Pohl, M.; Bernhardt, D.; Beckmann, M.; Spiegel, W. (2011): Brennstoffcharakterisierung zur vorausschauenden Bewertung des Korrosionsrisikos. In: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2011, Freiberg: SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, 2011, S. 67-83

Brennstoffcharakterisierung zur vorausschauenden Bewertung des Korrosionsrisikos

DIPL.-ING. MARTIN POHL¹; DIPL.-ING. DANIEL BERNHARDT¹; PROF. DR.-ING. MICHAEL BECKMANN¹; DR. WOLFGANG SPIEGEL²

¹Technische Universität Dresden, Professur Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung, Walther-Pauer-Bau, George-Bähr-Str. 3b, 01069 Dresden

²Fa. CheMin, Augsburg, Germany

Abstra	net2
1	Einleitung2
2	Vorausschauenden Bewertung des Korrosionsrisikos mit Hilfe der "Diagnose am Brennstoff" 4
3	Herangehensweise und Ergebnisse der erweiterten Brennstoffcharakterisierung7
4	Zusammenfassung und Ausblick20
5	Literatur

Abstract

The substitution of fossil fuels through alternative fuels (i.e. refuse derived fuel, biomass) is of great interest not only for the environmentally aspect but also for the economic aspect. Simultaneously from an ecological and economic view it is necessary to attain high energy efficiency and availability, but that is limited to the properties (burnout behaviour, slagging and corrosion potential, energy density) of these alternative fuels. In comparison to the traditional fossil fuels like coal, these alternative fuels can be classified as so called difficult fuels. Therefore it is essential to know information about behavior of these fuels i.e. reaction technical properties. It is thus possible to limit and assess corrosion risks in advance, and hence through the prevention / reduction of corrosion – a high energy efficiency and plant availability can be attained.

In the assessment of corrosion effects, the first and most accurate step involves the corrosion diagnosis of plant components during maintenance shutdowns but that is rather at a late stage. Secondly the diagnosis can be carried out during plant operations through the methods like "ASP"; "Online-Heat Flux Measurement" and "Online-Balancing".

In this paper the main objective is the determination of the behaviour of fuels and the ability to diagnose the corrosion potential of fuels before their application in large plants.

1 Einleitung

Die Energieeffizienz und die Verfügbarkeit von Biomasse- und EBS-Kraftwerken werden insbesondere durch verstärkte Belagsbildung auf den Wärmeübertragerheizflächen und durch die daraus resultierende Korrosion an Dampferzeugerrohren eingeschränkt. Das gleiche gilt auch für Anlagen in denen fossile Brennstoffe durch alternative Brennstoffe ersetzt werden sollen, hier vor allem in Abhängigkeit der eingesetzten Brennstoffmenge und Brennstoffqualität der alternativen Brennstoffe.

Die Bewertung der einzusetzenden Brennstoffe im Hinblick auf das Belagsbildungs- und Korrosionspotential - <u>vor dem Einsatz</u> - in der jeweiligen Verbrennungsanlage stellt eine wichtige Voraussetzung für Anlagenplaner und für den Anlagenbetreiber z.B. beim Brennstoffwechsel in Hinblick auf die Substitution fossiler durch alternative Brennstoffe dar.

Die Substitution von fossilen Brennstoffen durch alternative Brennstoffe wird für die Anlagenbetreiber immer interessanter. Gleichzeitig jedoch ist es aus ökologischer aber auch aus ökonomischer Sicht erforderlich, eine hohe Energieeffizienz und eine hohe Verfügbarkeit zu erreichen, was aufgrund des Korrosionspotentials der schwierigen Brennstoffe nicht ohne weiteres möglich ist. Deswegen ist es notwendig, Korrosionsrisiken im Vorfeld einzugrenzen und abzuschätzen, da durch die Vermeidung / Verminderung von Korrosionen eine Erhöhung der Energieeffizienz und der Anlagenverfügbarkeit erreicht werden kann.

Die Korrosionsrelevanz ergibt sich nicht nur aus der Fracht, sondern aus den stofflichen Bindungen und aus den Proportionen an potentiellen Reaktionspartnern im Brennstoff und den jeweiligen Bedingungen in der Anlage. Dies kann bei den herkömmlichen/ standardisierten Brennstoffanalysen nicht ausreichend berücksichtigt werden. Aus diesem Grund ist es notwendig Methoden zu entwickeln um korrosionsrelevante Eigenschaften zu ermitteln, welche es ermöglichen, eine Bewertung des Belagsbildungs- und Korrosionspotentials von Brennstoffen vor dem großtechnischen Einsatz durchzuführen.

Der Bedarf für eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Werkzeuge zur Gewichtung von Risiken der Verschmutzung und Korrosion ist auch durch die sich stetig ändernden Randbedingungen - d. h. Anreize - im Markt der Dampferzeuger mit alternativen Brennstoffen gegeben. Hierzu gehören das Streben nach möglichst hoher Energieeffizienz bei Verstromung, das Erreichen von Schwellen zur gesetzlich geregelten Förderung, das energetische Nutzen neuer Brennstoffressourcen, die Maximierung der Verfügbarkeit, eine konstant hohe Last, und nicht zuletzt das Erzielen möglichst langer Reisezeiten. Die meisten dieser Anreize wirken sich aber auf unterschiedlichste Weise antreibend auf Korrosionsrisiken aus.

In dem vorliegenden Beitrag wird auf die Brennstoffcharakterisierung zur vorausschauenden Bewertung des Korrosionsrisikos mit Hilfe der Diagnose am Brennstoff vorgestellt und dabei insbesondere Kennzahlen bezogene Bewertungen vorgestellt und diskutiert. am Brennstoff"

2

Mit Hilfe der "Diagnose am Brennstoff" besteht - vor dem Einsatz eines Brennstoffes in einer Anlage - die Möglichkeit erste Erkenntnisse hinsichtlich des Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionspotentials zu ermitteln. Die Charakterisierung des Brennstoffs mit Hilfe von klassischen Laborannalysen (z.B. Spurenanalyse des Brennstoffes und unter Laborbedingungen hergestellter Asche) liefert im Sinne der vorausschauenden Bewertung, mit im Vergleich zu weiterführenden Untersuchungen im Technikums- und Pilotmaßstab geringerem Aufwand, sehr schnell verfügbare Ergebnisse. Eine alleinige Betrachtung dieser Ergebnisse ist in Bezug auf die Genauigkeit der Prognosen hinsichtlich des Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionspotentials jedoch als gering einzuschätzen, was im Folgenden anhand von kennzahlenbezogenen Bewertungen gezeigt wird. Des Weiteren sind die Bedingungen bei Brennstoffuntersuchungen im Labor im Vergleich zu denen in der Realität (Prozessabbildung) nur mit Einschränkungen vergleichbar. Nicht konventionelle Brennstoffuntersuchungen, im weiteren Sinne weiterführende Brennstoffuntersuchungen, mit Hilfe von Versuchsanlagen im Technikums- und Pilotmaßstab können reale Prozesse abbilden und stehen deshalb bei der "Diagnose am Brennstoff" im Vordergrund.



Abb. 1: Möglichkeiten der Diagnose zum Belagsbildungs- und Korrosionspotentials.

Grundsätzlich besteht neben der "Diagnose am Brennstoff" auch die Möglichkeit, eine Diagnose zum Belagsbildungs- und Korrosionspotential während ("Diagnose im Betrieb") und nach (Diagnose durch stetige Begleitung bei Stillständen) dem Einsatz (siehe Abb. 1) des Brennstoffes in der jeweiligen realen Anlage durchzuführen.

Die in ihrer Aussage genaueste Möglichkeit, das Belagsbildungs- und Korrosionspotential zu bewerten, besteht nach dem Einsatz des Brennstoffes in der Anlage – d.h. während eines Stillstandes. Eine frühzeitige Erkennung von negativen Einflüssen auf die Anlage oder die Eignung des Brennstoffes für die jeweilige Anlage ist aber mit Hilfe dieser Methode nicht bzw. nur nach bereits gesammelten positiven oder negativen Erfahrungen mit dem Brennstoff möglich. Aus diesem Grund war es notwendig Methoden zu entwickeln, welche es ermöglichen - während des Betriebes - Aussagen im Hinblick auf das jeweilige Verhalten der eingesetzten Brennstoffe zu ermitteln.

Während des Betriebes ist es ausgehend von den korrosionsrelevanten Komponenten in den Brennstoffen möglich, die tatsächlich freigesetzten festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten im Abgas ortsaufgelöst zu ermitteln, welche wiederum Rückschlüsse auf die sich daraus bildenden Beläge auf den Wärmeübertragerheizflächen ermöglichen. Um die freigesetzten festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten im Abgas zu bestimmen, wurden sensorische Verfahren entwickelt, siehe z.B. [1] – die ASP-Beprobung (Asche zu Salz Proportionen), der Belagsmonitor und die Partikelgitternetzsonde. Diese Verfahren werden derzeit bei der Diagnose im Betrieb, d.h. in großtechnischen Anlagen, eingesetzt.

Diese sensorischen Hilfsmittel können aber auch für die "Diagnose am Brennstoff" genutzt werden. Derzeit wird der Einsatz der Partikelgitternetzsonde in dem Batch-Reaktor der TUD [2] erprobt. In Abhängigkeit der eingesetzten Brennstoffe sind im Batch-Reaktor Parametervariationen zur gezielten Prozesseinstellung durchführbar, was wiederum einen Einfluss auf die freigesetzen Partikel hat. Mit Hilfe der



Abb. 2: REM-Aufnahme eines belegten und unbelegten Drahtgitters und Einteilung der Partikel auf der Partikelgitternetzsonde.

Partikelgitternetzsonde werden je nach Parametervariation die am Belagsaufbau teilnehmenden Substanzen ermittelt. Eine temperierte Sonde wird dabei in den Abgasstrom geführt, wobei über ein Drahtgitter isokinetisch ein Teil des Abgasstromes abgesaugt wird. Die sich im Abgasstrom befindlichen Partikel (fest bis flüssig) setzen sich dabei auf dem Drahtgitter ab. Durch eine Analyse der Partikel auf dem Drahtgitter mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) sind diese in grobe und feine, wie auch in feste bzw. desublimierte Partikel zu untergliedern. Durch Punkt- bzw. Flächenmessung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) kann quantitativ und qualitativ die Zusammensetzung der Partikel bestimmt werden.

3 Herangehensweise und Ergebnisse der erweiterten Brennstoffcharakterisierung

Untersuchungen hinsichtlich der Brennstoff- und Aschezusammensetzung im Labor

In Tab. 1 ist eine Auswahl verschiedener Brennstoffe (Steinkohle, Braunkohle, Holz, Ersatzbrennstoffe aus Gewerbeabfällen und Zellstoff) und deren im Labor mit Standard-Methoden ermittelten spezifischen Eigenschaften (chemische, mechanische und kalorische Eigenschaften) aufgeführt.

Bezeichnung				Steinkohle	Braunkohle	Holz	Ersatz- brennstoff	Zellstoff
zusätzliche Beschreibur	na						aus	
	.9			deutsch/ afrikanische Mischung	Trocken- braunkohle	als Holzhackschnitzel oder pelletiert	Gewerbeabfall (mechanische Aufbereitung)	biogener Reststoff/ pelletiert
Einsatzbereiche				Kraftwerk	Kraftwerk	Kraftwerk	Zement-Drehrohr, Kraftwerk	
			Finheit					
1. Chemische Eigense	chaften						•	
Wassergehalt	W	roh	Ma -%	9.81	10.76	4 82	31.59	5.27
Aschegehalt	A	wf	Ma%	12.07	5.45	0.32	12.25	9.53
Kohlenstoff	C	wf	Ma%	76.9	63.31	50.2	54,41	44.20
Wasserstoff	H	wf	Ma%	4.04	4.80	6.06	7,67	5.80
Sauerstoff	0	wf	Ma%	4,72	24,83	42,89	22,98	40,43
Stickstoff	N	wf	Ma%	1,8	0,68	0,52	1,33	0,01
Schwefel (Gesamt)	S	wf	Ma%	0,47	0,93	0,01	1,36	0,03
Chlor (Gesamt)	CI	wf	Ma%	0,09	<0,01	0,002	1,15	0,008
C/H	-			19,03	13,20	8,28	7,09	7,62
Flüchtige	f.B.	wf	Ma%	25	n.b.	80	76	79
Spurenanalyse Asche	9							
Natrium	Na ₂ O	wf	Ma%	1,09	n.b.	4,21	2,20	31,66
Magnesium	MaQ	wf	Ma -%	1.32	9 14	5.80	3 23	0.21
Aluminium	Al-O-	wf	Ma -%	13.99	4 75	8.33	10.47	0.46
Silizium	SiO	u.f	Ma. %	27.12	6,60	12.09	22.07	0,10
Silizium	310 ₂	WI	IVIa70	27,12	0,00	13,96	23,07	0,57
Phosphor	P ₂ O ₅	wf	Ma%	0,77	n.b.	4,60	0,51	0,56
Kalium	K ₂ O	wf	Ma%	0,85	n.b.	14,02	0,78	0,05
Calcium	CaO	wf	Ma%	3,38	26,00	36,96	40,13	0,65
Titan	TiO ₂	wf	Ma%	1,10	n.b.	0,10	2,68	0,12
Eisen	Fe ₂ O ₃	wf	Ma%	4.76	24.48	3.26	4.83	0.15
Ascheschmelzverhalt	en				,		1	- /
Sintertemperatur			°C	1221	n.b.	700-1040	1200	774
Erweichungstempera	tur		°C.	1300	nb	>1040	1252	834
Halbkugoltomporatur			•C	1305	nb	n o >1450	1264	860
Elioßtomporatur				1/3/	n.b.	n.e.>1450	1300	005
2 Mechanische Figer	schaften			1434	11.0.	11.6.2 1400	1500	303
maximale Korngröße			mm	20	nb	25	30	25
(Maximalwerte)				20	11.01	20	00	20
Anlieferungsform/Sch	nüttdichte							
staubförmiges Material					Х			
körniges Material				X		X	Х	
pelletiertes Material			1	0.50		X	150	X
Schüttdichte			kg/m ³	850	n.b.	650/150	150	580
3. Kalorische Eigenschaften						15.5.1		
Heizwert		roh	MJ/kg	26,62	21,29	1/,//	15,24	14,//
Heizwert		WT	MJ/Kg	29,78	24,15	18,80	23,41	15,77
stochiometrischer Luftb	edart		m ^a Luft,tr/ kg B	7,05	5,48	4,43	4,58	3,91
mindest Abgasvolumen			m°AG/ kg B	/,41	6,01	5,10	5,31	4,56
adiabate Verbrennungs	temperatur		J°C	2155	2071	2009	1863	1976

Tab. 1: Ergebnisse der Laboruntersuchung (n.b.- nicht bestimmt / n.e. – nicht erreicht).

Interpretation der Labor-Analysen

Anhand der in Tab. 1 dargestellten Laboranalysen können erste Aussagen zu den Brennstoffen getroffen werden, z.B.:

- Braunkohle und Ersatzbrennstoffe haben ähnliche Heizwerte (bezogen auf die wasserfreie Substanz), trotz unterschiedlich hoher Kohlenstoffgehalte. Dies ist auf den höheren Wasserstoffgehalt in den alternativen Brennstoffen im Vergleich zur Kohle zurückzuführen. Dadurch ergibt sich auch ein entsprechend niedrigeres C/H-Verhältnis für alternative Brennstoffe, das heizwertunabhängig in der Regel konstant zwischen ca. 7 und 8 liegt [3]. Gleichzeitig führt der hohe Wasserstoffgehalt zusammen mit den hohen Sauerstoffgehalten im Brennstoff zu den hohen Anteilen an flüchtigen Bestandteilen.
- Ein hoher stöchiometrischer Luftbedarf und hoher Heizwert bei gleichzeitig hohem Anteil an flüchtigen Bestandteilen und hohen Gehalten an Sauerstoff im Brennstoff sorgt für einen, im Vergleich zu Steinkohlen, schnellen Brennstoffumsatz in die Gasphase.
- Der Ersatzbrennstoff aus Abfall ist geprägt durch hohe Chlor-Gehalte, was die Verflüchtigung von Schwermetallen und Alkalien unterstützt und auf ein erhöhtes Korrosionspotential hinweist.
- Im Hinblick auf die Ascheanalysen ist der Hauptbestandteil z.B. der Steinkohle Silizium und bei den Holzpellets Calcium. Bei den Holzpellets ist charakteristisch ein sehr geringer Aschegehalt zu nennen, jedoch auch ein erhöhter Anteil an Kalium. Die Asche der Zellstoffpellets hat einen sehr hohen Anteil an Natrium. Die Alkalien in den Aschen beeinflussen das Asche-Schmelzverhalten negativ (sehr geringe Schmelztemperaturen) und sind in Bezug auf die Verschmutzung und Verschlackung und damit einhergehender Korrosion besonders zu beachten.

Untersuchungen des Ascheschmelzverhaltens im Labor

In Abb. 3 sind Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten der vorab vorgestellten Brennstoffe Steinkohle, Holz, Ersatzbrennstoff und Zellstoff dargestellt. Die Untersuchungen von Basalt als basisches Ergussgestein (vergleichsweise hohe Anteile an Eisen, Magnesium und Calcium) ist vergleichend dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass sich das Schmelzverhalten der hier gewählten Brennstoffe sehr unterscheidet. Zum einen sind große Unterschiede der Temperaturen bei den jeweiligen charakteristischen Zuständen zu erkennen, zum anderen zeigt sich, dass die Temperaturdifferenz zwischen Sintertemperatur und Fließtemperatur erheblich variieren kann. Bei dem hier untersuchten Ersatzbrennstoff und dem reinen Zellstoff beträgt die Temperaturdifferenz nur ca. 100 K bzw. 131 K ("kurze Schlacke"), wohingegen diese bei der Steinkohle ca. 213 K und bei Basalt ca. 203 K beträgt ("lange Schlacke") und somit in etwa doppelt so hoch ist. Die charakteristischen Temperaturen, ermittelt im Ascheschmelzmikroskop, sind ein weiterer Schritt zur vorausschauenden Bewertung der Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionsneigung eines Brennstoffes. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Aschezusammensetzung vor allem bei Aschen, welche aus heterogenen Stoffen gebildet werden auch nur teilweise schmelzen kann, was jedoch anhand der optischen Untersuchungsmethode nicht bzw. nur in seltenen Fällen nachgewiesen werden kann. Beispielhaft seien hier Untersuchungen genannt, bei denen das Ascheschmelzverhalten des hier dargestellten Zellstoffs durch Additive verändert wurde [4]. Eine Feststellung war, dass einige Additive einen Einfluss auf die Asche-Chemie haben, d.h. eine Veränderung der Bindungen der verschiedenen, in den Aschen vorkommenden, Elemente stattfindet. Andere Additive hingegen zeigten, dass diese nur als Strukturgeber das Ascheschmelzverhalten beeinflussen, d.h. der Presskörper bleibt zwar formbeständig, aber ein Herausfließen von Aschematerial aus dem Presskörper konnte beobachtet werden [4].

Steinkohle				
			5	
**************************************	122 Internet	**************************************	7395	1434 ····
Ersatzbrennstoff				
		·····	Professional 1264 vs Rationale	
Basalt				
			6	- SAR
Produced and generatives BOC Unit B1 Trees.	91999499999999999999999999999999999999	Protesservery and 1199 1241 01 1441	· ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	Produced and a company of the contract of the
reiner Zellstoff				
			-	
·····	Producer 234 radius 200 allowed Versional	7.50.51.50.51.51 834	850 million and and a second	Frature 1905

Abb. 3: Ascheschmelzverhalten unterschiedlicher Brennstoffe (von links nach rechts: Ausgangsbild, Sintertemperatur, Erweichungstemperatur, Halbkugeltemperatur, Fließtemperatur).

Anwendung von Kennzahlen zur Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionsneigung von Brennstoffen und deren Aschen

Einige der in den letzten Jahrzehnten empirisch ermittelten Kenngrößen für Kohle-Aschen, aber auch Kenngrößen für Biomassebrennstoffe und Ersatzbrennstoffe werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

Die in der Literatur am häufigsten zu findende Kennzahl ist das

Base zu Säure Verhältnis:

$$R_{B/A} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$$
(1).

Dieses wurde um die Komponente Schwefel erweitert und wird als Verschlackungs-Index

(Slagging Index) oder Babcock-Index bezeichnet:

$$R_{S} = \frac{Fe_{2}O_{3} + CaO + MgO + K_{2}O + Na_{2}O}{SiO_{2} + Al_{2}O_{3} + TiO_{2}} \cdot S_{BS,wf}$$
(2).

Der Eisen-Index ist auch als Erweiterung des Base zu Säure Verhältnisses zu nennen:

$$F_{i} = Fe_{2}O_{3} \cdot \frac{Fe_{2}O_{3} + CaO + MgO + K_{2}O + Na_{2}O}{SiO_{2} + Al_{2}O_{3} + TiO_{2}}$$
(3),

wie auch der Eisen+Calcium Index

$$Fe + Ca = Fe_2O_3 + CaO \tag{4}.$$

Des Weiteren wurden Kennzahlen zur Ableitung der Verschlackungsneigung ermittelt, welche die Interaktion der basischen Elemente, z.B. das **Eisen zu Calcium Verhältnis**

$$\frac{Fe}{Ca} = \frac{Fe_2O_3}{CaO}$$
(5).

und der sauren Elemente, z.B. Silizium zu Aluminium Verhältnis

$$\frac{Si}{Al} = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \tag{6}$$

betrachten.

Kupka [5] hat aufgrund von Untersuchungen von Klärschlämmen den Phosphorgehalt dem Base zu Säure Verhältnis hinzugefügt und als **SI-Index** bezeichnet. Kupka hat diesen Index

$$SI = \frac{Fe_2O_3 + CaO + M_8O + K_2O + Na_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$$
(7).

auch für ausgewählte Klärschlämme und Ersatzbrennstoffe aus Abfall angewendet.

Das Silizium-Verhältnis soll vor allem Aufschluss über die Schlacke-Viskosität liefern:

$$S_R = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \cdot 100$$
(8).

Der Verschmutzungsfaktor (Fouling-Index) drückt die Fähigkeit der Asche zum Kleben ohne vollkommenes Schmelzen (chemisch, inerte Verschlackung) aus [8]

$$F_{u} = \left(\frac{Fe_{2}O_{3} + CaO + M_{g}O + K_{2}O + Na_{2}O}{SiO_{2} + Al_{2}O_{3} + TiO_{2}} \cdot S_{BS,wf}\right) \cdot \frac{K_{2}O + Na_{2}O}{S_{BS,wf}}$$
(9).

und bildet damit eine Kenngröße für die Verschmutzung der Berührungsheizflächen eines Dampferzeugers.

Der Alkali-Index gibt das Verhältnis an Alkalioxiden im Brennstoff zum Energieinhalt des Brennstoffes wieder ([kg/GJ], Angabe hu in [MJ/kg]):

$$AI = \frac{1}{\frac{h_u}{1000}} \cdot \xi_{A,BS} \cdot \left(\xi_{Na_2O,A} + \xi_{K_2O,A}\right) \tag{10}$$

Im Hinblick auf die Korrosion sind des Weiteren das Schwefel zu Chlor Verhältnis

Tab. 2: Bewertung von Kennzahlen.

		Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionsneigung				
Kennzahlen		hoch bis sehr hoch	mittel	gering bis keine		
Base zu Säure- Index [5], [6]	R _{B/A}	>0,5	-	<0,5		
Verschlackungs-Index [5], [6]	R _S	>2,6	0,6-2	<0,6		
Eisen-Index [5], [6]	F _i	>2	0,6-2	<0,6		
Eisen + Calcium Index [5], [6]	Fe + Ca	>12	7-12	<7		
Eisen/ Calcium Index [5], [6]	$\frac{Fe}{Ca}$	>3	0,3-3	<0,3		
Silizium/ Aluminium Index [5] [7]	$\frac{Si}{Al}$	>2,8	1,7-2,8	<1,7		
SI-Index [5]	SI	0,75-2	-	-		
Silizium-Verhältnis [5], [8]	S _R	<65	65-72	>72		
Verschmutzungsindex [5], [8]	F _u	>40	0,6-40	<0,6		
Alkali-Index [9]	AI	>0,34	0,17-0,34	<0,17		
Schwefel zu Chlor [10]	$\frac{S}{Cl}$	<2	2-4	>4		
Chlorkorrosionszahl [10]	K _{CK}	<1	k.A	k.A		

$$\frac{S}{Cl} = \frac{\left(\frac{\xi_{S,BS}}{M_{m,S}}\right)}{\left(\frac{\xi_{Cl,BS}}{M_{m,Cl}}\right)}$$
(11).

und die Korrosionskennzahl zu nennen:

$$K_{CK} = \frac{\zeta_{S,BS}}{2 \cdot max. Alkalichlorid (NaCl + KCl)}$$
(12).

Letztere beschreibt das Verhältnis zwischen Schwefel im Brennstoff und dem theoretisch maximal aus dem Brennstoff freigesetzten Alkalichlorid-Gehalt und fokussiert auf die im Brennstoff gebundenen Alkali-Metalle NaCl und KCl.

Die Bewertung hinsichtlich des Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionspotentials der verschiedenen Kennzahlen ist Tab. 2 zu entnehmen.

Berechnet man für die in Tab. 1 aufgeführten Brennstoffe die hier vorgestellten Kennzahlen, so ergeben sich die in Tab. 3 dargestellten Ergebnisse.

		Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionsneigung				
Kennzahlen		Stein- kohle	Braunkohle	Holz	Ersatz- brennstoff	Zellstoff
Base zu Säure- Index	R _{B/A}	gering	n.b.	hoch	hoch	hoch
Verschlackungs-Index	R_S	gering	n.b.	gering	mittel	mittel
Eisen-Index	F_{i}	mittel	n.b.	hoch	hoch	hoch
Eisen + Calcium Index	Fe + Ca	mittel	hoch	hoch	hoch	gering
Eisen/ Calcium Index	$\frac{Fe}{Ca}$	mittel	mittel	gering	gering	gering
Silizium/ Aluminium Index	$\frac{Si}{Al}$	mittel	gering	gering	mittel	gering
SI-Index	SI	gering	n.b.	gering	hoch	gering
Silizium-Verhältnis	S _R	gering	hoch	hoch	hoch	hoch
Verschmutzungsindex	F _u	gering	n.b.	hoch	mittel	hoch
Alkali-Index	AI	gering	n.b.	gering	mittel	hoch
Schwefel zu Chlor	$\frac{S}{Cl}$	gering	n.b.	gering	hoch	gering
Chlorkorrosionszahl	K _{CK}	gering	n.b.	gering	gering	gering

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die hier vorgestellten Kennzahlen, ermittelt mit Hilfe der im Labor analysierten Brennstoff- und Aschezusammensetzungen, Hinweise auf das Verhalten in Bezug auf die Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionsneigung geben. Bei genauerer Betrachtung sind diese Erkenntnisse jedoch sehr grob und teilweise auch widersprüchlich, was zum Einen darauf zurückzuführen ist, dass diese zumeist empirisch für eine Auswahl an Kohlen ermittelt wurden und zum anderen, dass die komplexen Randbedingungen der Asche-Chemie mit Hilfe dieser Kennzahlen nicht darstellbar ist.

Des Weiteren werden in Bezug auf alternative Brennstoffe neben den für Kohlen typischen Hauptelementen nur die Alkalien betrachtet. Kupka [5] hat durch Untersuchungen von Klärschlamm die Kennzahlen um das Element Phosphor erweitert. Weitere Ergänzungen z.B. in Bezug auf die Schwermetallgehalte in Ersatzbrennstoffen wären zur Bewertung notwendig. Aufgrund der Vielzahl der Schwermetalle in Ersatzbrennstoffen und dem sehr unterschiedlichen Verhalten dieser bzw. dem sehr komplexen Verhalten dieser mit Chlor oder aber z.B. auch mit Brom, hinsichtlich der Korrosion, erscheint eine Bewertung über Kennzahlen nicht sinnvoll. Als Einsatz-Kriterium für alternative Brennstoffe sind die Ergebnisse dieser auf Kennzahlen bezogenen Bewertungen nicht geeignet.

Gleichgewichtsberechnungen

Eine weitere Möglichkeit um Vorgänge der Aschechemie und darüber hinaus auch von Korrosionsmechanismen theoretisch zu beschreiben besteht in der Anwendung chemischer Gleichgewichtsbetrachtungen. Auf der Basis von Brennstoffzusammensetzung sowie dem Vorhandensein von thermodynamischen Stoffdaten (Wärmekapazität, Entropie, Phasenumwandlungsenthalpien, usw.) kann die chemische Zusammensetzung von Gas-, Fest- und Flüssigphasen (auch Mischphasen) im chemischen Gleichgewicht berechnet werden. Der thermodynamische Hintergrund besteht dabei darin, dass die freie Enthalpie im chemischen Gleichgewicht ein Minimum aufweist. Daraus lassen sich wiederum Aussagen zur chemischen Zusammensetzung von Aschen, Schlacken, Belägen und Verbrennungsgasen, wie sie im Gleichgewichtszustand vorliegen ableiten. Im Gegensatz zu den beschriebenen Kennzahlen die auf empirischen Betrachtungen beruhen, handelt es sich hierbei jedoch um physikalisch-chemische Grundlagen. Für die in Tab. 1 dargestellten Brennstoffzusammensetzungen wurden mit der Software Factsage 6.2 Gleichgewichtsberechnungen im Temperaturbereich 500 - 1500 °C durchgeführt. Dabei wurden sowohl reine Feststoff-, Flüssig- und Gasphasen sowie feste und flüssige Mischphasen (z. B. Schlacken und Salze) berücksichtigt. In Abb. 2 ist der Schmelzphasenanteil in Abhängigkeit von der Temperatur für die hier untersuchten Brennstoffe dargestellt.



Berechnungsergebnis Schmelzphasenanteil

Abb. 2: Schmelzphasenanteil verschiedener Brennstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Vergleicht man nun die Ergebnisse des weiter oben beschriebenen Ascheschmelzverhaltens mit den hier Berechnungsergebnissen des Schmelzphasenanteils, dargestellten so können die geringeren Temperaturdifferenzen zwischen Sintertemperatur und Fließtemperatur für den Zellstoff und den Ersatzbrennstoff im Vergleich zu der Steinkohle anhand des temperaturabhängigen Schmelzphasenanteils bestätigt werden. Der Zellstoff hat einen sehr großen Anstieg des Schmelzphasenanteils bei Temperaturen zwischen ca. 800 °C und 900 °C¹, beim Ersatzbrennstoff ist der größte Anstieg zwischen Temperaturen von 1300°C und 1400 °C abzulesen. Die Steinkohle im Vergleich zeigt über den gesamten Verlauf zwischen 900 °C und 1500 °C geringere Anstiege des Schmelzphasenanteils, d.h. das Schmelzen bzw. auch umgekehrt das Erstarren findet über einen größeren Temperaturbereich statt - man spricht hierbei auch über eine "lange Schlacke", wohingegen das Verhalten des Ersatzbrennstoffes und des Zellstoffes einer "kurzen Schlacke" entspricht. Beim Ascheschmelzverhalten des Holzes wurde festgestellt das es zu keinem vollständigen Schmelzen kommt, dies konnte auch anhand der Berechnungen nachgewiesen werden.

Betrachtet man die mit Hilfe des Ascheschmelzmikroskopes ermittelten Temperaturen, so ist eine tendenzielle Übereinstimmung für den Ersatzbrennstoff und den Zellstoff beim Beginn des Schmelzens zu beobachten, im Hinblick auf das Ascheschmelzverhalten der Kohle zeigen die Berechnungen, dass diese

¹ Ab einer Temperatur von 1100 °C nimmt der Schmelzphasenanteil ab, das ist auf die Verdampfung der jeweiligen Verbindungen zurückzuführen.

schon bei geringeren Temperaturen Schmelzphasen ausbildet, als dies durch die optische Untersuchungsmethode mit Hilfe des Ascheschmelzmikroskopes bestimmt werden kann. Beide Untersuchungsmethoden zeigen jedoch tendenzielle Übereinstimmungen, so liegen die charakteristischen Temperaturen in dem Bereich, in dem mit Hilfe der Gleichgewichtsberechnungen auch Schmelzphasen ermittelt wurden.

Realitätsnahe Untersuchungen im Batch-Reaktor

Das Brennstoffverhalten ist abhängig von dem Prozess und damit den jeweiligen Rand-Bedingungen (Haupteinflussgrößen) hinsichtlich z.B. der Temperatur und der Verfügbarkeit von Sauerstoff. Die Prozessbedingungen haben wiederum Einfluss auf die Element-Freisetzung und somit auf die Partikelzusammensetzung. Realitätsnahe Untersuchungen, z.B. im Batch-Reaktor sind für weitere Erkenntnisse notwendig und stehen bei der "Diagnose am Brennstoff" im Mittelpunkt.

In Abb. 4 ist das Abbrandverhalten, ermittelt im Batch-Reaktor, für verschiedene Brennstoffe und die sich ergebenden Unterschiede bei der Variation von Einflussgrößen dargestellt. Das Abbrandverhalten ist dabei als Reaktionsfrontgeschwindigkeit [mm/min] dargestellt. Diese gibt die sich verringernde Schütthöhe in Bezug auf die Zeit, bei der thermischen Umsetzung des Brennstoffs, in der Brennstoff-Schüttung wieder. Dabei kann aufgrund der Versuchsergebnisse, wie in Abb. 4 dargestellt, von einem linearen Verlauf des Abbrandes ausgegangen werden, der jeweilige Anstieg der Gerade entspricht dabei der Reaktionsfrontgeschwindigkeit.

Die verschiedenen Brennstoffe zeigen unterschiedliche Reaktionsfrontgeschwindigkeiten, wobei diese verschiedene Abhängigkeiten hat, auf welche im Weiteren eingegangen wird.

Variiert man der Primärluftmenge, hier beispielhaft dargestellt für die Braunkohle von 30 Nm³/h auf 60 Nm³/h, so steigt die Reaktionsfrontgeschwindigkeit der Braunkohle an. Abhängig vom Brennstoff und dessen Eigenschaften (z.B. Schüttdichte, Luftbedarf, Anteil an leicht flüchtigen Bestandteilen, Aschegehalt) und den sich dadurch im Feuerraum ergebenden Temperaturen kann sich dieses Verhalten auch umkehren, so dass die Reaktionsfrontgeschwindigkeit bei Zunahme der Luftmenge abnimmt, z.B. bei stark überstöchiometrischer Fahrweise durch die Abkühlung des Brennstoffbettes durch die zugeführte Primärluft. Eine weitere Möglichkeit die Prozessbedingungen zu beeinflussen besteht z.B. darin die Primärluft vorzuwärmen.

Die Reaktionsfrontgeschwindigkeit der jeweiligen Brennstoffschüttung ist stark abhängig von der Verbrennungskinetik und den jeweiligen Wärme- und Stoffübertragungsbedingungen, was anhand der weiteren Variationen noch weiter detailiert wird.

Die Abhängigkeit der Reaktionsfrontgeschwindigkeit von der Feuchte des Brennstoffes wurde beispielhaft für Holzhackschnitzel mit 20, 30 und 40 Ma.-% Feuchtegehalt untersucht. Die Reaktionsfrontgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Feuchte ab, gleichzeitig wird die Zündung des Brennstoffes stark beeinflusst.

Einen weiteren Einfluss auf die Reaktionsfrontgeschwindigkeit hat die Schüttdichte bzw. die Oberfläche des jeweiligen Brennstoffes. Dies wurde für Holz (Holzhackschnitzel und pelletiert) und für Papier (lose Papierschnipsel und pelletiert) untersucht, wobei hier anzumerken ist, das bei dem untersuchten Holz auch die Feuchte unterschiedlich war (in den Pellets ca. 5 Ma.-%). Festzustellen ist für die hier dargestellte starke Variation der Schüttdichte, dass die Reaktionsfrontgeschwindigkeit mit zunehmender Schüttdichte abnimmt.

Ausgehend von der Reaktionsfrontgeschwindigkeit lässt sich z.B. auch über die Schüttdichte der Brennstoffumsatzgrad ermitteln, so dass vergleichende Aussagen auch hinsichtlich der Verbrennungskinetik des Brennstoffes möglich sind.

Die hier anhand der Reaktionsfrontgeschwindigkeit verschiedener Brennstoffe bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen erläuterten Zusammenhänge zeigen, dass im Batch-Reaktor verschiedene Brennstoffe



 Abb. 4: Abbrandverhalten (Reaktionsfrontgeschwindigkeit) unterschiedlicher Brennstoffe bei der Variation der zugeführten Luftmenge (Braunkohle), des Feuchtegehaltes (Holzhackschnitzel) und der Schüttdichte bzw. der Oberfläche (Papier/ Holz). Zusätzlich sind die hier vorgestellten Brennstoffe Steinkohle, Zellstoff (pelletiert), Holz (pelletiert) und der Ersatzbrennstoff dargestellt (Untersuchungen bei konstant zugeführter Luftmenge).



Abb. 5:Beispiel einer Partikelgitternetzsondenmessung beim Einsatz eines Ersatzbrennstoffes (von links
oben nach rechts unten: belegtes Gitternetz (REM-Aufnahme), Mapping Ca, Mapping Si,
Mapping Al, Mapping Na, Mapping Cl)

einsetzbar und verschiedene Prozessbedingungen einstellbar sind und sich damit unterschiedliche Randbedingungen z.B. hinsichtlich der Temperatur und der Verbrennungsatmosphäre ergeben. Bezüglich des Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Korrosionsverhaltens verschiedener Brennstoffe ist es nun interessant, mit Hilfe verschiedener Methoden bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen Aussagen hinsichtlich des Korrosionsverhaltens z.B. hinsichtlich der freigesetzten festen bzw. zunächst gasförmigen Bestandteile im Abgas zu treffen.



Abb. 6: Partikelanalyse beim Einsatz eines Ersatzbrennstoffes: a) ascheähnliche Partikel, b) Natriumangereicherte Partikel (in Abb. 5 als Stern gekennzeichnet).

Dazu können Messungen z.B. mit Hilfe der vorgestellten Partikelgitternetzsonde durchgeführt werden. Beispielhaft ist in Abb. 5 eine Partikelgitternetzsonde mit Partikeln und die Partikel-Zusammensetzung als Mapping für Calcium, Silizium, Aluminium, Natrium und Chlor dargestellt. Die Partikelgitternetzsonden-Messung wurde beim Einsatz eines Ersatzbrennstoffes im Batch-Reaktor bei ca. 400 °C durchgeführt. Weitere Ergebnisse von Partikelgitternetzsonden-Messungen im großtechnischen Einsatz in einer kohlegefeuerten Wirbelschichtanlage und beim Einsatz im Batch-Reaktor wurden z.B. in [2] und [11] veröffentlicht.

Anhand der Element-Mappings (Abb. 5) ist die qualitative Zusammensetzung der Partikel zu erkennen. Vor dem Hintergrund der Korrosionsbewertung sind vor allem die Natrium und Chlor Mappings interessant. Die chlorhaltigen Partikel setzen sich zugleich aus Natrium zusammen, was anhand der starken Einfärbung auf den Mappings einzelner Partikel zu erkennen ist. Diese Partikel findet man bevorzugt auf dem Draht des Gitters. Die groben Partikel setzen sich zumeist aus Silizium, Calcium und Aluminium zusammen. Diese Elemente sind auch die Hautbestandteile der Asche des Ersatzbrennstoffes (vergleiche auch Tab. 1).

Neben der qualitativen Bestimmung der Elemente ist es mit Hilfe der REM-EDX Analyse auch möglich eine quantitative Bestimmung der Partikel mit Hilfe von Punkt – und Flächenmessungen durchzuführen. Eine mögliche Herangehensweise zur Partikelbewertung wird im Folgenden beispielhaft beschrieben, wobei nur eine Auswahl an Elementen betrachtet wird. Weitere ebenfalls gemessene korrosionsrelevante Elemente wie Kalium, Blei, Brom usw. werden bei dieser Darstellung nicht berücksichtigt.

Zur Darstellung der Zusammensetzung der Partikel wurde das Spinnen-Netz Diagramm gewählt, wobei auf den Achsen jeweils die in den Mappings dargestellten Elemente aufgetragen sind (siehe Abb. 6). Die gestrichelte rote Linie (mittleres 5-Eck) bildet die Referenzlinie – diese Werte entsprechen den normierten Anteilen² der jeweiligen Elemente im Brennstoff. Auf den jeweiligen Achsen sind nach außen bzw. in die

² Die 5 dargestellten Elemente wurden ausgehend von deren Anteilen im Brennstoff oder in den jeweiligen Partikeln auf insgesamt 100% normiert.

Mitte des Spinnen-Netz Diagramms die jeweiligen Abweichungen³ (± 100) der Elemente in Ma.-% dargestellt.

In Abb. 6a und 6b sind die Zusammensetzungen ausgewählter Partikel auf der Sonde dargestellt. Abb. 6a zeigt dabei Partikel, welche in der elementaren Zusammensetzung dem Brennstoff (Referenz-gestrichelte Linie) sehr ähnlich sind, diese Partikel haben somit einen der Brennstoffasche gegenüber ähnlichen Charakter. In Abb. 6b ist die Zusammensetzungen der Partikel dargestellt, welche in dem oben gezeigten Mappings (siehe Abb. 5) größere Gehalte an Natrium und Chlor zeigen. Diese Partikel unterscheiden sich elementar stark von der Brennstoffzusammensetzung und sind aufgrund des hohen Gehaltes an Natrium und Chlor als korrosionsrelevant einzustufen. Diese sichtbar auf der Drahtoberfläche klebenden Partikel unterscheiden sich auch rein optisch von den gröberen Aschepartikeln.

Weitere Erfahrungen mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde werden derzeit im Batch-Reaktor gesammelt. Die bislang gesammelten Erfahrungen zeigen, dass der Einsatz der Partikelgitternetzsonde im Batch-Reaktor beim Einsatz verschiedener Brennstoffe möglich ist. Die schon erwähnten Untersuchungen [2] und [11] mit qualitativ hochwertigen Holzpellets (sehr geringer Aschegehalt und sehr geringer Chlorgehalt) und mit Steinkohle zeigten, dass die auf der Partikelgitternetzsonde erfassten Partikel der Zusammensetzung der jeweiligen Aschen sehr nahe lag – großtechnische Messungen mit der Partikelgitternetzsonde in einer Wirbelschichtanlage mit den gleichen Brennstoffen bzw. Brennstoffmischungen haben diese Ergebnisse auch bestätigt. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass auch Partikel, welche in ihrer Zusammensetzung stark von den elementaren Verhältnissen der Elemente im Brennstoff abweichen, im Batch-Reaktor, mit Hilfe der Partikelgitternetzsonde, erfasst werden können.

Mit Hilfe der *Diagnose am Brennstoff* im Batch-Reaktor können Erkundungsverbrennungen zum Einen z.B. zur Ermittlung der Zünd- und Abbrandgeschwindigkeit, je nach eingestellter Prozessführung bestimmt werden. Zum Anderen sind detailierte Untersuchungen der Rückstände aus dem Batch-Reaktor möglich (z.B. hinsichtlich der Aschequalität der Einbindung von Komponenten usw.). Erweitert werden können diese Erkenntnisse z.B. mit Hilfe der Partikelgitternetzsonden-Messung, diese ermöglicht es die bei der Belagsbildung teilnehmenden aus dem Brennstoffbett flüchtigen Substanzen zu erfassen. Ausgehend von deren chemischen Zusammensetzung und dem jeweiligen Aggregatzustand ("eutektische Schmelzen" – sichtbar auf dem Drahtgitter) scheint es möglich orientierende Aussagen zum Korrosionspotential der am Belagsaufbau teilnehmenden Stoffe zu ermitteln.

³ Die Abweichungen sind nicht prozentual angegeben, im Sinne von +100 % Abweichung bei einer Verdopplung des Wertes – sondern als realer Wert, d.h. z.B. 10 Ma.-% mehr als im Brennstoff ermittelt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Diagnose am Brennstoff in der oben beschriebenen Weise liefert weitere Informationen zu den Potentialen der Verschmutzung und Korrosion. Zentraler Aspekt dieser Diagnose ist die gemeinsame Gewichtung von Brennstoff- und Feuerungsmerkmalen.

Diese Position der Autoren ist einerseits gestützt durch die Erkenntnisse aus Schadensgutachten in Abfall-, Biomasse- und EBS-Kraftwerken zur Rolle der Stoffspezies im Rauchgas bzw. der Stoffspezies im Belag für die Verschmutzungs- und Korrosionspotentiale. Andererseits belegen die aktuell gegebenen Korrosionsprobleme an diesen Anlagen, dass die Einhaltung von bestimmten Grenzen einer Stofffracht im Brennstoff oder von bestimmten Verhältnissen von Stofffrachten zueinander, die gewünschte Wirkung nicht sicherstellen kann. D.h. eine alleinige Betrachtung des Brennstoffs ist nicht hinreichend realitätsnah, was in diesem Beitrag auch anhand von Bewertungen mittels Kennzahlen, welche empirisch ermittelt wurden, beschrieben wird.

Die Diagnose am Brennstoff unter Berücksichtigung der gemeinsamen Wirkung aus Brennstoff und Feuerung, z. B. mittels eines Batch-Reaktors, beziehen bereits viele der Einflussgrößen aus Brennstoff, Feuerung und Dampferzeuger einer großtechnischen Anlage ein. Die damit erreichbare Realitätsnähe erlaubt es, betriebswirtschaftliche Freiheitsgrade für Weichenstellungen zu öffnen bzw. offen zu halten. Hierzu gehören Entscheidungen zur Brennstoffauswahl, -aufbereitung, -mischung ebenso, wie die Auswahl und Kombination von passiven Schutzmaßnahmen, und nicht zuletzt die Feuerführung und die Wahl der Leitgrößen der Feuerungsleistungsregelung für einen optimal energieeffizienten Betrieb.

Die hier vorgestellte Diagnose am Brennstoff ist der noch fehlende, konsequente Schritt zur Einstufung von Verschmutzungs- und Korrosionsrisiken. In den letzten Jahren wurden vor allem die "Diagnose im Betrieb" und die "Diagnose durch stetige Begleitung bei Stillständen" weiterentwickelt und unter dem Begriff "Korrosionsfrüherkennung" in den Markt getragen. Für MVA ist die Anwendung der Korrosionsfrüherkennung der geeignete Weg zur aktiven Minderung von Korrosionsrisiken, denn hier ist der Brennstoff kaum beeinflussbar. Für Biomasse- und EBS-Kraftwerke ist die Diagnose am Brennstoff demgegenüber eine wesentliche Erweiterung und Ergänzung.

Ziel der Autoren ist, die Diagnose am Brennstoff mittels Batch-Reaktor und dem parallelen Einsatz verschiedener Sondenmessungen im Batch-Reaktor und in großtechnischer Anlagen für ein breites Spektrum von Brennstoffen und Anlagen durchzuführen, die Aussagekraft dieses Verfahrens dadurch zu belegen und letztlich die Möglichkeiten der erweiterten Brennstoffdiagnose aufzeigen zu können.

5 Literatur

- Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W. (2007): Korrosions-Früherkennung bei Abfall-. Biomasse und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN: 978-3-935317-30-6.
- [2] Pohl, M.; Bernhardt, D.; Ncube, S.; Beckmann, M.; Spiegel, W.; Müller, W.; Diagnostic Methods into the Corrosion Potential of Alternative Fuels i.e. Biomass and Refuse Derived Fuels. In: Proceedings of the Conference on Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment, 29.08.-03.09.2010, Saariselkä (FIN).
- [3] Pohl, M.; Beckmann, M.; Gebauer, K.: *Characterisation of Refuse Derived Fuels in View of the Fuel Technical Properties.* The 8th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB-8), 25.03.-28.03.2008, Vilamoura Algarve (PT).
- [4] Bernhardt, D.; Pohl, M.; Gebauer, K.; Unz, S.; Beckmann, M.: Biogenous Residues for the Use as Wood Pellet Equivalent Fuels. In: Proceedings of the International Conference on Thermal Treatment Technologies & Hazardous Waste Combustors - IT3, 10.05.-13.05.2011, Jacksonville (USA)
- [5] Kupka, T: *Ash deposition problems during co-firing of alternative fuels in coal-fired power plants.* Dissertation TU Clausthal, 2009.
- [6] Wall, T. F.; Juniper, L.; Lowe, A.: *State-of-the-art review of ash behavior in coal fired furnaces.* Tech. Rep. ACARP Project C9055, University of Newcastle, Newcastle, 2001.
- [7] Singer, J. G.: Combustion Fossil Power Systems, A Reference Book on Fuel Burning and Steam Generation. Combustion Engineering, INC, 1981.
- [8] Zelkowski, J.: *Kohleverbrennung Brennstoff, Physik und Theorie, Technik.* 2. Auflage 2004, Band 8 der Fachbuchreihe "Kraftwerkstechnik", VGB Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V.
- [9] Jenkins, B.M.; Baxter, L.L.; Miles, T.R. Jr.; Miles, T.R.: *Combustion of properties of biomass*. Fuel Processing Technology 54, S. 17-46, 1998.
- [10] Bachhiesl, M., Tauschitz, J.,: Untersuchung zur thermischen Verwertung von Biomasse und heizwertreichen Abfallfraktionen als Sekundärbrennstoffe in Wärmekraftwerken. Schriftenreihe der Forschung im Verbund Band 73. Wien, 2001.
- [11] Beckmann; M.; Krüger, S.; Gebauer, K.; Pohl, M.; Spiegel, W.; Müller, W.: Methoden der Korrosionsdiagnose bei der Verbrennung schwieriger Brennstoffe. Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 6. Neuruppin: TK Verlag, ISBN: 978-3-935317-39-9.