungen der Asche Probleme

3.1 Fouling / Slagging

Unter den Begriffen Fouling und Slagging versteht man die Ablagerung von Asche an Heizflächen beziehungsweise an den Wänden des Rauchgaskanals. Die Auswirkungen sind eine Änderung der Strömungsverhältnisse – bis hin zur vollständigen Verlegung des Rauchgaswegs - sowie die Herabsetzung des Wärmeübergangs an den Heizflächen durch die Isolierende Wirkung der Ascheschichten. In Großanlagen erzwingen diese Effekte die Installation von Reinigungsverfahren, können in vielen Fällen aber auch zu Anlagenstillständen führen.

Die Anlagerung von Partikeln geschieht überall dort, wo die Ascheteilchen der Strömung des Gases nicht mehr folgen können (vgl. Abbildung 5). Gründe dafür sind einerseits die Unterschreitung der Partikelsinkgeschwindigkeit, andererseits die Trägheit der Partikel. Ersteres kann erreicht werden wenn die Partikel zu groß werden, oder die Rauchgasgeschwindigkeit lokal absinkt. Beispiele hierfür wären Toträume im Rauchgaskanal oder die Lee-Seite von Wärmetauscherrohren.

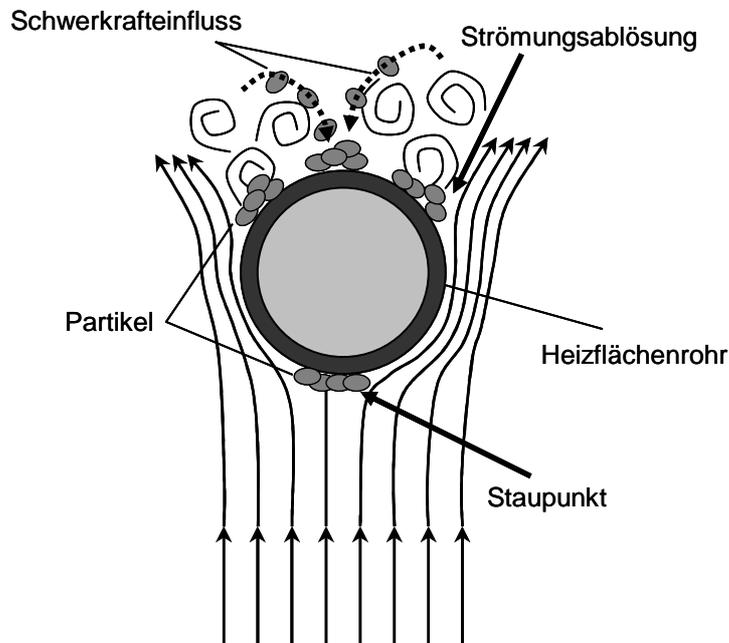


Abbildung 5: Mechanismen der Partikelablagerung

Zur Beschreibung der Ablagerung aufgrund der Trägheitskraft dienen einerseits die Stokes Zahl (Gl. 3-1), andererseits die kritische Haftgeschwindigkeit V_s [Abdullah, 2003]. Die Haftgeschwindigkeit wird im Fall sauberer Rohre und fester Partikeln im Staupunkt (Gasgeschwindigkeit = 0) und im Ablösepunkt (Scherkräfte = 0) unterschritten. Kommt es jedoch zum Schmelzen der Aschen erhöht sich V_s und es kann mit vermehrter Ablagerungstendenz gerechnet werden.

$$Stk = \frac{\rho_p d_p U_\infty}{9\mu_g D_{Rohr}} \quad (Gl. 3-1)$$

Ein weiterer Mechanismus, der hauptsächlich die Submicron Partikel betrifft, ist die Thermophorese [Valmari, 1999]. Hierbei werden Teilchen entlang eines Temperaturgradienten bewegt. Die Richtung ist zumeist von heiß zu kalt, würde also im Rauchgaskanal einer Anlagerung an die Wärmetauscherrohre entsprechen. Der Umfang dieses Effekts ist jedoch deutlich kleiner als der, der zuvor genannten Phänomene, was wohl auch am geringeren Angebot an Feinfraktion in der Flugasche liegt. Jedoch kann durch die Thermophorese ein Hauffilm für die Anlagerung größerer Partikel gebildet und damit deren Anlagerung erleichtert werden.

3.2 Chlorkorrosion

Biomasse hat im Vergleich zu fossilen Brennstoffen einen hohen Chlorgehalt. Vor allem in schnellwachsenden Arten wie den halmgutartigen finden sich zum Teil sehr hohe Anteile. Der Ursprung des Chlors ist in der Zellflüssigkeit der Pflanzen, wo es für osmotische Prozesse und damit den Wasserhaushalt des Organismus zuständig ist. In Feuerungssystemen bewirkt das Chlor eine Zerstörung der metallischen Werkstoffe durch die Mechanismen der Korrosion. In Biomassekesseln gibt es drei Varianten, durch die das Chlor seine Wirkung entfalten kann [Kahn, 2009]:

- Gasphasenkorrosion
- Flüssigkeitskorrosion
- Festphasenkorrosion

Bei ersterem kommt es zur direkten Reaktion von Cl_2 mit dem Werkstoff, während in der Flüssigphase eine wässrige Lösung vorliegt (HCl). Die Festphasenkorrosion, auch als Hochtemperaturkorrosion bezeichnet, beruht auf einer Reihe chemischer Reaktionen, die zu einer Anreicherung von Chlor in den Ascheablagerungen an Heizflächen führen. Eine schematische Darstellung der Vorgänge liefert Abbildung 6, die zugehörigen Reaktionsgleichungen (Gl. 3-2) bis (Gl. 3-5).

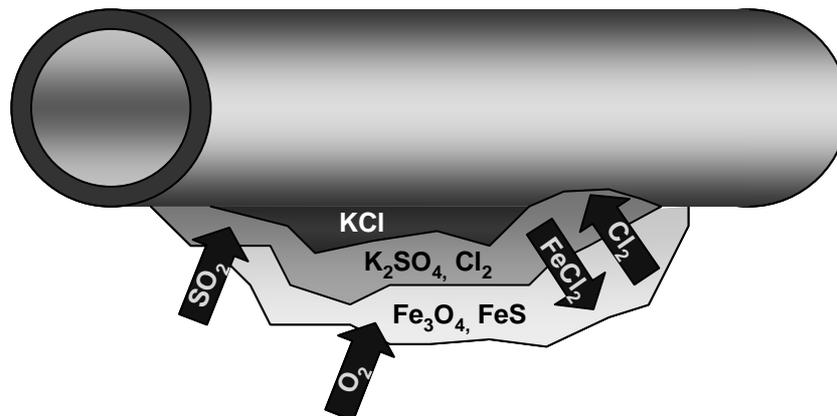


Abbildung 6: Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion [Karl, 2006]



Der Vorgang beginnt mit der Anlagerung von KCl an den Rohren (Mechanismen dazu siehe Kap.3.1). Dieses reagiert mit dem SO_2 im Rauchgas und bildet K_2SO_4 und reines Chlor. Das Chlor verbindet sich dann mit dem Eisen aus dem Rohrwerkstoff zum flüchtigen FeCl_2 , welches an die Oberfläche der Ablagerungen drängt. Dort findet das Eisen im Sauerstoff oder Schwefel jedoch bevorzugte Reaktionspartner und lässt das Cl_2 in der inneren Schicht

zurück. Durch diese Kettenreaktion kommt es zu einer Anreicherung von Chlor an den Rohrwänden, die zu einer raschen Zerstörung des Materials führt. Es können Abtragraten von 1-2mm pro Jahr erreicht werden [Karl, 2006].

3.3 Agglomeration des Bettmaterials

Eines der größten Probleme bei der Nutzung biogener Brennstoffe in Wirbelschichten besteht in der Tendenz zur Agglomerationsbildung im Bettmaterial. Dabei verbacken die Partikel zu immer größeren Klumpen (Agglomeraten) und verhindern eine weitere Fluidisierung des Betts. Die Ursache dieses Zusammenbackens ist eine Erhöhung der Adhäsionskräfte zwischen den Bettmaterialpartikeln aufgrund des teilweisen Schmelzens der Biomasseasche. Die Interaktion von Asche und Bettmaterial kann auf verschiedene Arten erfolgen, die zwei wichtigsten zeigt Abbildung 7.

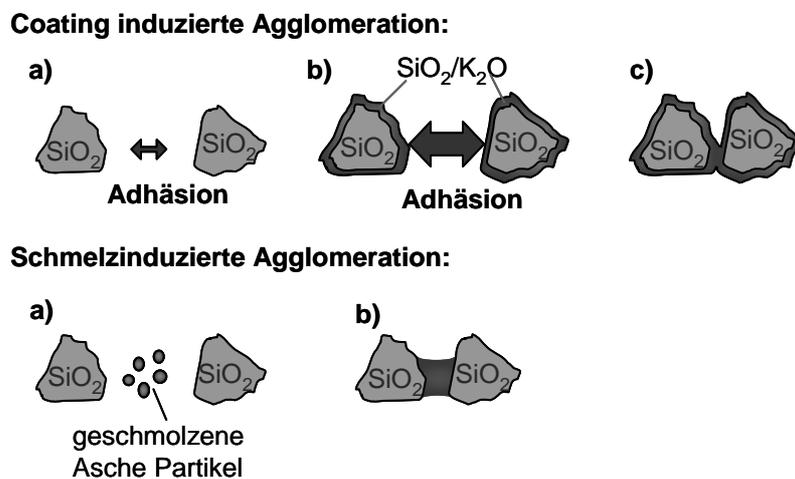


Abbildung 7: Varianten der Agglomeratbildung [Öhmann, 2000]

Einerseits kommt es zu Bildung von Ascheschichten (Coatings) um die Partikel, die beim Aufschmelzen die Adhäsionskräfte erhöhen. Dieser Effekt ist üblicherweise bei holzartigen Biomassen anzutreffen. Bei halmgutartigen überwiegt der Mechanismus der schmelzinduzierten Agglomeration. Hier schmilzt die Asche unabhängig vom Bettmaterial, formt Flüssigkeitsbrücken zwischen den Teilchen und führt damit zur Agglomeration. Im Folgenden wird der Fokus auf die „Coating induzierte“ Agglomeration gelegt, da dies die häufigere Form bei der Verbrennung von Biomasse darstellt [Visser, 2004].

Der Aufbau der Ascheschichten zeigt viele Parallelen über ein weites Brennstoffband. Es kommt zur Ausbildung zweier Schichten, einer kompakten Innenschicht, deren Aufbau auf das ternäre System $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ beschränkt ist und eine poröse Außenschicht, die in ihrer Zusammensetzung der Brennstoffasche ähnelt [Gattermig, 2008]. Zur Bildung der Schichten gibt es mehrere propagierte Mechanismen (vgl. Abbildung 8) [Öhmann, 2000]:

- Zusammenstoß von Ascheteilchen mit Bettmaterialpartikeln
- Anlagerung von geschmolzenen Aschepartikeln
- Reaktionen mit gas(dampf)förmigen Ascheanteilen

Punkt eins entspricht den Phänomenen die in Kap.3.1 beschrieben wurden. Um am Bettmaterial anzuhafte, müssen entsprechende Größenverhältnisse der Partikel vorherrschen und die Aufprallgeschwindigkeit im vorgegebenen Rahmen sein. Eine bereits vorhandene Schicht aus – teilweise geschmolzener - Asche kann die Vorgänge erleichtern. Diese Tatsache und die im REM ermittelten Zusammensetzungen legen nahe, dass mit diesem Mechanismus vor allem die porösen Außenschichten gebildet werden. Der Effekt der geschmolzenen Aschetropfen stellt einen Übergang zur schmelzinduzierten Agglomeration dar, ist also beschränkt auf Aschen mit sehr geringem Schmelzpunkt, beziehungsweise lokal stark überhöhte Temperaturen im Bett. Der letzte Punkt beinhaltet sowohl die Kondensation verdampfter Spezies, als auch Gas – Feststoffreaktionen. Es kommt dabei zur Anlagerung von Alkalien und Kalzium ans Bettmaterial unter Bildung neuer Verbindungen. Die genauen Vorgänge sind jedoch wenig untersucht. Des Weiteren wurden mögliche Reaktionsprodukte bei röntgenkristallographischen Untersuchungen nicht in den Schichten angefundenes [Llorente, 2006], sodass dieser Mechanismus eher zu vernachlässigen ist.

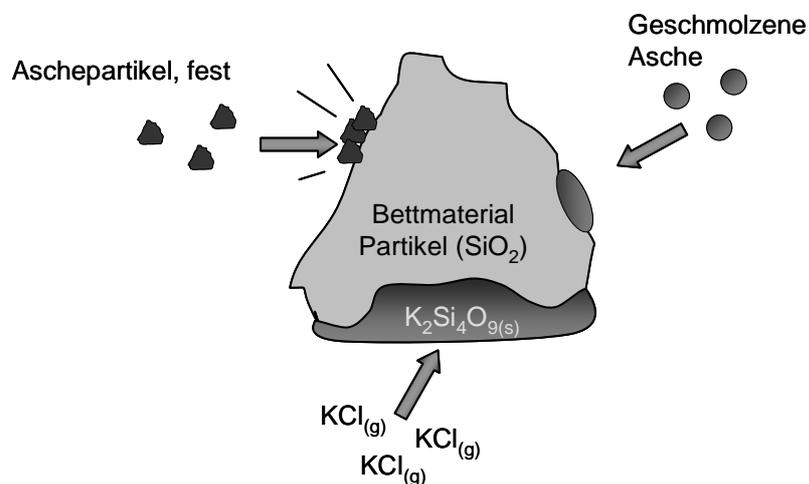


Abbildung 8: Mechanismen der Coating Bildung. 1) Aufprall fester Ascheteilchen, 2) Anlagerung geschmolzener Asche, 3) Gas - Feststoff Reaktionen

Am wahrscheinlichsten kommt es zu einer Anlagerung partiell geschmolzener Ascheteilchen und einer anschließenden Umorientierung der einzelnen Komponenten durch Diffusionsprozesse. So wurde von Brus, 2005 beobachtet, dass das Wachstum der inneren Schicht zum Kern des Partikels hin gerichtet ist, während die umgebende poröse Schicht nach außen wächst. Ein weiteres Phänomen, das auch in eigenen Messungen bestätigt wurde, ist die Anreicherung von Alkalisilikaten in Rissen oder Spalten des Bettmaterialkorns. Das gebildete Silikat (K₂Si₂O₅) hat Schmelzpunkte unter 800°C kann also in flüssiger Form in die Spalten eindringen. Durch die erhöhte Beweglichkeit der Kaliumatome in der Schmelze setzt dann ein erhöhter Angriff auf das Grundmaterial des Kornes ein [Brus, 2005].

4 Gegenmaßnahmen

Um die negativen Auswirkungen der oben beschriebenen Effekte zu minimieren gibt es eine Reihe verschiedener Ansätze. So können über eine Änderung der Prozessparameter die Bildungsmechanismen unterbunden, oder durch die Änderung der Aschezusammensetzung die chemischen Voraussetzungen für diese Effekte beseitigt werden.

4.1 Prozessführung

Unter diesem Punkt werden alle Eingriffe in den Verbrennungsprozess, also Variation von Temperaturen, Geschwindigkeiten, Strömungsführungen oder ähnliches verstanden. Den größten Einfluss hat hierbei die Senkung der Brennkammertemperatur. Lin, 2003 konnte damit eine deutliche Verlängerung der Agglomerationszeiten (Zeit bis zum Eintreten der ersten Agglomeration) erreichen (vgl. Abbildung 9). Der Effekt beruht auf einer Verringerung des Anteils an geschmolzener Asche in der Brennkammer. Auch die Verflüchtigung von Aschekomponenten kann so verringert und damit ein positiver Einfluss auf Fouling und Korrosion erzielt werden. Die Realisierung dieser Temperaturreduktion erfolgt idealerweise über eine Luftstufung, aber auch gekühlte Brennkammern oder eine Rauchgasrezirkulation können diesen Effekt erreichen. Auch eine Anpassung der Dampfparameter, beziehungsweise eine geschickte Anordnung der Heizflächen im Rauchgaskanal wird angewandt. Von besonderem Interesse ist hier die Hochtemperaturkorrosion, die bevorzugt im Bereich von 450 bis 550°C stattfindet [Karl, 2006].

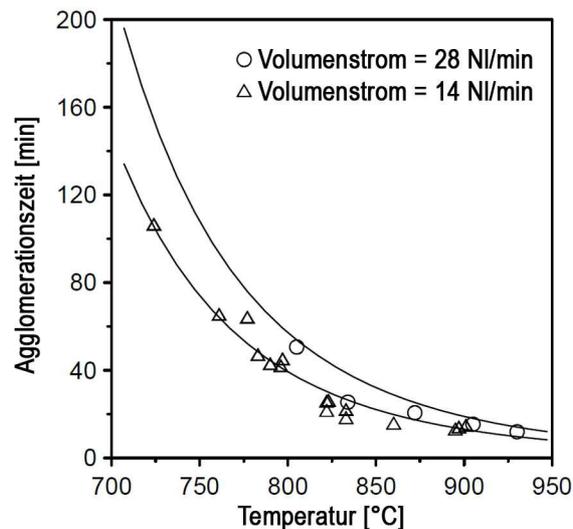


Abbildung 9: Einfluss der Brennkammertemperatur auf die Agglomerationszeit [Lin, 2003]

Zur Bekämpfung der Agglomeration wird häufig eine hohe Austauschrate des Bettmaterials gewählt. Damit wird die Anreicherung von Alkalien im Bett unterbunden und bereits entstandene Agglomerate können abgeführt werden. Die Festlegung der Austauschrate erfolgt zumeist auf Erfahrung und kann Änderungen in der Brennstoffzusammensetzung nur schlecht berücksichtigen. Daher ist man bestrebt, eine Online Überwachung bezüglich der Agglomerationstendenzen zu verwirklichen. Nijenhuis, 2007 verwendet dazu eine statistische Auswertung (Attraktor-Vergleich) der Druckschwankungen im Bett. Diese werden in einem Referenzfall analysiert und dann mit den aktuellen Werten verglichen. Basierend auf dieser Methode hat Bartels, 2009 die Wirksamkeit von Notmaßnahmen zur

Agglomerationsverhinderung evaluiert. Er kam zum Schluss, dass höhere Fluidisierungsgeschwindigkeiten und eine temporäre Absenkung der Temperatur die Agglomeration nur verzögern, nicht jedoch verhindern können. Dies war nur durch erhöhte Bettmaterialaustauschraten möglich, die auf diese Weise sehr effizient eingesetzt werden können. Auch die Zugabe von Kaolin zeigte gute Ansätze, jedoch waren die Zugabemodalitäten (Ort, Korngröße, Dosierung) noch zu optimieren.

Die Eingriffe in den Prozess haben sich als wirksam erwiesen, um die Ascheprobleme zu beherrschen. Allerdings stellen sie meist nur Kompromisse aus Betriebszeit, Wirkungsgrad und Kosten dar, haben also noch Optimierungspotential. Die Ansätze zum bedarfsgerechten Einsatz dieser Mittel mit Hilfe von Online Überwachung zeigen jedoch gute Erfolge.

4.2 Bettmaterialien

Bei den bisherigen Ausführungen wurde davon ausgegangen, dass Quarzsand als Bettmaterial eingesetzt wird. Dieses bildet jedoch bevorzugt mit Kalium niedrigschmelzende Verbindungen, die zu den beschriebenen Problemen führen. Daher ist man bestrebt, das Bettmaterial durch Alternativen zu ersetzen, die dieses Verhalten nicht zeigen. Zu Beachten sind dabei mögliche Nebeneffekte, etwa ein geändertes Verhalten bezüglich Abrasion, oder der Langzeitbeständigkeit des Materials (Kornbruch). In Tabelle 3 ist eine Zusammenfassung möglicher Bettmaterialien aufgelistet.

Tabelle 3: Alternative Bettmaterialien

Gruppe	Bezeichnung	Chemische Formel
Silikate:		
	Olivin	$(\text{Mg,Mn,Fe})_2[\text{SiO}_4]$
	Kaolin	$\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
	Feldspat	$(\text{Ca,K,Na})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$
Carbonate:		
	Kalkstein	CaCO_3
	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Magnesit	MgCO_3
Andere:		
	Bauxit	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	GR Granulate	Ca, Si, Fe, Al
	Schlacke aus Schmelzfeueröfen	Si, Ca, Mg, Al
	Alumina	Al, Si, Ti

Mehrere Autoren haben diese Varianten auf ihre Tauglichkeit in Großanlagen überprüft. So kam es bei Sun, 2008 zu agglomerationsbedingter Defluidisation des Betts bei der

Verwendung von Quarzsand und Verbrennung von Baumwollstengeln bei 800°C. Ein Wechsel des Bettmaterials zu Alumina eliminierte diese Tendenz und auch bei 880°C wurden im Bettmaterial keine Agglomerate gefunden. Es wurde jedoch keine Aussage über die abrasive Wirkung dieses Materials getroffen. Auch Werther, 2000 berichtet vom positiven Einfluss dieses Materials bei der Verbrennung von Erdnussschalen. Vamvuka, 2008 konnte denselben Effekt mit dem Einsatz von Natrium-Feldspat erzielen. Es wurden Olivenholz und -kerne in einer stationären Wirbelschicht bei 800°C verbrannt, die beim zuvor eingesetzten SiO₂ zu Agglomerationen führten. Nuutinen, 2004 verglich die Coatings auf den Bettmaterialkörnern von reinem Quarzsand, einem Quarz-Feldspat Gemisch und dem proprietären kalziumreichen GR Granulat. Als Brennstoffe wurden verschiedene Holzarten, sowie biogene Reststoffe (Klärschlamm, Hühnermist) eingesetzt. Wieder bildeten sich bei den Sandbetten Agglomerate, die bei Einsatz des GR Granulats nicht mehr auftraten. Das Verhalten von Kalkstein wurde durch Natarajan, 1998 untersucht. Hier kam es bei den eingesetzten Brennstoffen (Reisschalen, Bagasse, Zuckerrohr- und Olivenreste) jedoch zu keiner wesentlichen Verbesserung des Agglomerationsverhaltens gegenüber dem Quarzsand. Schließlich wurde von Pettersson, 2009 die Eignung von Olivin und gemahlener Schlacke aus einem Schmelzfeuerofen als Bettmaterial überprüft. Beide zeigten positives Verhalten in Bezug auf Agglomerationen und die Bildung von Aschecoatings auf den Körnern, jedoch kam es bei der Schlacke zu einem erhöhten Austrag des Bettmaterials. Dies ist auf dessen geringe mechanische Beanspruchbarkeit zurückzuführen, es wurde durch die Bewegung in der Wirbelschicht zermahlen und als Flugasche ausgetragen. Eine erhöhte Nachdosierung des Materials war die Folge, was die Wirtschaftlichkeit dieser Variante stark beeinträchtigt. Gleichzeitig zur Bettasche wurden in diesen Versuchen auch die Flugasche und damit die Neigung zu Fouling und Korrosion untersucht. Es ergab sich, dass das Olivin einen erhöhten Anteil an KCl in der Flugasche verursachte. Somit steht der Vorteil eines kaliumarmen Bettes mit hohen möglichen Einsatztemperaturen einer verstärkten Neigung zu Ablagerungen im Rauchgaskanal gegenüber.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass der Wechsel auf ein anderes Bettmaterial sehr vielversprechend ist in Hinblick auf die Agglomerationsproblematik. Es müssen jedoch noch einige ungeklärte Fragen beantwortet werden, etwa nach dem Einfluss der Bettmaterialien auf die Ascheprobleme im Rauchgaskanal (Fouling, Korrosion), oder nach dem mechanischen Verhalten (Abrasion, Kornbeständigkeit). Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit haben alternative Bettmaterialien auch gute Chancen, da die Materialien einerseits weitläufig verfügbar sind und andererseits die Raten für den Bettmaterialtausch gegenüber dem Quarz deutlich gesenkt werden können.

4.3 Additive

Eine weitere Variante, um die chemischen Vorgänge im Boiler zu beeinflussen, ist die Zugabe von Additiven in den Brennraum. Diese wirken gezielt auf die oben beschriebenen Mechanismen und können so sehr ökonomisch dosiert werden. Als mögliche Stoffe kommen die in Kap.4.1 beschriebenen Minerale, sowie schwefelhaltige Verbindungen in Frage. Als gemeinsamer Ansatzpunkt ist allen die Bindung von Alkalien (Alkalichloriden) in neuen, für den Prozess unschädlichen Produkten. Beispielhaft zeigen (Gl. 4-1) und (Gl. 4-2) die

gewünschten Reaktionen [Pettersson, 2009]. Die Alkalien werden als Aluminosilikate oder Sulfate gebunden und das Chlor verlässt als gasförmiges HCl die gefährdeten Bereiche des Kessels.



M entspricht K oder Na

Die Untersuchungen zu der Wirksamkeit der Additive beruhen zumeist auf Analysen der Flugasche und möglicher Ablagerungen. Durch den Vergleich mit Standardbedingungen kann dann auf den Einfluss des Additivs geschlossen werden. Pettersson, 2009 untersuchte Kaolin, einen Zeolit und elementaren Schwefel bei der Verbrennung eines Gemisches aus 80% Holz- und 20% Strohpellets in einer 12MW_{th} zirkulierenden Wirbelschicht. Alle drei Varianten konnten den KCl Gehalt in der Flugasche verringern und das Kalium in stabile Verbindungen überführen (z.B. KAlSi₃O₈). Am vorteilhaftesten wirkte sich dabei der Schwefel aus, der die Alkalien zur Gänze in Sulfate und Aluminosilikate binden konnte. Es wurde jedoch am Rauchgasaustritt eine erhöhte SO₂-Konzentration festgestellt, die dem Zehnfachen des Referenzfalls entsprach. Unter Umständen sollte die Dosierung des Additivs noch optimiert werden. Auch Davidsson, 2008 untersuchte Kaolin und Ammoniumsulfat ([NH₄]₂SO₄) als Additiv, beziehungsweise Schlacke als Bettmaterial an demselben 12MW_{th} Boiler und führte Kostenabschätzungen durch. Bei einer sehr guten Wirksamkeit errechnete er für das Kaolin Kosten von 0,43€/MWh für die Verhinderung von Bettagglomerationen und 3,4€/MWh für die Eliminierung von Ablagerungen im Rauchgaskanal. Das Sulfat verursachte zur Minderung des Foulings Kosten von 0,31€/MWh, während Schlacke als Bett zur Verhinderung von Agglomerationen etwa 0,71€/MWh an Mehrkosten verursachte. Somit wäre eine Kombination von Kaolinzugabe in das Bett und der Eindüsung von Ammoniumsulfat in das Rauchgas die wirtschaftlichste der untersuchten Varianten.

Coda, 2001 studierte den Einfluss aluminiumreicher Additive (Kaolin, Bauxit, Flugasche aus Kohlekraftwerken), sowie von Kalkstein auf die Aschebildung bei Feuerung von Holz und Reststoffen (Ablauge aus der Papiererzeugung, landwirtschaftliche Abfälle, Plastikmüll). Während sich der Kalkstein als wenig effektiv herausstellte konnten mit den Al-basierten Stoffen gute Ergebnisse erzielt werden. Die Flugasche erforderte jedoch hohe Zudosierungen, da sie außer den wirksamen Al-Si Verbindungen noch große Anteile an Inertmaterial besitzt. Durch die günstigen Anschaffungskosten dieses Abfallstoffs wird dieser Nachteil jedoch zum Teil kompensiert. Alternativ könnte auf andere Kraftwerke als Rohstoffquelle zurückgegriffen werden, deren Asche höhere Al-Si Gehalte aufweist. Forsberg, 2009 und Aho, 2008 untersuchten schwefelhaltige Additive, die auf der Reaktion (Gl. 4-2) basieren. Während Forsberg mit dem kommerziell verfügbaren „ChlorOut“ ([NH₄]₂SO₄) gute Erfolge erzielte, verfolgte Aho das Konzept reaktiveres SO₃ anstatt dem üblichen SO₂ mit den Alkalichloriden zur Reaktion zu bringen. Als Additive verwendet er dazu Eisen und Aluminiumsulfat in wässriger Lösung. Beide konnten bereits bei geringer Dosierung (S/Cl₂=1,5) die Entstehung von Ascheablagerungen verhindern. Das Aluminiumsulfat zeigte eine höhere Wirksamkeit, da es auch (Gl. 4-1) bedient, hat jedoch

einen höheren Preis. Der SO₂ Ausstoß war in beiden Fällen nicht signifikant höher als im Referenzfall.

Die Untersuchungen zeigen, dass mit Additiven die Ascheprobleme sehr gut bekämpft werden können. Vor allem die schwefel- und aluminiumbasierten Varianten erwiesen sich als erfolgversprechend. Die optimale Kombination und Dosierung muss jedoch für jeden Anwendungsfall speziell ermittelt werden.

4.4 Brennstoff

Dieses Kapitel beschreibt alle Veränderungen die am Brennstoff vor Einbringung in den Kessel vorgenommen werden. Dies beinhaltet Waschverfahren, um deren Zusammensetzung zu ändern, sowie die Mischung unterschiedlicher Brennstoffe, wie etwa die Zufeuerung von Biomasse in Kohlekraftwerken. Es geht auch hier vor allem um die Beeinflussung der chemischen Vorgänge, die zu den Ascheproblematiken führen. So wird versucht den KCl Gehalt der Brennstoffe zu senken, oder geeignete Bindungspartner bereitzustellen, um eine Verflüchtigung zu verhindern.

Vamvuka, 2008 hat den Effekt eines Waschvorgangs bei Olivenholz und -kernen überprüft. Dabei wurde das Material für zwei Stunden in 80°C heißem destilliertem Wasser belassen. Durch diese Behandlung wurden hauptsächlich Kalium, Phosphor und Chlor ausgewaschen, was zu einer wesentlichen Verbesserung des Ascheverhaltens führte. Auch Arvelakis, 2005 führte ähnliche Experimente durch. In diesem Fall wurden Pfirsichkerne als Brennstoff verwendet und mit Leitungswasser bei 20°C ausgewaschen. Wieder wurden Kalium und Chlor, allerdings zu geringeren Teilen, sowie Aluminium und Eisenoxid aus der Biomasse entfernt. Allerdings konnte keine Veränderung in der Neigung zu Fouling im Vergleich zum unbehandelten Brennstoff festgestellt werden.

Bei den Brennstoffmischungen versucht man in erster Linie die Aschezusammensetzung so zu verändern, dass kritische Zusammensetzungen verringert werden. So hat Vamvuka, 2009 eine Braunkohlesorte, die gemäß den Indizes aus Tabelle 2 zu Ascheablagerungen neigt, mit verschiedenen Biomassen (Olivenholz und -kerne, bis zu 20 Gew.%) kombiniert, die aufgrund ihrer hohen Alkalikonzentrationen auch problematisches Ascheverhalten zeigen. Die Mischung zeigt niedrigere Si- und Ca-Gehalte im Vergleich mit Kohle und deutlich geringere Kalium- und Phosphorwerte als die Biomasse. Damit zeigten die Indizes ein viel gutmütigeres Verhalten an, das sich auch in den Experimenten zeigte. Sowohl Fouling, als auch die Korrosionsneigung wurden reduziert. Steenari, 1999 berichtet auch von einer Reduktion der K, Ca Mn und Cl Werte bei Zufeuerung von Kohle oder Torf im Vergleich zu reiner Holzverbrennung. In der Versuchsreihe von Gogebakan, 2009 wurden Haselnussschalen, Oliven- und Baumwollreste gemeinsam mit einer Türkischen Braunkohle verbrannt. Es konnte wieder eine deutliche Reduktion der Foulingtendenz im Vergleich zur reinen Biomasse festgestellt werden. Einzig die Olivenreste zeigten noch bedenklich hohe Werte. Dies ist vor allem auf den hohen Beimischungsgrad zurückzuführen, der über 40% Masseanteil an Biomasse lag.

Die Vorbehandlungen des Brennstoffs haben auch großes Potential. Vor allem die Mischung unterschiedlicher Sorten kann den Einsatz schwieriger Biomassearten in großem Maßstab

ermöglichen. Vorteilhaft ist dabei die Mischung mit Kohle, die durch ihren hohen Anteil an Aluminium und Silizium, sowie ihrem Schwefelgehalt die Aufgabe der in Kap.4.3 beschriebenen Additive übernimmt. Es gilt jedoch auch das Verhältnis der Zumischung gut zu wählen, da sonst die Nachteile einer der Substanzen überwiegen können.

5 Zusammenfassung

Die Nutzung von Biomasse hat sich als fixer Bestandteil der Erneuerbaren Energien etabliert. Aufgrund des breiter gefächerten Einsatzes haben sich jedoch auch vermehrt Probleme bei ihrer thermischen Nutzung in Zusammenhang mit dem Ascheverhalten gezeigt. Auch beim Einsatz in Wirbelschichtfeuerungen, die aufgrund ihrer Eigenschaften prädestiniert sind für die Verwendung biogener Brennstoffe, kommt es zu solchen Phänomenen. Die Hauptursache dafür liegt in der Aschezusammensetzung der Biomassen, vornehmlich in ihrem hohen Gehalt an Alkalien und Chlor. Diese bewirken niedrige Ascheschmelzpunkte und Korrosion der metallischen Einbauten im Kessel. Als größte Schwierigkeiten haben sich Verschlackungen, Hochtemperaturkorrosion und die Bildung von Agglomeraten herausgestellt. Bei der Verschlackung kommt es zur Anlagerung teilweise geschmolzener Aschepartikel an die Wände des Rauchgaskanals und die Heizflächen. In diesen Ablagerungen können, im kritischen Temperaturbereich, auch die Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion wirksam werden. Schließlich führt die Verbindung von Kalium mit dem häufig als Bettmaterial eingesetzten Quarz zu niedrigschmelzenden Verbindungen, die eine Verklumpung des Betts und damit ein Zusammenbrechen der Fluidisierung verursachen.

Um diese Effekte zu bekämpfen, haben sich mehrere Varianten durchgesetzt. Die wichtigsten und effektivsten sind eine Senkung der Brennkammertemperatur, sowie Maßnahmen, die die chemische Zusammensetzung der Asche verändern und so das Schmelzen der Asche verhindern sollen. Diese Veränderung kann erreicht werden durch alternative Bettmaterialien, die Zugabe von Additiven, oder der Mischung unterschiedlicher Brennstoffe. Auch Kombinationen dieser Verfahren sind denkbar. Aus den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen stellt sich eine dieser Kombinationen als besonders vorteilhaft dar. Die Bekämpfung der Agglomeration durch Aluminosilikate – entweder als Additiv oder in Form von Kohlezuführung – gepaart mit einer Eindüsung von Sulfaten – bevorzugt als SO_3 – kann sowohl in Bezug auf Wirksamkeit, als auch wirtschaftlich überzeugen.

Trotz der angesprochenen Schwierigkeiten kann die Bedeutung der Biomasse am Energiesektor weiter wachsen. Für die Zukunft besteht aufgrund der hier beschriebenen Methoden die Möglichkeit das Spektrum an einsetzbaren biogenen Brennstoffen zu erweitern und für bestehende Anwendungen die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen. Es muss jedoch für den jeweiligen Anwendungsfall ein Optimum aus dem Einsatz teurer Zusatzstoffe, den meist wirkungsgradsenkenden Eingriffen in den Verbrennungsprozess und der Anwendung der günstigen alternativen Biomassen gefunden werden.

6 Literatur

- Abdullah, M.Z., Husain, Z., Yin Pong, S.L., 2003, Analysis of cold flow fluidization test results for various biomass fuels, *Biomass and Bioenergy*, 24 (2003), pp.487 – 494
- Aho M., Vainikka, P., Taipale, R., Yrjas, P., 2008, Effective new chemicals to prevent corrosion due to chlorine in power plant superheaters, *Fuel*, 87 (2008), pp.647–654
- Arvelakis, S., Gehrman, H., Beckmann, M., Koukios, E.G., 2005, Preliminary results on the ash behavior of peach stones during fluidized bed gasification: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments, *Biomass and Bioenergy*, 28 (2005), pp.331–338
- Bartels, M., Nijenhuis, J., Lensselink, J., Siedlecki, M., De Jong, W., Kapteijn, F., Van Ommen, J.R., 2009, Detecting and Counteracting Agglomeration in Fluidized Bed Biomass Combustion, *Energy & Fuels*, 23 (2009), pp.157–169
- Brus, E., Öhman, M., Nordin, A., 2005, Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels, *Energy & Fuels*, 19 (2005), pp.825-832
- Coda, B., Aho, M., Berger, R., Hein, K.R.G., 2001, Behavior of Chlorine and Enrichment of Risky Elements in Bubbling Fluidized Bed Combustion of Biomass and Waste Assisted by Additives, *Energy & Fuels*, 15 (2001), pp.680-690
- Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Watkins, G., 2009, Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler, *Fuel Processing Technology*, (2009)
- Davidsson, K.O., Åmand, L.E., Steenari, B.M., Elled, A.L., Eskilsson, D., Leckner, B., 2008, Countermeasures against alkali-related problems during combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008), pp.5314 - 5329
- Doshi, V., Vuthaluru, H.B., Korbee, R., Kiel, J.H.A., 2009, Development of a modeling approach to predict ash formation during co-firing of coal and biomass, *Fuel Process. Technology*, (2009)
- Effenberger, H., 2000, *Dampferzeugung*, Springer Verlag, ISBN 3-540-64175-0
- Forsberg, C., Broström, M., Backman, R., Edvardsson, E., Badiei, S., Berg, M., Kassman, H., 2009, Principle, calibration, and application of the in situ alkali chloride monitor, *Review of Scientific Instruments*, 80 (2009)
- Gatternig, B., Hohenwarter U., Schröttner H., Karl J., Development of ash induced coatings on bed material particles in biomass fired fluidized bed combustion, *Proc. 17th European Biomass Conference Hamburg, 2008*
- Gogebakan, Z., Gogebakan, Y., Selçuk, N., Selçuk, E., 2009, Investigation of ash deposition in a pilot-scale fluidized bed combustor co-firing biomass with lignite, *Bioresource Technology*, 100 (2009), pp.1033–1036

- Kahn, A.A., De Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H., 2009, Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009), pp.21-50
- Karl, J., 2006, *Dezentrale Energiesysteme*, Oldenbourg Verlag, ISBN 3-486-57722-0
- Lin, W., Dam-Johansen, K., Frandsen, F., 2003, Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors, *Chemical Engineering Journal*, 96 (2003), pp.171–185
- Llorente, M.J., Murillo Laplaza, J.M., Escalada Cuadrado, R., Carrasco Garcia, J.E., 2006, Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion, *Fuel*, 85 (2006), pp.1157–1165
- Nakicenovic, N., Swart, R., 2000, Intergovernmental panel on climate change, Special Report on Emission Scenarios, A Special Report of IPCC Working Group III, Cambridge University Press, Cambridge, UK, p.612
- Natarajan, E., Öhman, M., Gabra, M., Nordin, A., Liliedahl, T., Rao, A.N., 1998, Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification, *Biomass and Bioenergy*, Vol.15 No.2 (1998), pp.163-169
- Nijenhuis, J., Korbee, R., Lensselink, J., Kiel, J.H.A., Van Ommen, J.R., 2007, A method for agglomeration detection and control in full-scale biomass fired fluidized beds, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007), pp.644 – 654
- NUTEK, *Energy in Sweden 1995*, NUTEK, Stockholm, 1996.
- Nuuntinen, L.H., Tiainen, M.S., Virtanen, M.E., Enestam, S.H., Laitinen, R.S., 2004, Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers, *Energy & Fuels*, 18 (2004), pp.127-139
- Öhmann, M., Nordin, A., 2000, Bed Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels, *Energy & Fuels*, 14 (2000), pp.169-178
- Pettersson, A., Åmand, L.E., Steenari, B.M., 2009, Chemical fractionation for the characterisation of fly ashes from co-combustion of biofuels using different methods for alkali reduction, *Fuel*, 88 (2009), pp.1758–1772
- Steenari, B.M., Lindqvist, O., 1999, Fly ash characteristics in co-combustion of wood with coal, oil or peat, *Fuel*, 78 (1999), 479–488
- Sun, Z., Jin, B., Zhang, M., Liu, R., Zhang, Y., 2008, Experimental studies on cotton stalk combustion in a fluidized bed, *Energy*, 33 (2008), 1224– 1232
- Valmari, T., Lind, T.M., Kauppinen, E.I., 1999, Field Study on Ash Behavior during Circulating Fluidized Bed Combustion of Biomass. 1. Ash Formation, *Energy & Fuels*, 13 (1999), pp.379-389
- Vamvuka, D., Zografos, D., Alevizos, G., 2008, Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds, *Bioresource Technology*, 99 (2008), pp.3534–3544
- Vamvuka, D., Pitharoulis, M., Alevizos, G., Repouskou, E., Pentari, D., 2009, Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed, *Renewable Energy*, (2009)

Visser, H.J.M., 2004, The Influence of Fuel Composition on Agglomeration Behaviour in Fluidized Bed Combustion, ECN-C-04-054, (2004)

Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.U., Ogada, T., Siagi, Z., 2000, Combustion of agricultural residues, Progress in Energy and Combustion Science, 26 (2000), 1–27