

Einfluss der Torrefizierung auf die Brennstoff- sowie Ascheeigenschaften

Raphael Marro*, Hartmut Spliethoff, Matthias Gaderer

Autor: Dipl.-Ing. Raphael Marro, Lehrstuhl für Energiesysteme, TU München
Boltzmannstraße 15, 85748 Garching, Germany
Telefon: +49 (0) 89 289 16281, Email: raphael.marro@tum.de

Co-Autor: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff, Lehrstuhl für Energiesysteme, TU München; ZAE
Bayern
Dr.-Ing. Matthias Gaderer, Lehrstuhl für Energiesysteme, TU München
*corresponding author

1) Torrefizierung

Die Torrefizierung stellt einen thermochemischen Prozess dar, welcher der Pyrolyse ähnelt. Im Gegensatz zur Pyrolyse wird die Biomasse jedoch geringeren Temperaturen ausgesetzt. Beim Torrefizierungsprozess wird die Biomasse unter Sauerstoffausschluss in einem Temperaturbereich von 200 - 300 °C getrocknet und geröstet [1, 2]. Hierbei herrschen atmosphärischer Druck sowie typische Verweilzeiten von 15 - 120 Minuten. Ziel dieses Aufbereitungsverfahrens ist es, die Eigenschaften der Biomasse hinsichtlich ihrer Qualität zur Nutzung in Verbrennungs- und Vergasungsprozessen zu optimieren. Zum Einsatz kommen meist holzartige Biomassen [3]. Während des Veredelungsprozesses durchläuft der Brennstoff in Abhängigkeit der Betriebstemperatur folgende Bereiche: Trocknung, Depolymerisation, Zersetzung sowie Karbonisierung. Hierbei unterliegen die Hemicellulose, die Cellulose sowie das Lignin diesen Stufen, wenn auch bei unterschiedlichen Temperaturen. So stellt die Hemicellulose die thermisch instabilste Struktur dar.

2) Brennstoffzusammensetzung

Um die Torrefizierung bewerten zu können wurden die Mahlbarkeit, das Schmelzverhalten und die Brennstoff- sowie die Aschezusammensetzung unbehandelte und torrefizierter Biomassen untersucht. Zum Einsatz kamen hierbei Pappel, Erle, Fichte sowie Birke. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde während der Mahlvorgänge der torrefizierten bzw. unbehandelten Biomassen dieselbe Siebeinlage verwendet.

Die gesamten Brennstoffe wurden mittels Schlagkreuzmühle vom Typ SK 100 der Fa. Retsch gemahlen. Vergleicht man sowohl den Modal- sowie den Medianwert der Partikelgrößen der Biomassen untereinander, so sind die Werte der torrefizierten Biomassen deutlich geringer als die der unbehandelten Biomassen. Obwohl der Mahlvorgang mit demselben Siebeinsatz (Maschenweite = 250 µm) durchgeführt worden ist, konnte beispielsweise der Modalwert bei der torr. Birke um knapp 70 %, die mittlere Partikelgröße (d50) um knapp 60 % reduziert werden. Die Median- Werte der gemahlene Fraktionen der torrefizierten Biomassen liegen im Bereich 80 - 100 µm, die der untertorrefizierten zwischen 180 - 230 µm. Dies bedeutet, dass mit gleichem Energieaufwand eine deutlich feinere Partikelfraktion mit torr. Biomassen hergestellt werden kann. Aufgrund der Feuchtigkeit des unbehandelten und faserigen Holzes kam es zudem zu Verklebungen am Sieb, so dass kein kontinuierlicher Betrieb der Mühle möglich war.

Tabelle 1: Vergleichswerte zwischen torrefizierten und unbehandelten Biomassen (analysenfeucht)

Brennstoff	Modalwert [µm]	Medianwert [µm]	Brennwert [MJ/kg]	Wasser- gehalt [%]	Flüchtigen- gehalt [%]	Aschegehalt [%]
Erle	190	200,6	19,31	3,18	93,21	0,62
Torr. Erle	110	100	20,54	3,51	76,26	1,69
Fichte	210	180	19,46	3,47	94,13	0,61
Torr. Fichte	115	82	22,80	2,74	71,96	0,76
Birke	298	225	19,38	3,20	93,67	0,30
Torr. Birke	96	90	22,07	2,48	71,40	1,89
Pappel	198	195	19,57	3,46	93,82	0,38
Torr. Pappel	125	100	20,50	2,72	78,35	1,59

Bei den unbehandelten Biomassen unterscheiden sich die Ergebnisse der Brennwertanalyse nur marginal voneinander. Durch die Torrefizierung steigt der Brennwert (nach DIN 51900 - 1) der Brennstoffe jedoch teilweise deutlich an. So kommt es bei der Fichte und Birke im Schnitt zu einer Erhöhung um ca. 13 %, bei der Pappel und Erle um etwa 5,3 %. Die Brennerhöhung nach dem Torrefizierungsprozess ist auf die Sauerstoff-, Wasserstoff-, sowie Feuchteabnahme des Brennstoffs zurückzuführen, wobei die Abnahme des Sauerstoffs am größten ist. Ein weiteres Resultat der Torrefizierung ist die Reduzierung der Flüchtigen (nach DIN EN 15148) und die Erhöhung des Aschegehaltes (nach DIN EN 14775 bei 550 °C).

3) Ascheschmelzverhalten

Betrachtet man die charakteristischen Schmelztemperaturen, welche mittels Ascheschmelzmikroskop der Firma Hesse Instruments ermittelt wurden, so kann stets der gleiche Trend erkannt werden. Durch den Prozess der Torrefizierung sinken die Schrumpfungstemperaturen ab, wobei die Fließ-, sowie Halbkugeltemperaturen ansteigen. Die Erle weist als einzige Ausnahme ein gegenläufiges Verhalten auf.

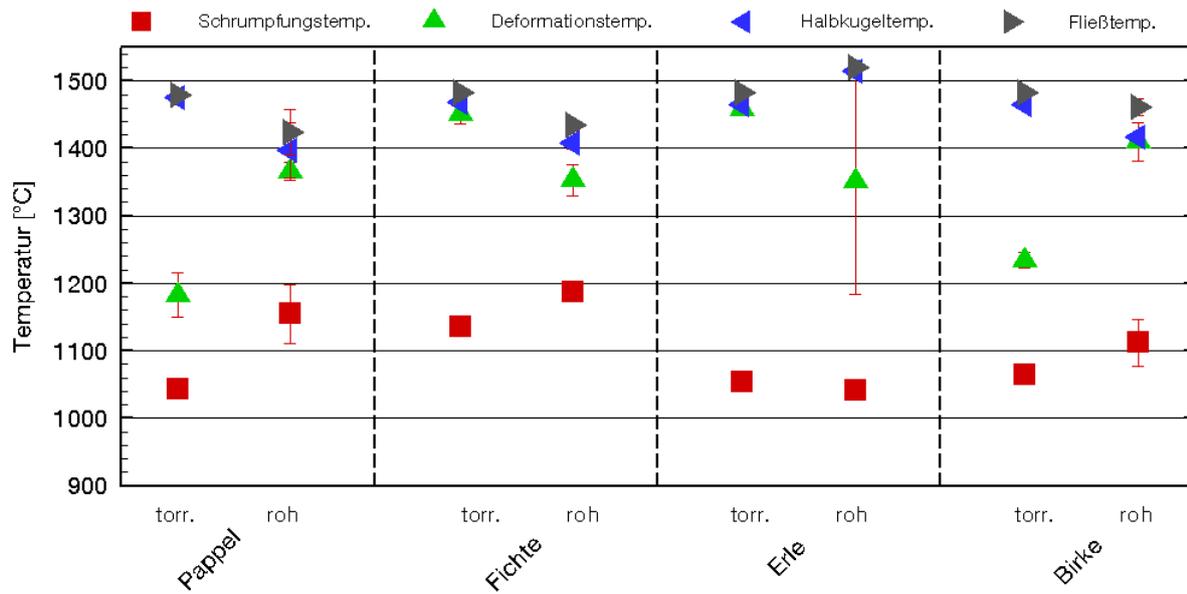


Abbildung 1: Vergleich der charakteristischen Ascheschmelztemperaturen verascht nach DIN EN 14775 / TS 51730 - 1

Zur Ermittlung der Schmelzphasen wurden die Biomassen mittels Simultaner Thermischer Analyse (STA) untersucht [4]. Hierbei wurden die im Labor bei 550 °C veraschten Proben in oxidierender Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf 1550 °C aufgeheizt. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass während des gesamten Aufheizzeitraumes keine deutlichen Unterschiede durch den Torrefizierungsprozess zu verzeichnen sind. Viel mehr kann sowohl das Wärmeflussignal sowie der Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur in 3 charakteristische Bereiche gegliedert werden [5]. Im ersten Bereich (ca. 400 °C) werden Dekompositionsreaktionen von Alkalihydroxiden (CaOH, MgOH) vermutet. Zwischen 550 und 950 °C wird die höchste Massenabnahme detektiert. In diesem Temperaturbereich kommt es mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Zersetzungsreaktionen von Carbonaten (CaCO₃, MgCO₃) in Metalloxide (CaO, MgO) sowie zur Freisetzung von CO₂ [2]. Des Weiteren konnte die Freisetzung von Kalium detektiert werden. Es wird davon ausgegangen, dass das Kalium ab 400 - 800 °C in

der Gasphase zum größten Teil in Form von KCl sowie K_2SO_4 vorliegt. Der dritte Bereich, der sogenannte Schmelzbereich erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 1100 - 1500 °C und ist durch einen charakteristischen Schmelzpeak gekennzeichnet. Vergleicht man die Schmelzpeaks der unbehandelten mit denen der torrefizierten Hölzer, so kann auf Seiten der unbehandelten Hölzer ein weniger stark ausgeprägter Schmelzpeak beobachtet werden.

4) Aschekennzahlen

Die Auswertung aller Brennstoffe bezüglich des Alkali - Indexes zeigt, dass dieser durch den Torrefizierungsprozess zwar ansteigt, jedoch den Grenzwert von 0,17 nicht überschreitet, so dass bei keinem holzartigen Brennstoff nach dieser Kennzahl Verschlackungen zu erwarten sind. Bezogen auf den Verschlackungsindex konnte kein eindeutiger Trend bezüglich des Einflusses einer Torrefizierung zugeschrieben werden. Auch hier liegt die Gesamtheit der Brennstoffe bei einem geringen Verschlackungsrisiko. Die unbehandelte Erle weist hierbei den höchsten Wert mit 0,53 auf, liegt jedoch trotzdem unter dem Bereich mittlerer Verschlackungsneigung (< 0,6) [6]. Bis auf die unbehandelte Fichte (35,90) liegen die übrigen Biomassen mit einem Verschmutzungsindex oberhalb von 40 in einem hohen Risiko der Verschmutzungsbildung.

Tabelle 2: Aschekennzahlen

Kennzahl	Pappel		Fichte		Erle		Birke	
	torr.	roh	torr.	roh	torr.	roh	torr.	roh
Verschmutzung-	0,33	0,38	0,36	0,25	0,36	0,53	0,47	0,41
Verschlackung-	67,16	62,99	76,99	35,90	48,79	98,07	82,93	86,60
Alkaliindex	0,14	0,04	0,07	0,05	0,12	0,08	0,17	0,04

5) Zusammenfassung

Hauptbestandteile der Aschezusammensetzung aller untersuchten holzartigen Biomassen sind Kalium-, Silicium sowie Calciumoxid. Durch die Torrefizierung konnte keine Abnahme von Alkaliverbindungen beobachtet werden.

Die Ascheschmelzuntersuchung, die Aschekennzahlen sowie die FactSage-Simulationen lassen eine Erhöhung des Risikos der Verschlackungsbildung erkennen, welches sich durch eine Vergrößerung des Schmelzintervalls zeigt. Das Risiko der Verschmutzungsbildung ist bei allen holzartigen Biomassen sehr hoch.

Mittels FactSage konnte darüber hinaus in allen Aschen Umbildungen in der festen Phase der Asche nachgewiesen werden. Diese Reaktionen laufen bei allen Brennstoffen ab, lediglich die Temperaturen, bei denen sie stattfinden, sind teilweise unterschiedlich. Die daran hauptbeteiligten Elemente sind Calcium und Kalium.

Folgende Vorteile haben sich durch den Torrefizierungsprozess ergeben:

- Die spröde Beschaffenheit der torr. Hölzer führen zu einer besseren Mahlbarkeit und somit zu einem geringeren Energieverbrauch der Mühle.
- Der Brennstoff ist hydrophil und somit biologisch weniger anfällig und über einen längeren Zeitraum lagerbar.
- Erhöhung der Energiedichte pro Volumen.

Die Arbeiten laufen im Rahmen der Nachwuchsgruppe „Thermische Nutzung von Biomassen in Hochtemperaturprozessen“ (FKZ 22023911) der Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V.. Das Projekt ist gefördert durch das BMEL.

Literatur

- [1] van der Stelt, M. J. C.; Gerhauser, H.; Kiel, J. H. A.; Ptasinski, K. J.: Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. In: Biomass and Bioenergy 35 (2011) 9, S. 3748–62.
- [2] Phanphanich, M.; Mani, S.: Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. In: Bioresource Technology 102 (2011) 2, S. 1246–53.
- [3] Arias, B.; Pevida, C.; Feroso, J.; Plaza, M. G.; Rubiera, F.; Pis, J. J.: Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. In: Fuel Processing Technology 89 (2008) 2, S. 169–75.
- [4] Hemminger, W.: Grundlagen der Kalorimetrie. Weinheim [u.a.] 1979.
- [5] Marro, R.; Friese, K.; Grzechnik, A.; Spliethoff, H.; Gaderer, M.: Characterization of the ash melting properties by various biomass ashes.
- [6] Pohl, M.; Bernhardt, D.; Beckmann, M.; Spiegel W.: Brennstoffcharakterisierung zur vorausschauenden Bewertung des Korrosionsrisikos. In: Dampferzeugerkorrosion (2011).