

Abschlussbericht

Nachwuchsgruppe Thermische Nutzung von Biomassen in Hochtemperaturprozessen

Förderphase 1

Zuwendungsempfänger: Technische Universität München Lehrstuhl für Energiesysteme	Förderkennzeichen: 22023911
Vorhabenbezeichnung: Nachwuchsgruppe „Thermische Nutzung von Biomassen in Hochtemperatur-Prozessen“	
Laufzeit des Vorhabens: 01.03.2012–28.02.2015	
Berichtszeitraum: 01.03.2012–31.08.2014	

Autoren:

Lehrstuhl Energiesysteme
Technische Universität München

Dr.-Ing. Matthias Gaderer
Michale Kremling
Raphael Marro
Markus Ulbrich

Kontakt
Dr.-Ing. Matthias Gaderer
gaderer@tum.de
Tel.: 089 289 16292

28.08.2014

Inhalt

1. Aufgabenstellung.....	6
2. Stand der Technik	7
2.1 Stand der Technik der thermischen Nutzung und Verstromung	7
2.2 Stand der Technik der Aufbereitung von Biomassen.....	10
2.3 Aktuelle andere Forschungsarbeiten	12
3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	14
4. Erzielte Ergebnisse	15
4.1 Arbeitspaket 1: Hochtemperaturbrennkammer	15
4.1.1 Umbau der Versuchsanlage	15
4.1.2 Mess- und Auswertmethodik	16
4.1.3 Brennstoffauswahl	18
4.1.4 Analyse von Alkalien mit der Atomabsorptionsspektroskopie	20
4.1.5 Brennwert	22
4.1.6 Aschegehalt	23
4.1.7 Elementaranalyse	24
4.1.8 Aschezusammensetzung.....	26
4.1.9 Aschekennzahlen	29
4.1.10 Ascheschmelzverhalten.....	31
4.1.11 Simultan Thermische Analyse (STA).....	32
4.1.12 Erkenntnisse zu den Untersuchungen des Ascheschmelzverhaltens:	35
4.1.13 Versuchsergebnisse am Flugstromreaktor	36
4.1.14 Einfluss der Temperatur auf die NO-Bildung	38
4.1.15 Einfluss der Temperatur sowie Luftzahl auf die NO-Bildung	39
4.1.16 NO-Reduktion mittels Luftstufung.....	40
4.1.17 Vergleich der NO-Bildung verschiedener Biomassen.....	41
4.1.18 Ausblick	42
4.2 Arbeitspaket 2: Verstromung	42
4.3 Arbeitspaket 3: Hochtemperaturvergasung	43
4.3.1 Planung der Versuchsanlage.....	43
4.3.2 Aufbau des Vergasers im Technikum des LES (mechanisch und elektrisch)...	48

4.3.3	Vergasungsversuche an einer vergleichbaren Anlage	49
4.3.4	Zeit- und Budgetplan	51
4.4	Arbeitspaket 4: Biomasseaufbereitung	52
4.4.1	Laboranlage	52
4.4.2	Entwicklung und Validierung der experimentellen Methodik für die HTC	53
4.4.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	54
4.4.4	Einfluss der Prozessparameter auf die Kohleeigenschaften	55
4.4.5	Design of Experiments	71
4.4.6	Ergebnisse der thermogravimetrische Analyse (TGA)	72
4.4.7	Extraktionsversuch zur Entfernung von Mineralien, Schwefel und Stickstoff ...	74
4.4.8	Ausblick	80
4.5	Verwertung der Ergebnisse	80
4.5.1	Wissenschaftliche Verwertung	80
4.5.2	Wirtschaftliche Verwertung	81
4.5.3	Notwendigkeit der Förderphase 2	81
4.6	Erkenntnisse von Dritten	82
5.	Veröffentlichungen	83
6.	Abkürzungen	85
7.	Literatur	87
8.	Anhang	91

1. Aufgabenstellung

Im Rahmen des Förderprogrammes „Nachwachsende Rohstoffe“ des BMELV Förderschwerpunkt „Nachwuchsgruppen zur stofflichen und energetischen Nutzung“ soll am Lehrstuhl für Energiesysteme der Technischen Universität München eine Arbeitsgruppe für „Thermische Nutzung von Biomassen in Hochtemperaturprozessen“ eingerichtet werden. Das übergeordnete Ziel der Arbeiten ist es, Probleme und Limitierungen, die bei der thermischen Nutzung von Biomassen mit konventionellen Anlagen vorliegen, zu untersuchen, mit neuen Ansätzen zu überwinden und zu lösen. Dazu sollen Grundlagen ermittelt und die technische Verfahrensentwicklung von Prozessen durchgeführt werden. Wesentliche Fragestellungen sind die Reduktion von Emissionen unverbrannter Bestandteile, Spurenelementen wie Schwefel- und Chlorverbindungen, Alkalien und Partikel bei der Verfeuerung von ausgewählten Biomassen, die Teerentstehung bei der Vergasung, der Einfluss der Biomassebehandlung auf Schwefel, Chlor und Alkalien sowie die Frage der Nachhaltigkeit der Prozesse. Durch die Erhöhung der Abgastemperatur bei gleichzeitiger Reduktion wesentlicher Schadstoffkomponenten eröffnen sich auch Möglichkeiten einer effizienteren Stromerzeugung. Darüber hinaus werden die Einbindung von Industriepartnern und die spätere Umsetzung der Ideen in Produkte verfolgt. Am Lehrstuhl stehen Technikumsräume, Arbeitsräume, Messtechnik und Software zur Verfügung. Die Arbeitsziele unterteilen sich in folgende zwei Bereiche:

1. Hochtemperaturprozesse
2. Brennstoffvorbehandlung

Als Brennstoffe sollen vor allem Biomassen eingesetzt werden, die bisher wenig Verwendung finden und mit dem landwirtschaftlichen Anbau von Lebensmitteln möglichst nicht konkurrieren. Zur Anwendung kommen daher vor allem landwirtschaftliche Reststoffe, Stroh, Energiepflanzen und aufbereitete Biomassen aus der Torrefizierung und hydrothermalen Karbonisierung wie Grasschnitt und Landschaftspflegematerial. Diese Brennstoffe bereiten zum Teil erhebliche Probleme bei der Verfeuerung oder Vergasung in herkömmlichen Anlagenkonzepten. Folgende Ziele werden im Rahmen der Arbeiten angestrebt:

- Durchführung von grundlegenden Untersuchungen zur Entwicklung von Konzepten zur thermischen Verwertung und dezentralen Stromerzeugung unter Verwendung biogener Reststoffe.
- Untersuchung und Entwicklung von Verfahrenskonzepten mit Temperaturen $> 950\text{ °C}$ (950–1.400 °C).
- Berücksichtigung der Verfügbarkeit und Nachhaltigkeit der verwendeten Biomassen.
- Stärkung der internen Kompetenz und Aufbau einer Arbeitsgruppe.
- Generierung von Anschlussprojekten und Partnerschaften mit Unternehmen, um die Basis für eine langfristig existierende Arbeitsgruppe über die 5 Jahre der Förderung hinaus zu schaffen.

2. Stand der Technik

2.1 Stand der Technik der thermischen Nutzung und Verstromung

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Biomassenutzung (siehe Abb. 1) stellen die Verbrennung und die Vergasung die thermischen Verfahren dar.

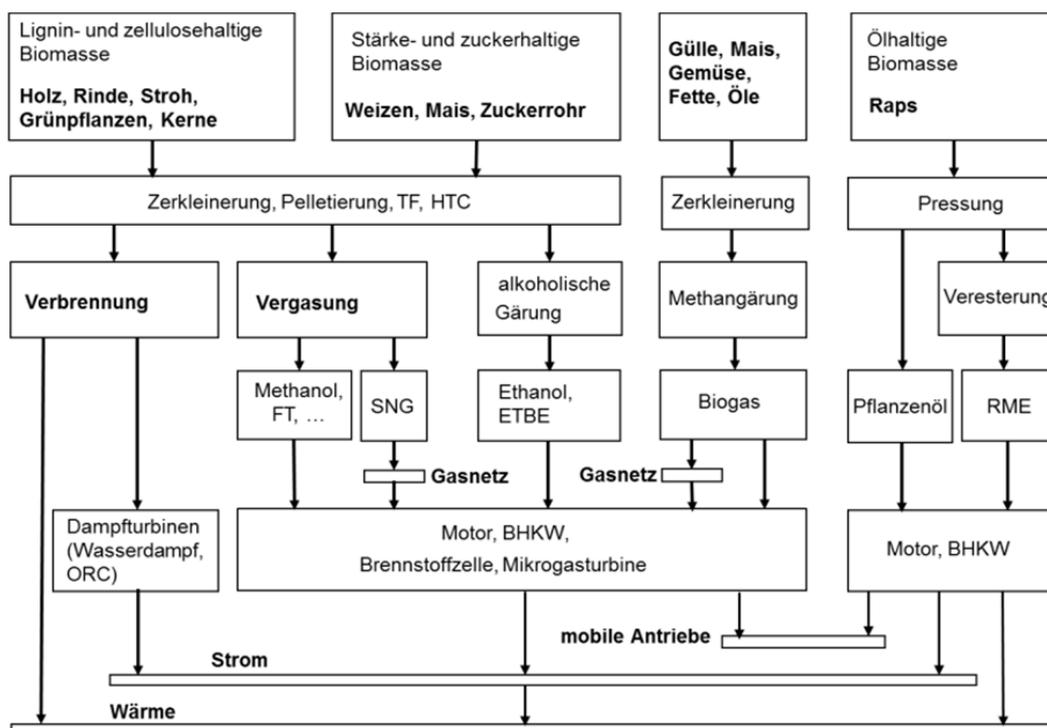


Abb. 1: Möglichkeiten der energetischen Nutzung von Biomassen.

RME ... Rapsmethylester, SNG ... Substitute Natural Gas, ETBE ... Ethyltertiärbutylether, TF ... Torrefaction, HTC ... Hydrothermale Karbonisierung, FT ... Fischer-Tropsch, ORC ... Organic Rankine Cycle

In der Vergangenheit wurden bereits einige Arbeiten zur Partikelbildung und zu deren Reduktion durchgeführt. Die Staubemissionen aufgrund der Biomasseverbrennung und deren Bildungsmechanismen wurden bereits in mehreren Arbeiten untersucht, beispielsweise in den Arbeiten [1] bis [15]. Die Bildungsmechanismen, Größenverteilung, Menge und die Zusammensetzung der Partikel sind daher größtenteils bekannt. Die Umweltwirkungen und physiochemische Wirkungen von Aerosolen und Partikeln werden in den Arbeiten [16], [17], [18], [19] beschrieben und untersucht. Derzeit sind weitere Forschungsarbeiten in Europa aufbauend auf das abgeschlossene Projekt [19] in Arbeit.

Technische Aspekte, wie zielführende Veränderungen an Biomassefeuerungen, beispielsweise Luft- und Brennstoffstufung wurden weniger oft publiziert, beispielsweise in

[20] und früheren Arbeiten wie [21] sowie in [22], [23] und [19]. Der Grund dafür ist, dass diese Arbeiten meist direkt für Hersteller durchgeführt wurden. Arbeiten dazu wurden auch am ZAE Bayern bzw. LES durchgeführt, beispielsweise mit [25] und [26]. Zielführende Konzepte sind eine starke Luft- und Brennstoffstufung. Bei der Freisetzung der flüchtigen Bestandteile im Holz wird generell eine ruhige Verbrennung mit möglichst wenig Luftüberschuss angestrebt. Der vollständige Ausbrand der unverbrannten gasförmigen Bestandteile soll im gasförmigen Zustand bei heißen Bedingungen und guter Durchmischung mit der Verbrennungsluft erfolgen.

Im Unterschied zu den meisten dieser Konzepte sollen im Rahmen der Arbeiten der Forschergruppe die Grundlagen und mögliche Umsetzung der Verbrennung und Vergasung oberhalb der Ascheerweichung untersucht werden. Durch die Verbrennung von relativ trockenen Brennstoffen bei Temperaturen $> 1.300^{\circ}\text{C}$ und geringem Luftüberschuss erzeugt man in Abhängigkeit des Gehaltes an Alkalien (ins. K, Ca, Mg) gezielt eine fließfähige Schlackenschicht. Diese schützt im Brennraum vor Korrosion und bindet Partikel und Alkalien ein. Durch die hohe Verbrennungstemperatur erfolgt ein sehr guter Ausbrand mit geringen zu erwartenden CO-, Teer- und C_xH_y -Emissionen. Die Gefahr der überhöhten Stickoxid-Bildung aufgrund von thermischen NO_x und Brennstoff-N muss soweit möglich über eine Luftstufung entgegen gewirkt werden. Durch die Luftstufung und möglichst geringe Primärluft wird die Bildung von NO vermieden. Allerdings bildet sich bei geringen Lambda-Werten vorzugsweise HCN, das die Basis für die Prompte NO-Bildung darstellt. Insbesondere bei den Vergasungsverfahren ist daher die HCN-Bildung wahrscheinlich. Allerdings erfolgt die gestufte Verbrennung der Gase bei geringeren Temperaturen, sodass dadurch die NO_x Bildung soweit möglich vermieden wird.

Aufwendiger ist die Gestaltung des Brennraums und eines Wärmeübertragers. Dazu kann für Abgase mit ca. 1.200°C ein metallisches oder keramisches Wärmeübertragersystem [27], [28] eingesetzt werden, wobei metallische Systeme bevorzugt werden. Die Verstromung bei der Verbrennung ist mittels komprimierter Prozessluft in Heißluftturbinen möglich. Mittlerweile stehen dazu ausgereifte Mikrogasturbinen im Leistungsbereich von 60–200 kW von den Herstellern Turbec, Capstone oder Ingersoll Rand zur Verfügung. Konzepte basierend auf Stirling-Motoren (30–60 kW_{el}) von z. B. der Firma Stirling.dk stehen ebenfalls zur Verfügung. Allerdings konnten sich diese Konzepte bisher kaum durchsetzen. Eine größere Herausforderung stellen direkt befeuerte Gasturbinen dar. Diese sind Gegenstand von Entwicklungsarbeiten und nicht Stand der Technik [29], [30], [31]. Grundsätzlich kann mit diesen Techniken eine bestehende Lücke bei kleinen dezentralen Biomasse-Verstromungsanlagen im Leistungsbereich von $< 500 \text{ kW}$ geschlossen werden. Optimierungen durch eine weitere nachgeschaltete Verstromung mittels ORC sind möglich.

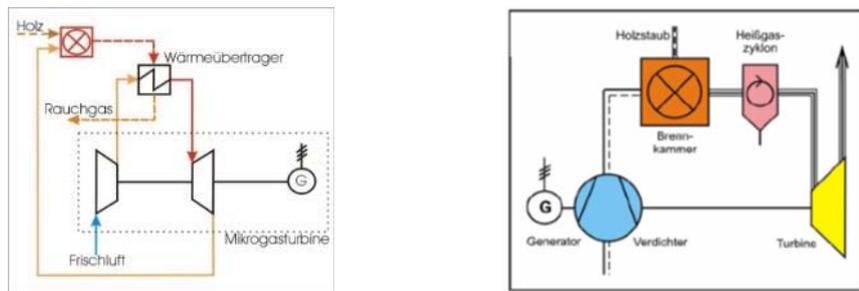


Abb. 2: Links: Prozessschaltbild einer indirekt befeuerten Mikrogas-Heißluftturbine [28], rechts: Prozessschaltbild der direkt befeuerten Mikrogas-Heißluftturbine [31].

Bei der Vergasung steht die Herstellung eines nutzbaren Gasgemisches im Vordergrund. Die Entwicklung der Vergasung von Biomasse ist in Deutschland geprägt von vielen kleinen Unternehmen. Dies gilt vor allem für die Festbettvergaser (siehe Abb. 3).

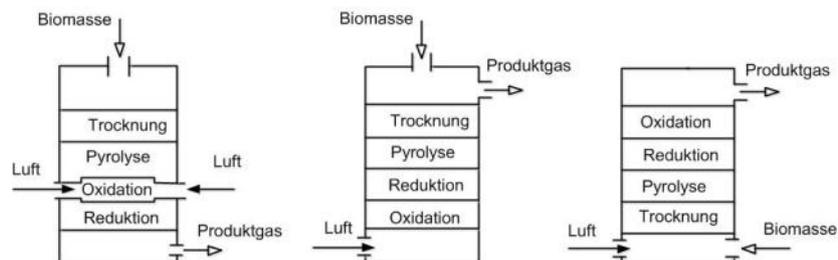


Abb. 3: Bauformen von Festbett-Vergasern, links: Gleichstromvergaser-absteigend (downdraft), Mitte: Gegenstromvergaser-aufsteigend (updraft), rechts: Gleichstromvergaser-aufsteigend (updraft).

Wichtige Verfahrensentwicklungen zu den Wirbelschichtverfahren sind vor allem der allotherme Vergaser in Güssing (TU Wien) nach dem Vernamo/Battelle-Verfahren und der allotherme Heat-Pipe-Reformer (TU München, LES), der eine Wärmeeinkopplung über Heatpipes ermöglicht. Mit beiden Vergasern konnten bereits nennenswerte Betriebsstunden erreicht werden und weitere Anlagen befinden sich in Planung und Errichtung.

Bei Wirbelschichtvergasern kommen sowohl allotherme (externe Wärmeeinkopplung über Wärmeübertrager oder Wärmeträgermaterial) Biomassevergaser als auch autotherme (mit Oxidationszone und Teilverbrennung) Biomassevergaser in Betracht. Für die SNG-Herstellung ist ein allothermer Betrieb oder ein autothermer Betrieb mit Sauerstoff und Wasserdampf möglich.

Flugstromvergaser werden bisher aufgrund der Stückigkeit des Brennstoffes für Biomasse kaum angewandt, obwohl die Technik aufgrund einfacher Bauform für dezentrale Systeme interessant sein könnte. In Kombination mit innovativen Aufbereitungsverfahren eröffnen sich

daher neue Nutzungspfade mit Flugstromvergäsern, die bisher nicht ausführlich untersucht wurden (siehe Abb. 4). Daher soll neben der Hochtemperaturverbrennung auch die Hochtemperatur-Flugstromvergasung von Biomassen näher untersucht werden.

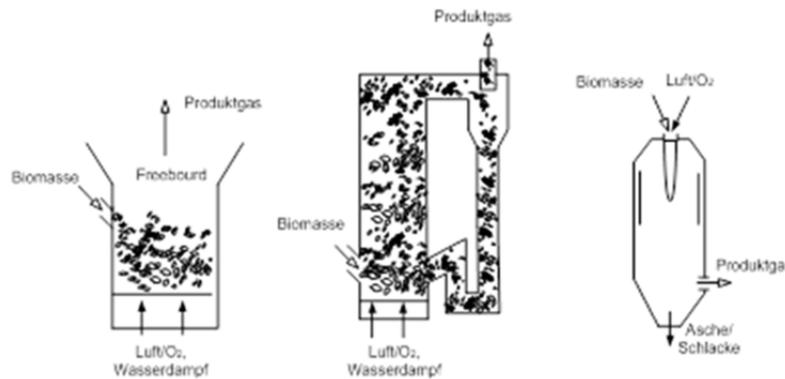


Abb. 4: Wirbelschicht- und Flugstromvergaser, links stationäre Wirbelschicht, Mitte zirkulierende Wirbelschicht, rechts Flugstromvergaser

2.2 Stand der Technik der Aufbereitung von Biomassen

Waldhackgut, pelletierte Reststoffe aus der Sägeindustrie und Reststoffe der Papierindustrie stellen den Hauptanteil an den Holzbrennstoffen dar. Aktuell wird vor allem die Herstellung von Holzpellets international stark ausgebaut. Beispiele dafür sind ein geplantes Pelletierwerk in den USA mit 750.000 t/a (RWE) und ein geplantes Pelletierwerk mit 900.000 t/a in Russland (Vyborgskaja Cellulosa). Neben den USA und Russland bestehen in Kanada und Schweden weitere größere Ressourcen an Biomassen zur Herstellung von Holzpellets zur Verfügung. Hauptabsatzmärkte für diese Länder sind Europa und Asien. Somit entwickeln sich Holzpellets zu einem Exportgut, das über weitere Strecken transportiert wird.

Weltweit werden derzeit etwa 12 Millionen t Pellets pro Jahr produziert, davon rund die Hälfte in der EU. In Deutschland wurden davon in 2010 etwa 1,75 Millionen t an Holzpellets erzeugt und 1,2 Millionen t im Land verbraucht. In den USA dürfte der Verbrauch derzeit ähnlich groß sein [32], [33]. Österreich verbrauchte zum Vergleich in 2010 etwa 0,63 Millionen t. Bei den derzeitigen Verbräuchen an Biomasse beträgt der energetische Anteil der Pellets an der Biomasse in Deutschland und der EU allerdings nur etwa 2,5 % [34], [35], [36].

Das Ziel der Torrefaction (TF) und hydrothermalen Karbonisierung (HTC) ist die Erhöhung des spezifischen Kohlenstoffanteiles der Biomasse durch Verkohlung organischer Bestandteile der Biomasse. Dabei kommt es zu einer Verringerung der flüchtigen Bestandteile und einer Reduktion an Holzmasse.

Die ablaufenden Vorgänge bei der Behandlung sind nicht voll umfassend bekannt. Man kann von einer langsamen Pyrolyse unter Luftsauerstoffausschluss ausgehen, bei der eine Ligninerweichung, Karbonisierung von Hemizellulose und Zersetzung in flüchtige

Bestandteile und Kohlenstoff stattfindet. Es bilden sich dabei Öle, die polymerisieren und verkohlen. Der Verlust an Holzmasse beträgt 10–20 %. Da die Prozesse exotherm sind, fällt Abwärme an, sodass der energetische Wirkungsgrad der Verfahren 90–96 % beträgt [42], [43], [44], [45].

Bei der Torrefizierung wird überwiegend trockene Biomasse bei 200–300 °C für 15–120 Minuten bei atmosphärischem Druck unter Sauerstoffausschluss behandelt. Beim HTC-Verfahren erfolgt die Behandlung in einem Wasserbad, wodurch sich auch nasse Biomasse sehr gut eignet. Der Prozess läuft in einem Druckgefäß für mehrere Stunden unter Sauerstoffabschluss bei Temperaturen bis zu 250 °C und bei Drücken von 10–20 bar.

Je nach Verfahren bildet sich ein holzkohlenartiges, der Braunkohle sehr ähnliches Produkt aus. Insbesondere beim nassen HTC-Verfahren (siehe Abb. 5) ist zusätzlich ein entsprechend energie-effizienter Trocknungsprozess erforderlich. Über eine Reduktion von Chlor, Schwefel und Alkalien im Brennstoff bei der HTC liegen unterschiedliche Aussagen vor. In [41] konnte durch eine Pyrolyse von Stroh und eine nachfolgende Waschung des Restkoks mit Wasser gezeigt werden, dass 70 % des Kaliums, 90 % des Chlors und 36 % des Schwefels aus dem Koks entfernt werden können. Beim HTC-Verfahren kann daher aufgrund der stark wässrigen Phase eine stärkere Reduktion von Chlor durch Auswaschung möglich sein. Bei der vergleichsweise trockenen Torrefizierung dürfte das Reduktionspotenzial deutlich geringer sein [40].

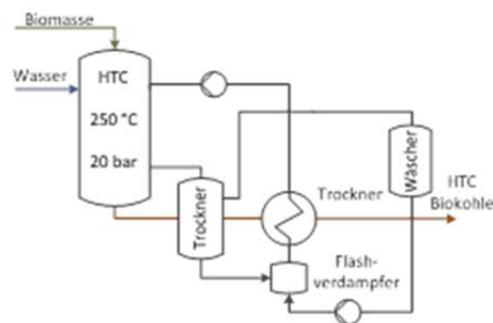


Abb. 5: Schema eines HTC-Verfahrens mit nachgeschalteter Trocknung.

Da das Produkt einen erhöhten Heizwert besitzt und die Struktur insgesamt poröser wird, sind sowohl eine Pelletierung als auch eine Mahlung interessant. Dadurch eröffnen sich weitere Möglichkeiten für den Transport und die thermische Nutzung der Biomasse. Tab.1 zeigt den Vergleich von Holzhackgut mit behandelten Hölzern [42], [43], [44], [47].

Tab.1:Vergleich der Eigenschaften behandelter Biomassen.

Eigenschaft / Biomasse	Hack- gut	Holz- pellets	torrefiziertes Hackgut	HTC Pulver	Pellets aus torrefiziertem Holz
Wassergehalt (% _f)	35	7–10	3	8	1-5
Heizwert $H_{u\text{feucht}} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{feucht}}} \right]$	10,5–10,9	15,6–16,2	19,9	20	19,9–21.6
Schüttdichte (kg/m ³ _f)	226–260	520–650	230		750–850
Energiedichte (GJ/m ³ _f)	2,45–2,85	7,8–10,5	4,6		14,9–18,4
Aschegehalt (% _{tr})	1,5–2	0,5–1		1,5	

f ... feucht, tr ... trocken

Ziel der Arbeiten ist die Untersuchung der Veränderung der Brennstoffeigenschaften bei unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren und deren Auswirkung auf Verbrennungs- und Vergasungsprozesse. Dazu werden TF- und HTC-Biomassen aus Holz, Stroh, Energiepflanzen und Reststoffen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und hinsichtlich des Verhaltens bei der thermischen Nutzung untersucht.

2.3 Aktuelle andere Forschungsarbeiten

Zur thermischen Nutzung von Biomasse bei hohen Temperaturen sind aktuell keine experimentellen Arbeiten in diesem Umfang bekannt. Arbeiten zur Hochtemperaturverbrennung wurden in den 90er Jahren am IVD in Stuttgart durchgeführt [5]. Arbeiten zur Verstromung von Biomasse mittels eines Heißluftprozesses wurden in der Vergangenheit an wenigen Instituten und Unternehmen durchgeführt (VU Brüssel, Talbotts, Univ. Rostock) [28]. Die meisten der Projekte nutzen Rostfeuerungen, Festbettvergaser oder Wirbelschichtvergaser. In Verbindung mit der Hochtemperaturverbrennung sind allerdings keine Projekte bekannt. Arbeiten zur Heißluftturbine erfolgten u.a. auch am LES selbst [27], [28] und zu keramischen Wärmeübertragern am DLR. Arbeiten zur direkt gefeuerten Gasturbine wurden an der TU Wien durchgeführt [29], [30], [31]. Arbeiten zu Flugstromvergasern werden ausschließlich für Großanlagen auf Basis von Kohlenstaub oder Biomasse durchgeführt. Dabei stehen Arbeiten zur druckaufgeladenen Vergasung (IGCC) und CO₂-Abtrennung im Mittelpunkt. Experimentelle Entwicklungen zu kleineren dezentralen Systemen sind nicht bekannt. Forschungsprojekte zur Flugstromvergasung im großen Leistungsbereich sind:

- HotVegas (u. a. LES, TUM): Grundlegende Untersuchungen, Kohle, Leistung > 100 MW
- BioLiq (KIT): Kraftstoffen aus Stroh, Leistung > 100 MW
- TEIMAB-SGF (u. a. Siemens): Vergasungsreaktor, Kohle, Leistung > 100 MW
- COORVED (u. a. TU Freiberg): CO₂-Reduktion, Kohle, Leistung > 100 MW

Die Entwicklung von HTC-Verfahren und Torrefaction-Verfahren wird derzeit von mehreren Unternehmen verfolgt [45], [46]. Die Schwerpunkte der Arbeiten sind die Prozessentwicklung. Untersuchungen zur gezielten Beeinflussung der Zusammensetzung im Rahmen dieser Verfahren sind nicht bekannt, ebenso existieren kaum Veröffentlichungen zu den Eigenschaften der behandelten Biomasse. Arbeiten zur Reduktion von Chlor bei Stroh durch eine einfache Auswaschung wurden u.a. in Dänemark an der DTU durchgeführt [41].

Siehe dazu auch Kapitel 4.6.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen war im Rahmen dieses Projekts nicht vorgesehen. Im Rahmen der Arbeiten ergaben sich trotzdem gemeinsame Arbeiten mit folgenden Stellen:

- Energy Technology Center (ETC) in Pitea/Schweden (Versuche an einem dortigen Vergaser)
- Forschungszentrum Jülich (Röntgenbeugungsdiffraktometer (XRD) zur Bestimmung mineralischen Phasen in der Asche)
- RWTH Aachen (Röntgenbeugungsdiffraktometer (XRD) zur Bestimmung mineralischen Phasen in der Asche)
- Firma GTT in Aachen (im Rahmen der Arbeiten zur Simulation von Aschen mit dem Programm FactSage)

Diverse Lieferanten für Bauteile des Vergasers (TÜV Süd, Firma Esch, Firma Heger und andere)

4. Erzielte Ergebnisse

4.1 Arbeitspaket 1: Hochtemperaturbrennkammer

Zu Beginn der Projektphase war die Errichtung einer Versuchsanlage für die beiden Arbeitspakete 1 und 3 geplant. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an die Anlage (beispielsweise Druck, Stoffströme etc.) wurde frühzeitig entschieden, dass für die Versuche der Hochtemperaturverbrennung (AP1) eine bereits am Lehrstuhl bestehende Anlage herangezogen wird.

Im Rahmen des Arbeitspaketes 1 wurden folgende Themen schwerpunktmäßig bearbeitet:

- Umbau und Optimierung der Versuchsanlage
- Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens
- Bildung sowie Reduktion von NO-Emissionen

4.1.1 Umbau der Versuchsanlage

Der Fokus beim Umbau der Anlage umfasste folgende Bereiche:

- Entwicklung eines neuen Dosiersystems
- Erneuerung des Abgasstrangs
- Programmierung der Steuerung

Die ursprünglich installierte Dosieranlage wurde mit Schnecken als Austragsorgan betrieben. Die Feinheit des Brennstoffstaubes ($d < 150 \mu\text{m}$; $d_p = 90 \mu\text{m}$) sowie die Feuchtigkeit einiger Brennstoffe führte zu einer Verdichtung des Materials in der Schnecke, sodass der Brennstoff verklumpte und somit inhomogen ausgetragen wurde. Des Weiteren mussten für die Kalibrierung umfangreiche Messreihen durchgeführt werden, da die Schnecken volumetrisch, d.h. drehzahlgesteuert geregelt wurden. Aufgrund dieser Mängel wurde eine neue Dosierung angeschafft.

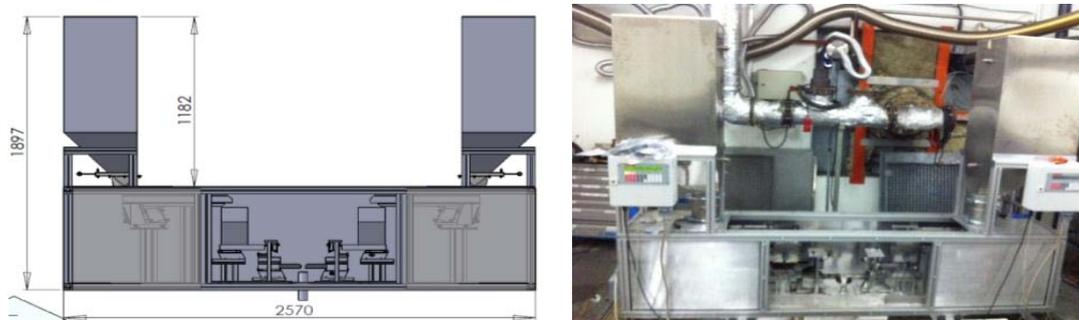


Abb. 6: gravimetrische Kleinstmengendosieranlage

Das neue Dosiersystem der Firma KTG-Engelhardt besteht aus jeweils zwei volumetrischen Dosieranlagen, zwei Kleinstmengendosierwaagen und einem luftdichten Gehäuse. Die Förderung erfolgt dabei über Vibrationsrinnen. Eine der beiden Dosieranlagen ist speziell auf die Anforderungen dieses Projektes abgestimmt, die zweite Dosierung wird im Rahmen eines anderen Projektes eingesetzt (und wurde auch von diesem finanziert). Das Gehäuse umschließt die beiden Kleinstmengendosierwaagen sowie die Dosierrinnen der volumetrischen Einheiten. Dadurch kann vermieden werden, dass über die Brennstoffdosierung zusätzliche Luft in den Brennraum eingetragen wird und die Messergebnisse verfälscht werden. Mit der neuen Dosieranlage mit Vibrationsrinnen und Wägezellen können die oben genannten Probleme der alten Dosieranlage beseitigt werden. Die Steuerung wurde komplett neu programmiert. Der Abgasstrang wurde teilweise erneuert.

4.1.2 Mess- und Auswertmethodik

Zur Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens wurden folgende Messtechniken herangezogen. Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sowie der Atomemissionsspektroskopie (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) konnten die anorganischen Bestandteile der Biomassen bestimmt werden. Das Ascheschmelzmikroskop (ASM) ermöglicht es anhand charakteristischer Temperaturen das Schmelzverhalten der Aschen einzuschätzen. Die Aussage des Ascheschmelzmikroskops ist allerdings nur sehr grob, da keine Aussage über das Schmelzverhalten innerhalb des Probenkörpers gemacht werden kann. Die Simultane Thermische Analyse (STA) ist eine Kombination einer Thermowaage sowie einer dynamischen Differenzkalorimetrie. Diese ermöglichte es sowohl die Massen- sowie Phasenänderungen innerhalb der Asche zu detektieren. Zusätzlich wurden die Schmelzenthalpien einzelner Biomassen bestimmt. Durch das Röntgenbeugungsdiffraktometer konnte qualitativ sowie quantitativ der Anteil an mineralischen Phasen bestimmt werden. Für die Untersuchungen am Diffraktometer wurde eine Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich sowie der RWTH Aachen geknüpft.

- Ascheaufbereitung

Die bei der Veraschung angewandten Aufheiz- und Haltezeiten entsprechen denen der DIN EN 14775 bzw. liegen darüber. Eine Haltedauer von 13h wurde deshalb gewählt, um auch eine vollständige Umsetzung größerer Probenmengen während der Veraschung zu gewährleisten.

- Röntgenfluoreszenz (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)-Messungen

Zur Ascheanalyse wurde das Messgerät von Shimadzu EDX-800 HS verwendet. Die Untersuchungsvorschrift für Brennstoffaschen mittels Presstabletten nach DIN 14775 zur Bestimmung der Aschezusammensetzung wurde hierbei herangezogen. Der Pressling enthält 100 mg der zu untersuchenden Asche und 20 mg eines Bindemittels, im vorliegenden Fall Wachs. Das Mischungsverhältnis sollte immer 10:2 betragen. Nach erfolgreicher

Einwaage ist das Stoffgemisch 3 min in einem Achatmörser zu homogenisieren und anschließend in eine Pressschablone einzufüllen.

- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)-Messungen

Mit Hilfe eines geeigneten Schmelzmittels (Lithiummetaborat) wird die nach DIN EN 14775 hergestellte Biomasse nach DIN 51729-11 aufgeschlossen. Die Probe wurde hierbei mit Lithiummetaborat LiBO_2 gemischt und bei $1.050\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 15 Minuten geschmolzen. Nach dem Abkühlen erfolgte ein Lösen der Schmelze mit Hilfe von Salzsäure (HCl). Nur klare Aufschlusslösungen sollten für die Untersuchung an der ICP-OES verwendet werden.

- Röntgenbeugung (Röntgendiffraktion, X-ray diffraction, XRD)-Messungen

Die Messungen mittels Röntgenbeugung wurden bei Raumtemperatur mit dem Diffraktometer X'Pert (Philips) in einer Bragg-Brentano-Geometrie mit einer $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung durchgeführt. Die Phasenidentifizierung wurde mit Hilfe der Software HighscorePlus2.2.2 (Panalytical) und Powder 2.4 [W. Kraus & G. Nolze, Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Berlin, Deutschland] in einer Kombination mit der anorganischen Kristallstrukturdatenbank (Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt. Semi - quantitative Analysen der detektierten Phasen wurden mit der Software Powdercell durchgeführt.

- Ascheschmelzmikroskop (ASM)-Messungen

Das Schmelzmikroskop ist von der Firma Hesse Instruments. Aufgrund der Tatsache, dass die Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens mittels Ascheschmelzmikroskop (ASM) ein optisches Messverfahren ist, müssen die nach DIN CEN/TS 51730- 1 konventionmäßig festgelegten Faktoren zur Bestimmung der charakteristischen Temperaturen für Biomasse genauer definiert werden. Für die Versuche wurde ein zylinderförmiger Probekörper hergestellt. Bei zu hohen Abweichungen bei einer Doppelbestimmung um $> 30\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Messung wiederholt. Alle Versuche wurden unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt.

- Sumultan Thermische Analyse (STA)-Messungen

Durch die Kopplung einer Thermowaage (TGA) des Typs STA PT1600 der Firma Linseis mit einer Differential Scanning Calorimetry (DSC)- Probehalterung entsteht das TG-DSC-Messgerät zur Sumultan Thermischen Analyse (STA). Damit ist es möglich, Rückschlüsse sowohl auf chemische Zersetzungsreaktionen als auch auf das Ascheschmelzverhalten ziehen zu können. Bei dieser simultanen Messtechnik können neben der temperaturabhängigen Massenänderung gleichzeitig endotherme sowie exotherme Wärmeströme detektiert werden. Zur Auswertung wurde die Software TA Evaluation V 2.0.0 von Linseis verwendet. Die Al_2O_3 Tiegel hatten folgende Abmessungen: Außendurchmesser 7 mm, Höhe 4 mm und Wandstärke 0,5 mm. Die mit STA zu untersuchenden Proben wurden nach DIN 51006 vorbereitet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde stets dieselbe Einwaage (ca. 15,75 mg) herangezogen, mit einem speziell angefertigten Stößel die

Asche im Tiegel verdichtet und gleichmäßig verteilt. Alle Versuche wurden unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt. Hierbei wurde der Reaktionsraum des Messgerätes mit 100 nml/min durchströmt.

- FactSage Modellierung

Das Berechnungsprogramm FactSage wurde zur Simulation von Gleichgewichtsberechnungen herangezogen. Die Berechnungsmethode beruht auf der Gibbs'schen Energieminimierung, wobei Phasen kleiner 0,01 wt.-% vernachlässigt wurden. Als Grundlagen für die Berechnungen werden sowohl die organischen als auch die anorganischen Bestandteile des Brennstoffs in Form ihrer Reinelemente herangezogen. Die organischen Bestandteile wurden nach DIN 51721 bis DIN 51727 anhand der Elementaranalyse (MACRO der Firma Elementar Analysensysteme GmbH) ermittelt. Die anorganischen Bestandteile wurden mittels XRF ermittelt. Hierbei wurden die Brennstoffe bei 550 °C verascht. Die für die Versuche benötigten Luftzahlen wurden in FactSage eingebunden und mitberücksichtigt. Als Datenbanken wurden FT-Oxid, FT- Salt sowie FACT-PS gewählt. Es wurden die zu erwartenden Mischkristalle durch geeignete Phasendiagramme abgeschätzt. Als Ergebnis wurde die Zusammensetzung der Gas,- Fest sowie Flüssigphase einzelner Brennstoffe generiert. Des Weiteren konnten die festen und flüssigen Phasenanteile in Abhängigkeit der Temperatur und der Luftzahl bestimmt werden.

Die Kombination dieser Messtechniken ermöglicht es, den Brennstoff und die Asche vollständig analysieren zu können. Des Weiteren wurden mittels FactSage thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen angestellt, um diese mit den experimentell ermittelten Ergebnissen abzugleichen. Weitere Abhilfe schaffte eine umfassende Literaturrecherche über bisher analysierte Biomassen mit eben diesen Messgeräten.

4.1.3 Brennstoffauswahl

Folgende Brennstoffe wurden für die Untersuchungen bei der Hochtemperaturverbrennung herangezogen:

- Torrefizierte Fichte, Birke, Pappel und Erle
- Unbehandelte Fichte, Birke, Pappel und Erle
- Weizenstroh
- Triticalestroh
- Alge

Die torrefizierten holzartigen Biomassen sowie die Algen wurden in Form von Hackschnitzeln, das Weizen- und Triticalestroh in Pelletform angeliefert. Für die Anwendung als Brennstoff im Flugstromreaktor und zur Analyse im Labor mussten die Biomassen am Lehrstuhl für Energiesysteme gemahlen und anschließend in geeignete Fraktionen gesiebt werden. Während des Mahlvorgangs konnte festgestellt werden, dass die torrefizierten Hölzer im Gegensatz zu den untertorrefizierten „rohen“ Hölzern erheblich besser gemahlen

werden konnten. Aufgrund des relativ hohen Wassergehaltes und des erhöhten Faseranteils der unterrefizierten Hölzer verklebten die Siebeinlagen in kürzester Zeit. Somit kann neben der höheren volumetrischen Energiedichte sowie der hohen biologischen Beständigkeit dem spröden torrefizierten Material auch eine bessere Mahlbarkeit gegenüber der unterrefizierten Biomasse zugesprochen werden. Die Algen wurden bereits in trockenem Zustand angeliefert, sodass auch hier problemlos geeignete Korngrößen gemahlen werden konnten. Die Partikelgrößenzusammensetzung ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab.2: Medianwerte der untersuchten Biomassen

Partikelgrößen	d50 [μm]
Alge-2	514
Stroh-1	82
torr. / unbeh. Birke	90 / 220
torr. / unbeh. Fichte	84 / 171
torr. Pappel	180 / 179
torr. / unbeh. Erle	95 / 190

Alle Biomassen wurden ausführlich im Labor analysiert. Es wurden Elementar,- Kurz,- sowie Partikelgrößenanalysen durchgeführt.

Für die Ascheuntersuchung mittels RFA musste das Analysegerät auf Biomassen kalibriert werden, da zuvor ausschließlich Kohlen vermessen wurden. Speziell für die Biomassekalibration wurde eine Methode entwickelt. Hierbei wurden ausgewählte Aschen sowohl mit der ICP-OES als auch mit dem Atomabsorptionsspektrometer (AAS) analysiert und später in der RFA als Kalibrierproben verwendet (siehe Abb. 7).

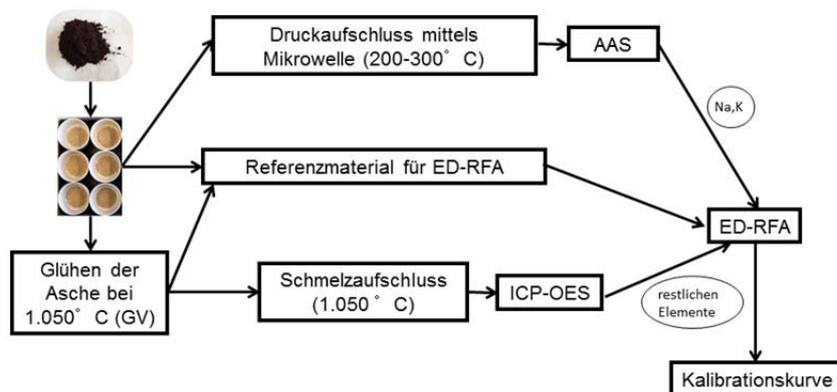


Abb. 7: Kalibrierung der RFA mittels AAS sowie ICP-OES

4.1.4 Analyse von Alkalien mit der Atomabsorptionsspektroskopie

Um Aschen mittels Atomabsorptionsspektroskopie untersuchen zu können, musste zuvor ein chemischer Aufschluss mit verschiedenen Säuren erfolgen, wodurch die gesamte Asche in Lösung gebracht wurde. Die Aufgabe war hierbei, zunächst die vorgegebenen Biomassen bei geeigneten Bedingungen zu veraschen und anschließend eine Versuchskampagne zu entwickeln. Dadurch sollte die optimale Zusammensetzung verschiedener Säuren zur Bestimmung der maximalen Alkaliwerte gefunden werden. Um speziell gewünschte Aufschlussbedingungen herzustellen, wurde ein Mikrowellendruckaufschluss benutzt.

Die Messergebnisse belegen, dass es keinen alleinigen optimalen Aufschluss für alle Stoffe und Elemente gibt. Dagegen wird eine Abhängigkeit der Werte von der Biomasse und vom zu analysierenden Element deutlich. Eine Analyse der Versuche wird deshalb getrennt in Biomassen und Elemente vorgenommen. Sämtliche Werte in Massenprozent sind für die Oxide der Elemente angegeben.

In Abb. 8 sowie Abb. 9 ist die deutliche Differenz zwischen den Aufschlussresultaten und den Werten von RFA und ICP-OES feststellbar. Der beste Aufschluss für Kalium liefert demnach die Lösung aus Flusssäure (HF), Salpetersäure (HNO₃) sowie Wasserstoffperoxid (H₂O₂) im Verhältnis 1:6:2. Im Gegensatz dazu weist der Aufschluss, mit welchem der höchste Anteil an Natrium ermittelt wurde, einen geringeren Anteil an Kalium nach. Der niedrige Kalium-Wert der RFA resultiert aus der ungenauen Kalibration des Geräts bei hohen Konzentrationen. Die Differenz zur ICP-OES entsteht durch die Versuchsbedingungen des Verfahrens, bei dem die Proben Temperaturen über 1.000 °C erreichen. Da Kalium bei Temperaturen ab 600 °C flüchtige Verbindungen bildet, ist der prozentuale Massenanteil bei dieser Messung geringer. Neun der 14 Aufschlüsse liefern bessere Ergebnisse als die RFA, elf liegen über der ICP-OES (siehe Anhang unter A1).

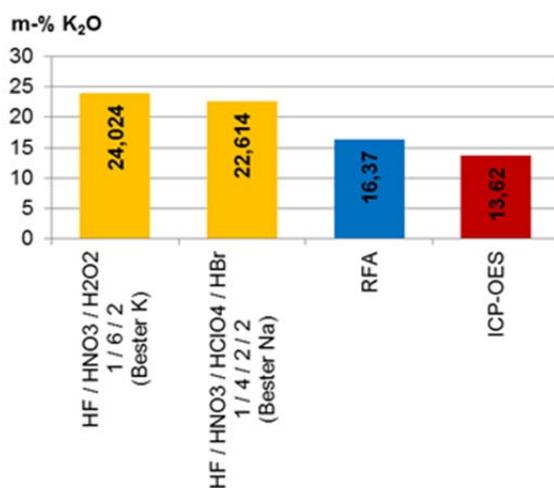


Abb. 8: Vergleich Stroh - Gew.-% K₂O

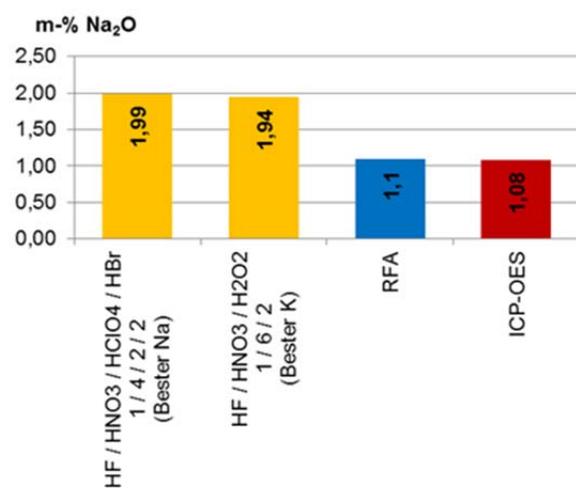


Abb. 9: Vergleich Stroh - Gew.-%Na₂O

Ein Vergleich der Na - Ergebnisse führt zu identischen Beobachtungen. Die Ergebnisse der RFA und ICP-OES liegen deutlich unter den optimalen Aufschlussresultaten, welche sich selbst kaum unterscheiden. Die RFA wurde zuvor mittels ICP-OES vermessenen Proben kalibriert. Weitere Ergebnisse der Alge und torrefizierter Birke sind im Anhang unter A1 zu finden. Die Messergebnisse der AAS bezogen auf die Alkalien wurden somit für die Kalibration der RFA herangezogen.

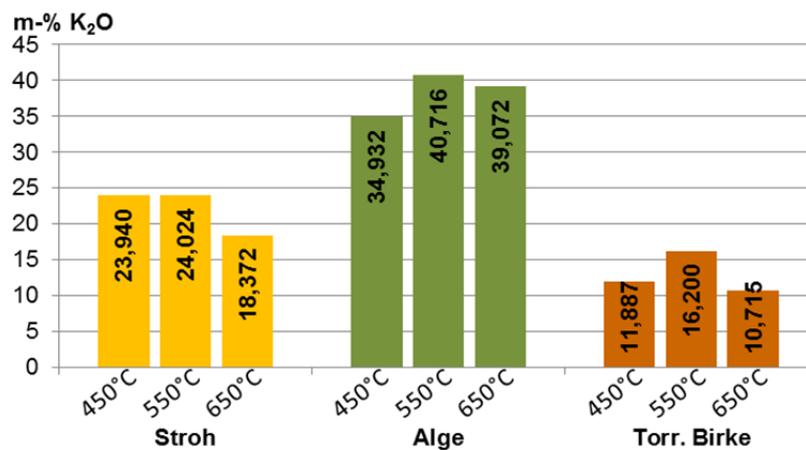


Abb. 10: K₂O - Temperaturabhängigkeit

In Abb. 10 wird eine Beeinflussung der K₂O-Werte durch die Veraschungstemperatur deutlich. Die CEN/TS Normtemperatur 550 °C wird somit bei jeder Biomasse als günstigste Temperatur bestätigt.

Eine Anpassung der genormten Bedingungen zur Verbesserung der K₂O-Messergebnisse wird dadurch unnötig. Jedoch besteht bei einer Temperatur von 600 °C die Gefahr einer Verflüchtigung von K - haltigen Salzen, wodurch der Rückgang der Messwerte beim Schritt von 550 °C auf 650 °C zu erklären ist. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ist folglich nicht sinnvoll. Das gleiche gilt simultan für Natrium.

Bei der Versuchsdurchführung wurden die Veraschungstemperatur sowie Art und Zusammensetzung der zugegebenen Säuren als Einflussfaktoren detektiert und bewertet. Die Durchführung der Versuche ergibt folgende fundamentalen Erkenntnisse:

- Die Veraschungstemperatur 550 °C liefert im Allgemeinen optimale Bedingungen für die durchgeführte Elementanalyse. Vereinzelt sind Ausnahmen möglich.
- Die Bildung eines optimalen Aufschlusses, unabhängig von Biomasse und Element ist nicht möglich.

- Die Zugabe hoher Säurekonzentrationen und Kombination mehrerer Oxidationsmittel kann zu einer Verschlechterung der Ergebnisse führen.

Die Zuordnung von Affinitäten zwischen einzelnen Biomassen und bestimmten Säuren zum Erreichen hoher Ergebnisse ist möglich.

4.1.5 Brennwert

Der Einfluss der Torrefizierung ist in Abb. 11 deutlich erkennbar. Durch den Vorbehandlungs- bzw. Veredelungsprozess der Biomassen konnte der Brennwert erhöht werden. Die Erhitzung des Brennstoffs auf ca. 290 °C, unter Sauerstoffausschluss sowie einer Verweilzeit in einem Drehrohrföfen von ca. 30 Minuten führt zur Freisetzung von Sauerstoff- sowie Wasserstoffverbindungen, wodurch die energetische Dichte des Brennstoffs ansteigt.

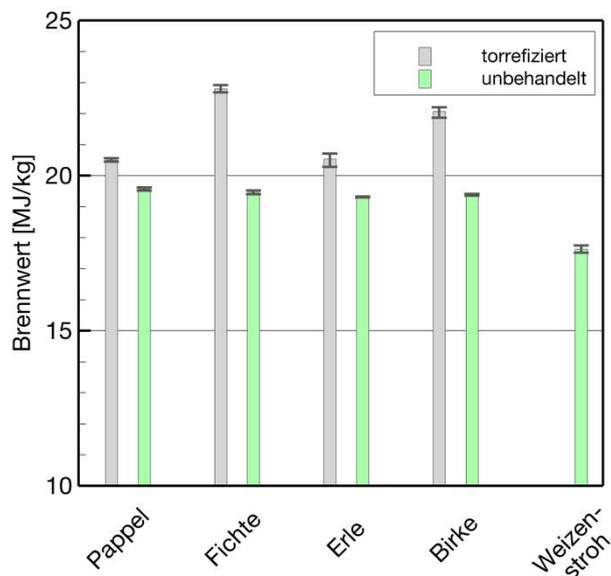


Abb. 11: Vergleich der Brennwerte von torrefizierter sowie unbehandelter Biomassen

Ascheuntersuchungen von Laboraschen

Die gesamten Biomassen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Labor verascht und werden im Folgenden als Laboraschen bezeichnet (550 °C, 650 °C, 750 °C, 815 °C, 900 °C). Als Reaktoraschen werden Aschen bezeichnet, welche nach einem Verbrennungsversuch im Reaktor bzw. im Zyklon (siehe Abb. 25) zurückblieben.

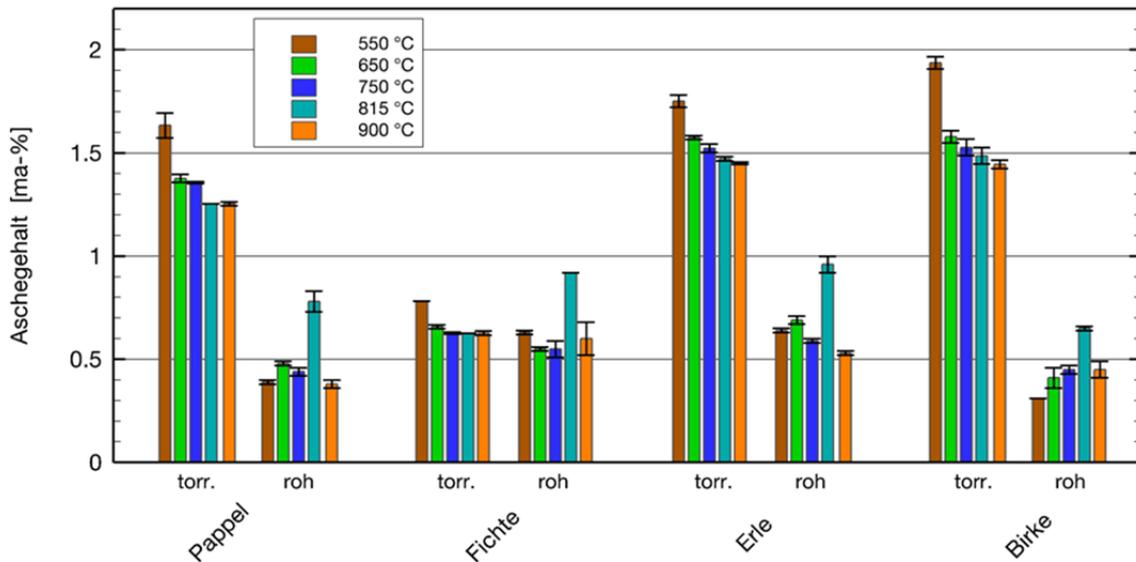
Der Temperatureinfluss der Laboraschen wurde auf folgende Eigenschaften untersucht:

- Aschegehalt
- organische sowie anorganische Zusammensetzung
- Ascheschmelzverhalten

- Mineralische Phasenzusammensetzung
- Schmelzenthalpie

4.1.6 Aschegehalt

Abb. 12 zeigt den Aschegehalt bezogen auf die Trockensubstanz (wasserfrei) torrefizierter und unbehandelter holzartiger Biomasse für verschiedene Veraschungstemperaturen. Es handelt sich hierbei um Laboraschen. Zunächst erfolgt die Betrachtung der Aschegehalte bei der Veraschungstemperatur von 550 °C. Hierbei fällt zunächst auf, dass der Aschegehalt der torrefizierten Biomassen stets höher ist, als der der untertorrefizierten Biomassen. Der Aschegehalt der torrefizierten Brennstoffe beträgt bei 550 °C Veraschungstemperatur, bei Pappel, Erle und Birke über 1,5 % (wasserfrei), die Fichte weist mit 0,78 % einen deutlich geringeren Aschegehalt als die anderen torrefizierten Biomassen auf. Bei den unbehandelten Brennstoffen, mit Ausnahme der Fichte, liegt der Aschegehalt ca. 70–80 % unter dem des jeweiligen torrefizierten Brennstoffes. Der Aschegehalt der unbehandelten Brennstoffe liegt zwischen 0,31 und 0,64 %, wobei die unbehandelte Birke mit 0,31 % den geringsten Aschegehalt besitzt. Bei Steigerung der Veraschungstemperatur nimmt der Aschegehalt aller torrefizierten Brennstoffe stetig ab, wobei die größte Abnahme zwischen den Temperaturstufen 550°C und 650°C erfolgt. Bei der torrefizierten Fichte erfolgt die geringste Abnahme, bei torrefizierter Birke die größte Abnahme des Aschegehaltes. Bei den unbehandelten Brennstoffen schwankt der Ascheanteil mit steigender Veraschungstemperatur stark, sodass kein eindeutiger Trend erkennbar ist. Auffällig ist, dass der Aschegehalt bei 815 °C bei allen unbehandelten Biomassen am höchsten ist.



Veraschungs- temperatur	Pappel		Fichte		Erle		Birke	
	torr.	unbeh.	torr.	unbeh.	torr.	unbeh.	torr.	unbeh.
550 °C	1,63	0,39	0,78	0,63	1,75	0,64	1,94	0,31
650 °C	1,38	0,48	0,66	0,55	1,58	0,69	1,58	0,41
750 °C	1,36	0,44	0,63	0,55	1,52	0,59	1,53	0,45
815 °C	1,25	0,78	0,63	0,92	1,47	0,96	1,49	0,65
900 °C	1,25	0,39	0,63	0,60	1,45	0,53	1,45	0,45

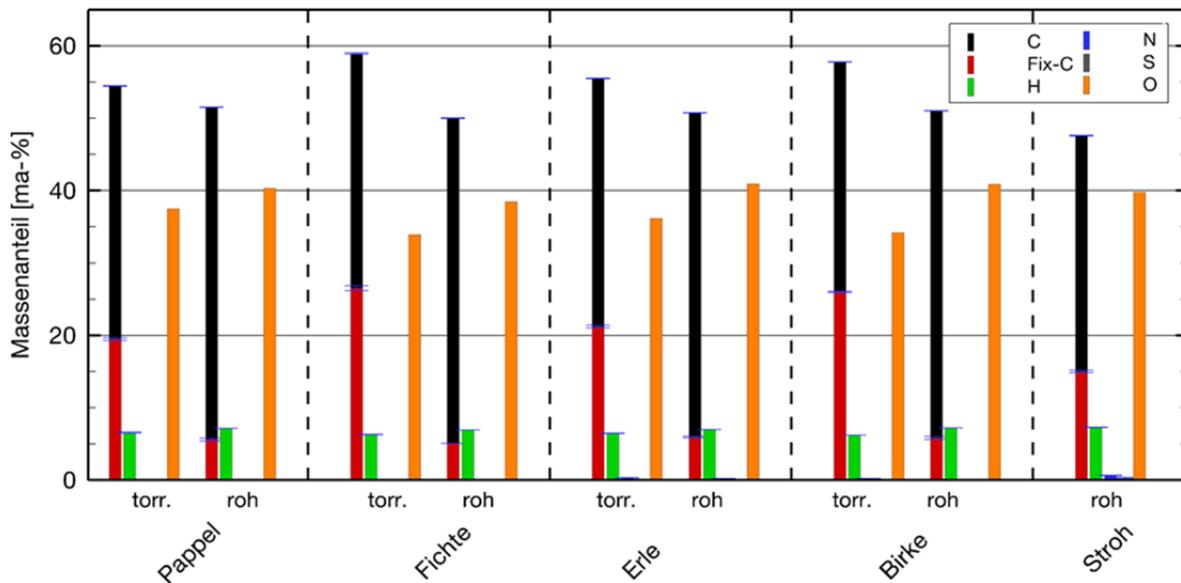
Abb. 12: Aschegehalt (wasserfrei) verschiedener holzartiger Biomassen für unterschiedliche Veraschungstemperaturen

4.1.7 Elementaranalyse

Brennstoff

Abb. 13 zeigt die Elementarzusammensetzung der nicht veraschten Brennstoffe, jeweils torrefiziert und unbehandelt. Zu erkennen ist, dass der Anteil an Wasserstoff und Sauerstoff durch die Torrefizierung abnimmt. Aufgrund dieser Abnahme steigt der Kohlenstoffanteil an, er konzentriert sich auf. Daneben wird der Anteil an festgebunden Kohlenstoff (Fix-C) deutlich erhöht. Der Anteil an Stickstoff und Schwefel ist bei allen holzartigen Biomasse sehr gering und nimmt mit der Torrefizierung leicht zu, was jedoch durch das Entweichen von

Sauerstoff und Wasserstoff verursacht wird. Der Chlorgehalt lag bei torrefizierter Fichte und Birke jeweils unter der Nachweisgrenze von 0,017 %. Bei der Strohasche konnte ein Chlorgehalt von 0,13 % ermittelt werden. Für unbehandelte Fichte und Birke lagen keine Untersuchungen vor.



Veraschungs- temperatur	Pappel		Fichte		Erle		Birke		Weizenstroh
	torr.	unbeh.	torr.	unbeh.	torr.	unbeh.	torr.	unbeh.	unbeh.
C	54,46	51,50	58,96	50,01	55,47	50,75	57,77	51,03	47,59
H	6,55	7,14	6,28	6,93	6,46	6,99	6,22	7,20	7,28
N	0,13	0,10	0,11	0,08	0,31	0,24	0,21	0,09	0,64
S	0,08	0,12	0,10	0,11	0,10	0,13	0,11	0,13	0,30
O	37,52	40,37	33,92	38,51	36,18	40,93	34,20	40,91	39,77
C _{Fix}	19,47	5,59	26,51	5,06	21,21	5,95	26,00	5,83	14,99

Abb. 13: Elementarzusammensetzung (wasserfrei) der nicht veraschten Brennstoffe

Asche

Der Kohlenstoffgehalt der Aschen nimmt mit steigender Veraschungstemperaturen bei sämtlichen Biomassen ab. Die Asche der torrefizierten Fichte weist den höchsten Restkohlenstoffgehalt auf. Dieser liegt bei einer Veraschungstemperatur von 550 °C, bei 6,73 % und nimmt bis 750 °C pro 100K und mehr als die Hälfte ab. Zwischen 750 und 900 °C sinkt die Abbaurate. Bei der torr. Birke erfolgt der Abbau des Kohlenstoffs fast mit ähnlicher Rate. Absolut gesehen entweicht der Großteil des Kohlenstoffs bei den holzartigen Biomassen bis

800 °C aus der Asche. Der Restkohlenstoff in der Asche der unbehandelten Birke verhält sich analog zu dem der torrifizierten Birke. Im Vergleich dazu weisen die Aschen der Pappel und Erle, torrefiziert und unbehandelt, exakt dasselbe Verhalten wie die Birkenasche auf. Hingegen zeigt die Asche der unbehandelten Fichte ein völlig anderes Verhalten. Zum einen ist der Gehalt an Kohlenstoff bei 550 °C deutlich geringer als bei den andern holzartigen Biomassen. Zum anderen nimmt der Gehalt an Kohlenstoff in der Asche zwischen 550 und 750 °C nur sehr langsam ab. Erst oberhalb von 750 °C steigt die Abbaurrate etwas an. Bei Weizenstroh erfolgt die Abnahme kontinuierlich bis 815 °C, der Kohlenstoffgehalt liegt mit 1,47% deutlich unter denen der holzartigen Biomassen.

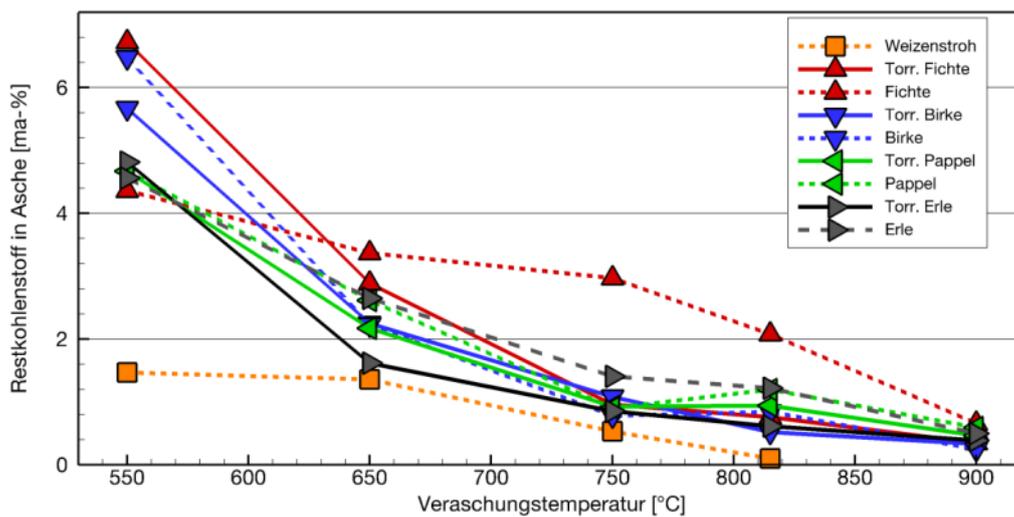
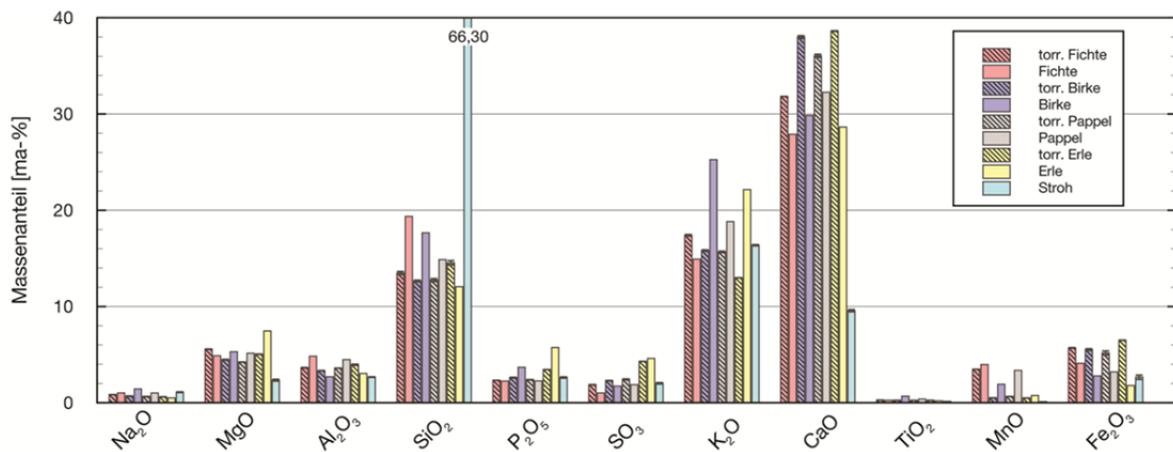


Abb. 14: Restkohlenstoffgehalt verschiedener Biomasseaschen

4.1.8 Aschezusammensetzung

In Abb. 15 ist die anorganische Zusammensetzung verschiedener Biomasseaschen dargestellt. Die Hauptbestandteile aller Biomassen sind hierbei Siliziumoxid (SiO_2), Kaliumoxid (K_2O) sowie Calciumoxid (CaO). Vergleicht man die SiO_2 - sowie die K_2O -Werte untereinander so wird ersichtlich, dass die untertorrefizierten Brennstoffe meist einen geringeren Gehalt aufweisen. Auffällig hierbei ist der hohe Anteil an SiO_2 bei Strohasche. Im Gegensatz dazu weisen die torrefizierten höhere CaO -Gehalte, als die unbehandelten Biomassen auf.



Biomasseasche	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	SrO	BaO
torr. Fichte	0,84	5,56	3,64	13,48	2,34	1,87	17,39	31,82	0,27	3,48	5,69	0,41	0,11	0,21
Fichte unbehandelt	1,02	4,89	4,83	19,36	2,25	1,02	14,92	27,90	0,26	3,97	4,10	0,39	0,10	0,20
torr. Birke	0,68	4,47	3,33	12,65	2,61	2,30	15,80	37,99	0,25	0,51	5,52	0,33	0,07	0,19
Birke unbehandelt	1,43	5,30	2,70	17,65	3,69	1,73	25,25	29,84	0,69	1,92	2,79	0,31	0,11	0,69
torr. Pappel	0,64	4,23	3,60	12,74	2,39	2,42	15,67	36,04	0,24	0,65	5,17	0,35	0,08	0,18
Pappel unbehandelt	1,01	5,15	4,47	14,87	2,27	1,88	18,81	32,26	0,39	3,36	3,20	0,32	0,09	0,32
torr. Erle	0,61	5,04	3,95	14,53	3,44	4,29	12,98	38,62	0,24	0,49	6,48	0,24	0,07	0,19
Erle unbehandelt	0,51	7,46	3,04	12,06	5,73	4,60	22,14	28,64	0,21	0,75	1,79	0,20	0,08	0,16
Stroh	1,10	2,35	2,67	66,30	2,62	2,02	16,37	9,56	0,11	0,08	2,65	0,03	0,06	0,07

Abb. 15: Vergleich der Aschezusammensetzung verschiedener Biomassen

Die Aschezusammensetzung von torrefizierter und un behandelter Fichte bei verschiedenen Veraschungstemperaturen ist in Abb. 16 und Abb. 17 dargestellt.

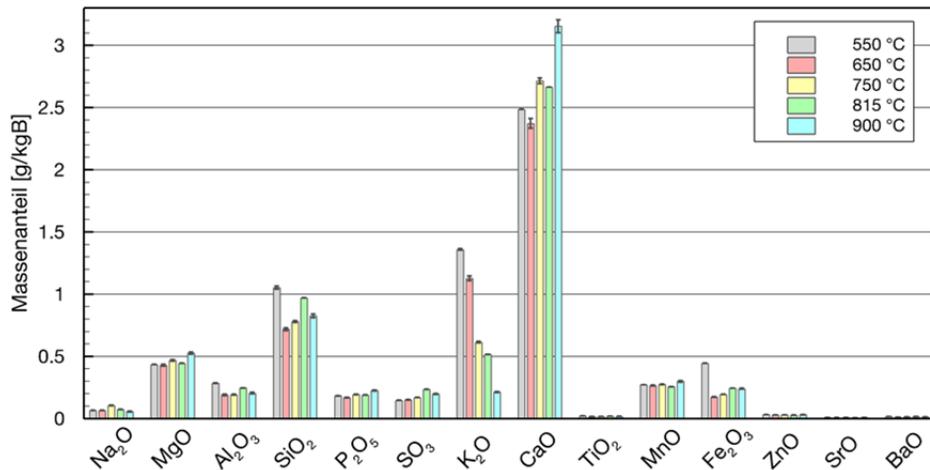


Abb. 16: Aschezusammensetzung der torrefizierten Fichte für verschiedene Veraschungstemperaturen

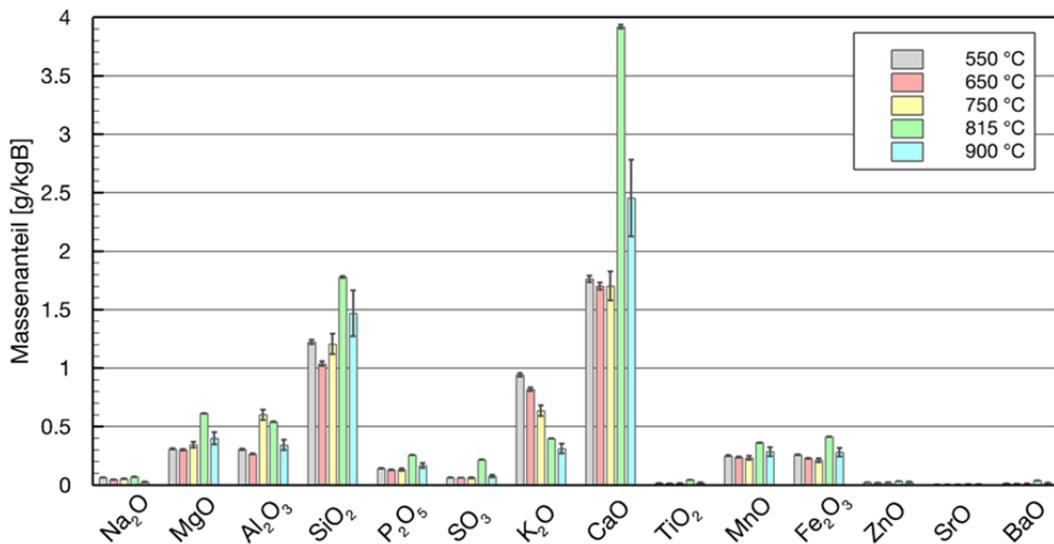


Abb. 17: Aschezusammensetzung der unbehandelten Fichte für verschiedene Veraschungstemperaturen

Vergleicht man die Ergebnisse, ist kein deutlicher Unterschied erkennbar. Erwartungsgemäß nimmt der Kaliumgehalt bei höherer Veraschungstemperatur aufgrund der Verflüchtigung ab. Die Ursache für den Anstieg an Calciumoxid mit der Veraschungstemperatur wird wie folgt vermutet. Das Kalzium liegt zum Großteil als Calciumcarbonat (CaCO_3) in der Aschematrix vor (siehe im Anhang unter A2 / Abb. 78). Im Temperaturbereich zwischen 500 und 800 °C finden Zersetzungsreaktionen von CaCO_3 zu CaO und CO_2 statt. Dies konnte sowohl durch eine umfassende Literaturrecherche als auch mit FactSage sowie Ascheuntersuchungen

nachgewiesen werden. Dadurch, dass das Kalzium nun nicht mehr als Carbonat, sondern als Oxid gebunden ist, kann es besser mittels RFA detektiert werden.

Stroh hingegen weist trotz unterschiedlicher Veraschungstemperaturen eine nahezu unveränderte Aschezusammensetzung auf (siehe Abb. 18). Die Abnahme an SiO_2 bei höheren Veraschungstemperaturen wird aufgrund von Veränderungen in der Matrixstruktur der Asche sowie Messungenauigkeiten vermutet.

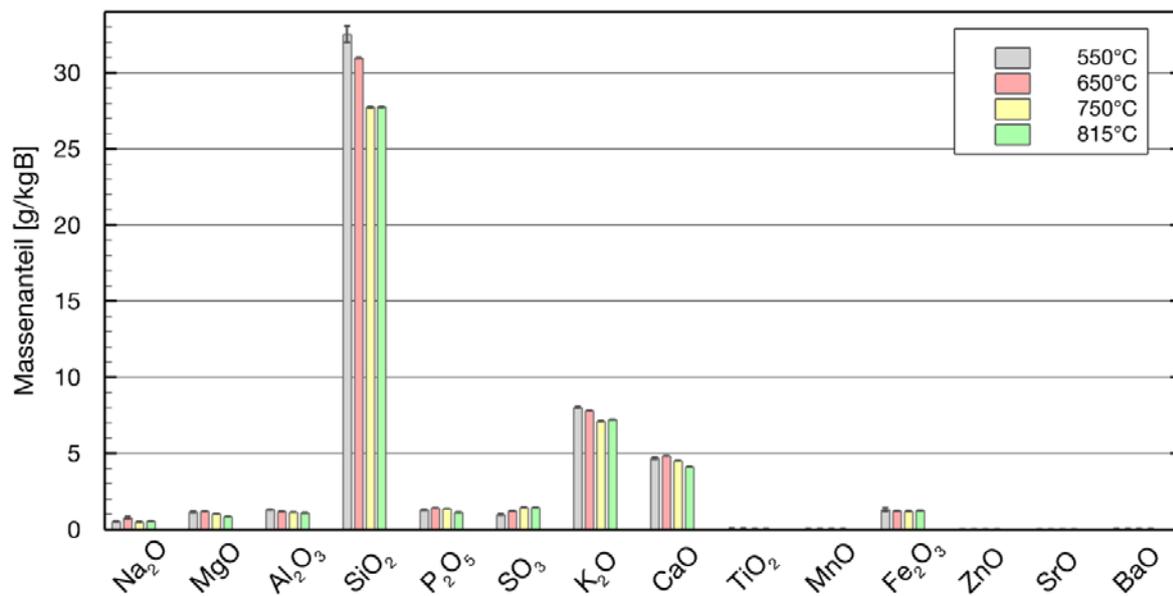


Abb. 18: Aschezusammensetzung von Stroh für verschiedene Veraschungstemperaturen

4.1.9 Aschekennzahlen

In Abb. 19 sind die Aschekennzahlen der 550 °C Aschen holzartiger Biomassen sowohl unbehandelt als auch torrefiziert aufgetragen. Der Alkaliindex steigt durch die Torrefizierung bei allen Brennstoffen leicht an, bleibt aber unter dem Grenzwert von 0,17, sodass bei keinem Brennstoff nach dieser Kennzahl Verschmutzungen zu erwarten sind. Durch das unterschiedliche Verhalten des Verschmutzungsindex lässt sich jedoch kein Trend bezüglich des Einflusses einer Torrefizierung der Brennstoffe erkennen. Aber auch die Verschlackungsindizes aller Brennstoff liegen in einem Bereich mit geringem bis keinem Risiko der Verschlackungsbildung. Die unbehandelte Erle weist hier den höchsten Wert aller Proben mit 0,53 auf, liegt aber damit noch innerhalb der des Bereichs mit geringer Verschlackungsneigung (< 0,6).

Der Verschmutzungsindex liegt bei den meisten Brennstoffen oberhalb von 40 und damit in dem Bereich mit hohem Risiko für Verschmutzungsbildung. Nur die unbehandelte Fichte liegt mit einem Wert von 35,90 noch in dem Bereich mit „nur“ mittlerem Risiko. Dies steht damit im Widerspruch mit dem Alkaliindex, der für alle Brennstoffe nur geringes bis kein Risiko der

Verschmutzung der Heizflächen prognostiziert. Dabei muss beachtet werden, dass der Verschmutzungsindex nur die Zusammensetzung der Asche bewertet. Der Alkaliindex hingegen berücksichtigt zusätzlich den Aschegehalt, der bei den Biomassen deutlich geringer als bei Kohlen ist, sodass deutlich weniger Asche in die Feuerung eingetragen wird

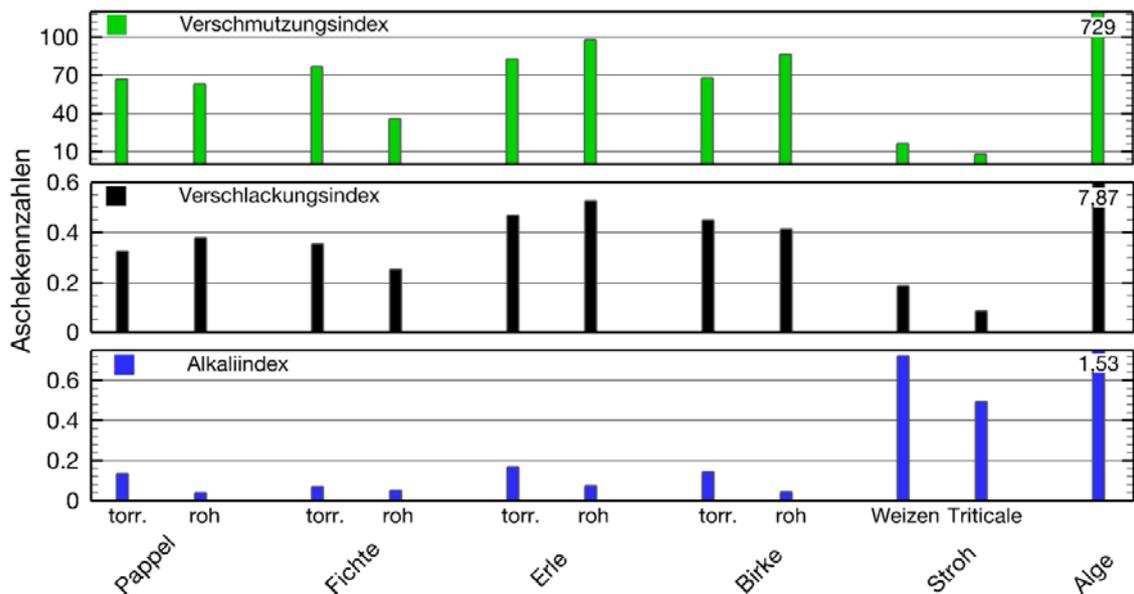


Abb. 19: Einfluss der Torrefizierung auf Aschekennzahlen (550 °C Asche)

Im Gegensatz zu den holzartigen Biomassen ist der Alkaliindex von Weizenstroh höher (0,78), der Verschmutzungsindex (15) sowie der Verschlackungsindex (0,19) niedriger.

Trägt man die Schrumpfungstemperatur über speziell ausgewählte Elemente auf, so ist ein linearer Verlauf erkennbar (siehe Abb. 20). Dieser Verlauf muss jedoch noch mit weiteren Biomassen geprüft werden. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass Brennstoffe mit einem geringen Calcium- bzw. Magnesiumanteil oder hohem Silizium, Phosphor und Magnesiumanteil eine geringere Schrumpfungstemperatur aufweisen und somit die Gefahr einer Verschmutzung ansteigt. Diesen Trend gilt es jedoch mit weiteren Biomassen zu belegen.

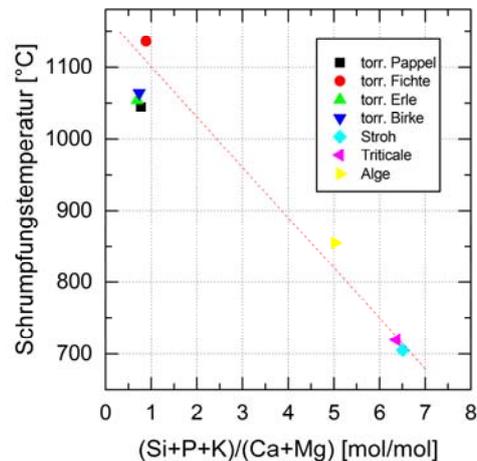


Abb. 20: Zusammenhang zwischen der Schrumpfungstemperatur und ausgewählten Elementen

4.1.10 Ascheschmelzverhalten

Abb. 21 zeigt die charakteristischen Ascheschmelztemperaturen der Biomassen jeweils torrefiziert und unbehandelt. Die Schrumpfungstemperatur von Pappelasche liegt bei unbehandeltem Brennstoff bei 1.155 °C, durch die Torrefizierung wird diese auf 1.044 °C gesenkt, was einer Abnahme von 111 K entspricht. Bei den Brennstoffen Birke und Fichte hat die Torrefizierung einen ähnlichen Effekt, hier wird die Schrumpfungstemperatur jedoch „nur“ um ca. 50 K gesenkt. Die Asche der torrefizierten Erle zeigt hingegen eine minimale Erhöhung der Schrumpfungstemperatur um 15 K gegenüber der unbehandelten Erlenasche. Die Fließtemperatur der Aschen der Pappel, Fichte und Birke zeigten wiederum ähnliches Verhalten, die Torrefizierung führt hier zu einer Steigerung der Fließtemperatur. Die Steigerung beträgt 40 bis 50 K. Im Gegensatz dazu erniedrigt sich die Fließtemperatur bei der Erlenasche durch die Torrefizierung. Die Deformations- und Halbkugeltemperatur ließ sich nur schwer definieren, da es nach beginnender Verformung des Aschekörpers sehr schnell zu einem vollständigen Aufschmelzen dieses kam. Allgemein ist damit bei den Aschen der Pappel, Fichte und Birke eine Vergrößerung des Schmelzbereiches durch die Torrefizierung zu erkennen. Bei den Aschen der Erle wird dieser verkleinert, dabei ist anzumerken, dass die unbehandelte Asche mit Abstand den größten Schmelzbereich aufweist. Die charakteristischen Schmelztemperaturen der halmgutartigen Biomassen sind weitaus niedriger. Die Schrumpfungstemperaturen liegen im Bereich von 700–860 °C. Die Halbkugeltemperaturen entsprechen hierbei ungefähr den Schrumpfungstemperaturen der holzartigen Biomassen.

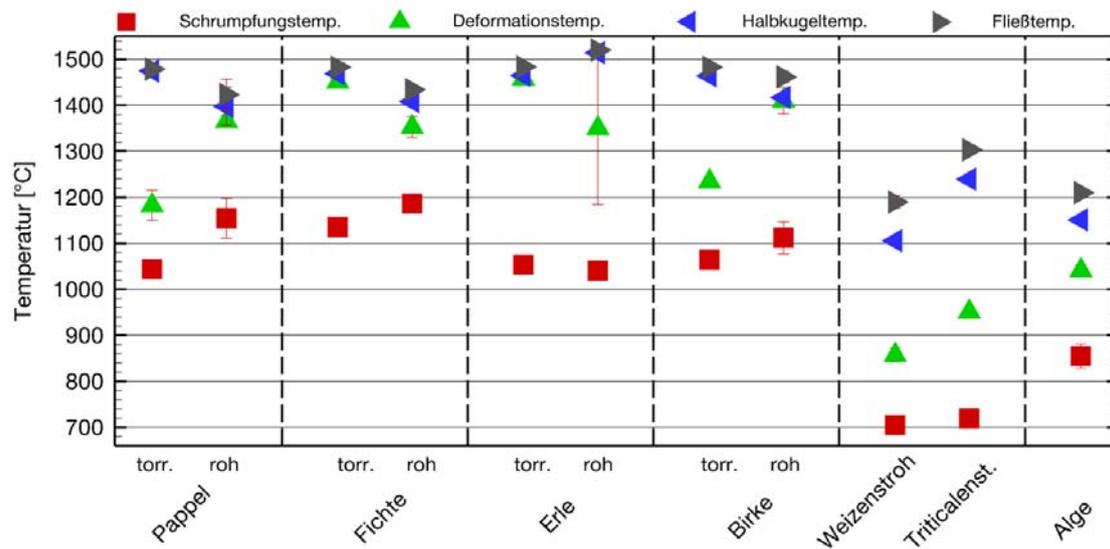


Abb. 21: Charakteristische Ascheschmelztemperaturen verschiedener Biomassen bestimmt nach DIN CEN/TS 15370-1

4.1.11 Simultan Thermische Analyse (STA)

DSC, ASM, FactSage

Abb. 22 zeigt den Verlauf einer STA-Kurve von torrefizierter Fichte und gleichzeitig den charakteristischen STA-Verlauf der bisher untersuchten holzartigen Biomassen. Im Temperaturbereich von 400 °C wird im Wärmeflussdiagramm ein endothermer Peak sowie in der dTG-Kurve eine Massenabnahme detektiert. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Dekomposition von Alkalyhydroxiden geben. Im Temperaturbereich von 350–450 °C kann hierbei folgende Reaktion stattfinden (siehe Anhang A2):



Nur bei der Weizenstrohasche konnten keine Hydroxide detektiert werden, weder durch die STA noch durch die Röntgenanalyse. Zwischen 500 °C und 950 °C wird bei den holzartigen Biomassen die größte Massenabnahme detektiert. In diesem Bereich werden die Dekompositionen von Carbonaten, vor allem Calciumcarbonaten, in Metalloxide und gasförmiges Kohlendioxid vermutet.

Da durch die RFA bei allen holzartigen Biomassen eine Reduktion des Kaliumgehaltes mit steigender Veraschungstemperatur detektiert wurde, liegt die Vermutung nahe, dass parallel zu oder nach der Zersetzung der Carbonate die Freisetzung von Kalium - Verbindungen erfolgt. Darüber hinaus wird mit steigender Veraschungstemperatur mehr Calcium durch die RFA detektiert. Dies könnte ebenfalls durch den Zerfall der Calciumcarbonate erklärt

werden. Die Annahmen konnten sowohl mit Gleichgewichtsberechnungen als auch Messungen mittels Pulverdiffraktometer bestätigt werden.

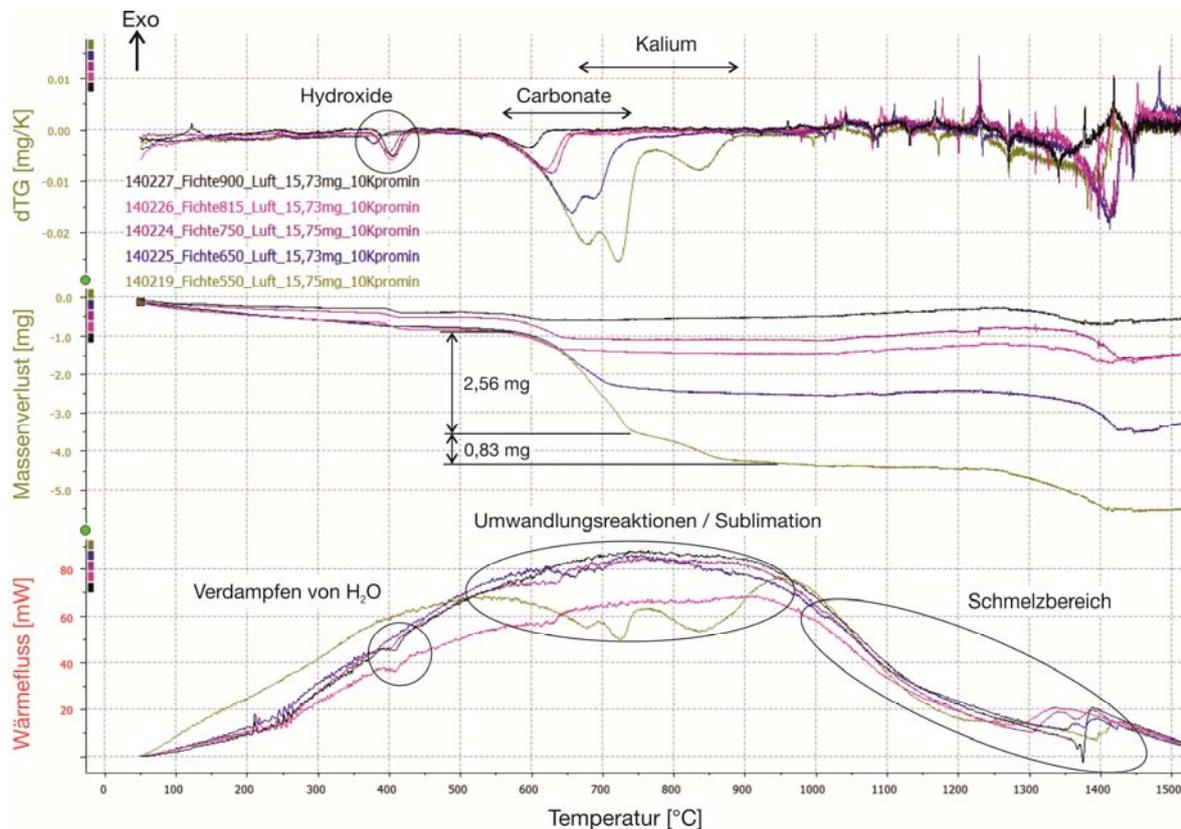


Abb. 22: Laborasche torrefizierter Fichte analysiert mittels STA

Einen weiteren charakteristischen Bereich der STA kennzeichnet bei den torrefizierten, holzartigen Biomassen den Schmelzbereich von 1.000–1.400°C, wie in Abb. 22 zu erkennen. Ab ca. 1.000°C beginnt das dTG-Signal an zu „Rauschen“ und stellt ein Indiz auf den Schmelzbereich dar. Der Temperaturbereich von 1.000–1.400°C deutet sich idealerweise durch das Auftreten eines breiten, flachen endothermen Peaks in der DSC-Kurve bei gleichzeitiger Massenkonstanz der Probe an. Das bei den untersuchten Biomassen detektierte Schmelzverhalten zeigt sich allerdings nicht ideal, da ab 1.300°C eine Massenreduktion auftritt. Es kommt also wiederum zu einer Überlagerung verschiedener Reaktionen. Darüber hinaus ist bei der Bestimmung von Schmelzbereichen bei DSC-Kurven zu beachten, dass der mit ASM detektierte Schmelzbereich in der Regel nicht mit dem Schmelzbereich der DSC übereinstimmt. Dieser kann bei der DSC bis zu 150K früher beginnen. Deshalb sollten die Ergebnisse der Ascheschmelzuntersuchung nur mit Vorsicht zu einem Vergleich herangezogen werden.

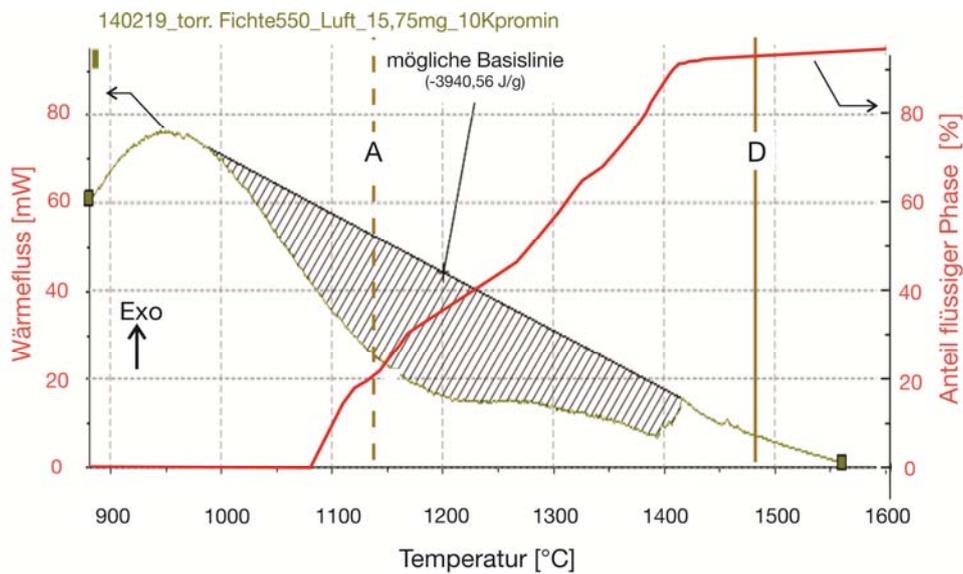


Abb. 23: Torrefizierte Fichte, Vergleich 550 °C Asche, ASM, FactSage

Die Schwierigkeiten bei der Auswertung der Peaks liegen in der Bestimmung der Basislinie sowie der Temperaturen, bei denen der Peak beginnt bzw. endet. Abb. 23 zeigt den Vergleich der DSC-Kurve mit den charakteristischen Temperaturen der Aschschmelzanalyse sowie dem durch FactSage ermittelten Anteil an flüssiger Phase. Die eingezeichnete Basislinie kennzeichnet einen möglichen Schmelzbereich, wie man ihn ohne die Kenntnis des Phasenverlaufes aus FactSage bestimmen würde.

Mit Hilfe des durch FactSage bekannten Schmelzbegins, kann eine optimierte Basislinie bestimmt werden, bei der der Einfluss von Umwandlungsreaktionen und/oder Wärmeaufnahme durch c_p -Änderungen geringer ausfällt. Der Schmelzbeginn wird dabei bei 1% flüssiger Phase definiert. Das Ende des Schmelzpeaks liegt auf dem Punkt, an dem die DSC-Messkurve wieder einen „quasi linearen“ Verlauf annimmt (siehe Anhang A3).

Vergleicht man die STA-Ergebnisse von Weizenstrohasche mit denen der torrefizierten Biomassen, so unterscheiden sich diese stark voneinander. Die Strohasche weist zu keinem Temperaturbereich Peaks auf, wie sie bei den anderen Biomassen zu erkennen sind (siehe Anhang unter A3). Die Massenabnahme ist nur sehr geringfügig über den gesamten Temperaturbereich erkennbar. Simulationen mit FactSage sowie die Aschezusammensetzung bei unterschiedlichen Veraschungstemperaturen zeigen ein ähnliches Verhalten über den gesamten Temperaturbereich auf.

Die Bestimmung der Schmelzenthalpien bleibt allgemein mit Unsicherheiten behaftet. Es zeigt sich, dass die Bestimmung von einem Peakbeginn sowie- Ende äußerst unsicher ist, jedoch konnte mit Hilfe von FactSage die Definition des Peakbeginns verbessert werden. Durch Unsicherheiten bei der Bestimmung des Verlaufs der Basislinien muss sich auf die

Angabe von einer möglichen maximalen und einer minimalen Enthalpie beschränkt werden. Des Weiteren konnte eine Überlagerung des Schmelzpeaks mit Zersetzungs- und/oder Umwandlungsreaktionen nicht ausgeschlossen werden.

4.1.12 Erkenntnisse zu den Untersuchungen des Ascheschmelzverhaltens:

Mit Hilfe von Gleichgewichtsberechnungen konnten die Phasenanteile (Fest/Flüssig/Gas) der Biomassen gut simuliert werden. Ein Vergleich der Ergebnisse mit FactSage, sowie dem Ascheschmelzmikroskop ergab, dass sich die Schrumpfungstemperaturen aller Biomassen im Bereich von 15–30 Gew.-% der mittels Gleichgewichtsberechnungen ermittelten Flüssigphase befinden. Die Fließtemperaturen befinden sich stets im Bereich zwischen 75–90 Gew.-% (siehe beispielhaft im Anhang unter A5). Mit Hilfe der experimentell bestimmten mineralischen Zusammensetzung der Asche als Ausgangspunkt konnte mittels FactSage eine qualitative Aussage über die Veränderungen der Phasenanteile während der Verbrennung gemacht werden (siehe Anhang A6). Es wurde eine Methode entwickelt, mit welcher die Basislinie einer STA- Kurve bestimmt werden kann und somit die Ermittlung der jeweiligen Schmelzenthalpie ermöglicht. Die holzartigen Laboraschen der Biomassen wiesen im Temperaturbereich zwischen 400 °C, 600–850 °C sowie 1.000–1.400 °C unterschiedliche chemische Reaktionen auf. Im unteren Temperaturbereich konnte die Verdampfung von Kristallwasser, im mittleren Temperaturbereich chemische Zersetzungsreaktionen verschiedener Carbonate sowie die Verflüchtigung von Kaliumverbindungen festgestellt werden. Im oberen Temperaturbereich konnte mittels STA bei den torrefizierten Biomassen stets ein Schmelzpeak detektiert werden. Dieses Verhalten bzw. dieser Peak, im Temperaturbereich von 1.000–1.400 °C, konnte bei den unbehandelten sowie bei den halmgutartigen Biomassen (Triticalestroh, Weizenstroh) nicht festgestellt werden. Dies lässt darauf schließen, dass der Schmelzvorgang für die unbehandelten Biomassen langsamer und mit einem geringeren Energieaufwand erfolgt. Ein Vergleich zwischen STA-Ergebnissen von Laboraschen unbehandelter Birke sowie Reaktor- und Laboraschen torrefizierter Birke ist im Anhang unter A 8 zu finden.

Die trotz unterschiedlichen Veraschungstemperaturen unveränderte Zusammensetzung der Strohaschen wies sogar während der gesamten Erhitzung mittels STA keine von der Basislinie abweichenden Peaks nach. Der Schmelzvorgang konnte lediglich optisch beobachtet, jedoch nicht durch eine eindeutige Phasenänderung detektiert werden.

Die STA-Untersuchungen der Reaktoraschen aller Biomassen ergaben einen ähnlichen Verlauf, wie die bei 900 °C veraschten Laborproben. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur während der Verbrennungsversuche ($T \geq 1200$ °C) und der hohen Verweilzeit im Reaktor (4–5 s) wird vermutet, dass Zersetzungs- sowie Ausgasungsreaktionen während der Verbrennung stattfinden. Des Weiteren wurden die gesamten Biomassen mittels STA bei verschiedenen Aufheizraten (5, 10, 15 K/Minute) untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse ist jedoch nicht vollständig, sodass in diesem Bericht nicht weiter darauf eingegangen wird. Ein Beispiel zur torrefizierter Birke ist im Anhang unter A 5 zu finden.

4.1.13 Versuchsergebnisse am Flugstromreaktor

Die bei der Verbrennung emittierten Schadstoffe können grundsätzlich in Form von Aerosolen, Staub bzw. als Schadgase vorliegen. Zu den wichtigsten Schadgasen zählen die Stickoxide (NO_x), Schwefeloxide, organische Stoffe und die Halogenverbindungen. Der im Brennstoff enthaltene Stickstoff geht nahezu vollständig in die Gasphase über und wird zu NO_x umgewandelt. Das NO_x besteht überwiegend aus NO . Bei höherem Temperaturbereich kann zusätzlich die Bildung von thermischem NO stattfinden. Das Hauptaugenmerk bei den Versuchen zur Hochtemperaturverbrennung wurde auf die Stickstoffoxiduntersuchung (NO) gelegt. Eine Reduzierung der Stickstoffoxide ist durch sogenannte Primärmaßnahmen möglich. Man unterscheidet zwischen der Brennstoff- und Luftstufung. Die Letztere wurde zur NO -Reduktion der vorliegenden Versuche herangezogen, daher soll nicht weiter auf die Brennstoffstufung eingegangen werden. Als Luftstufung wird die Zufuhr von Verbrennungsluft in mindestens zwei Zonen bezeichnet. In der ersten Zone wird ein unterstöchiometrisches Verhältnis eingestellt (siehe Abb. 24). Diese Zone wird als Reduktionszone bezeichnet. Das Ziel der primären Zone ist es, die NO -Emissionen so gering wie möglich zu halten. In der zweiten Zone, der sogenannten Ausbrandzone, wird ein überstöchiometrisches Luftverhältnis eingestellt, um einen gewünschten Brennstoffausbrand zu erzielen. Durch den erhöhten Sauerstoffanteil dieser Zone kann jedoch der Anteil an NO -Emissionen ansteigen. Die Schwierigkeit besteht darin, die NO -Emissionen gering zu halten und gleichzeitig einen sehr hohen Ausbrand ($> 95\%$) zu erzielen.

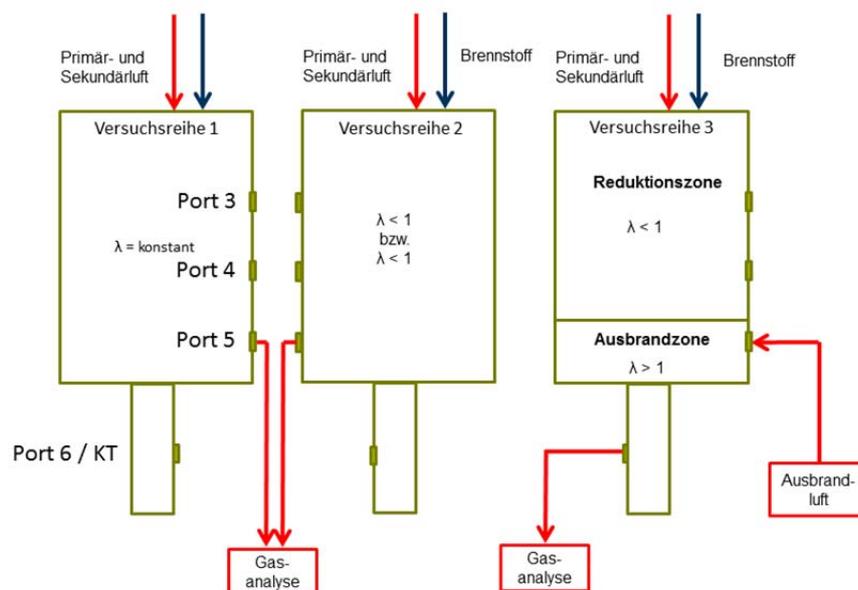


Abb. 24: Zoneneinteilung verschiedener Versuche

In Abb. 25 ist eine schematische Darstellung der gesamten Versuchsanlage dargestellt.

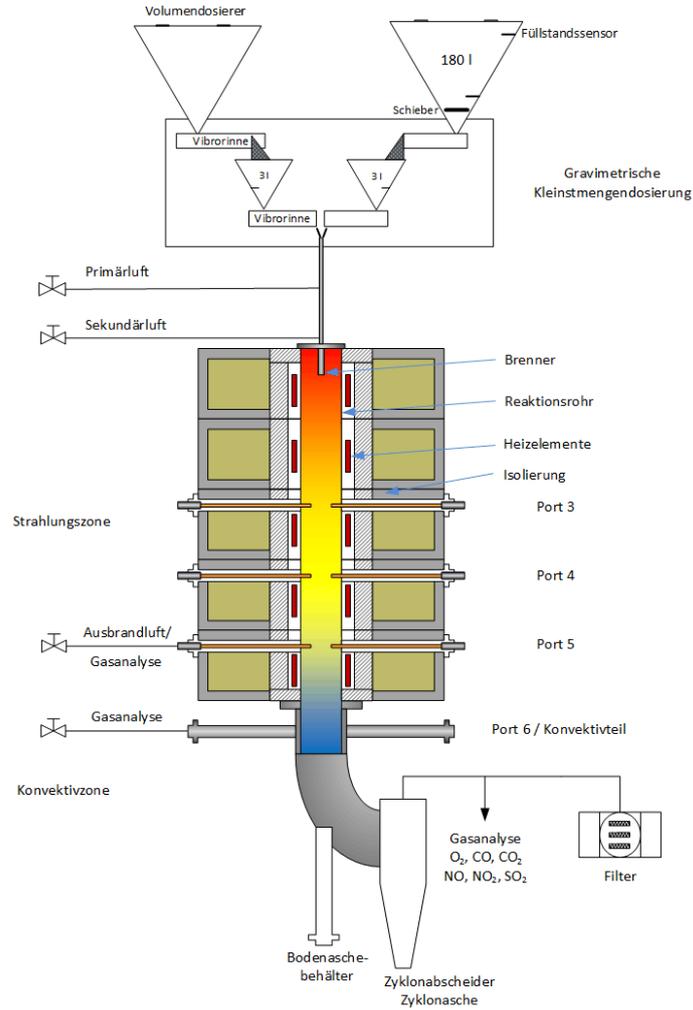


Abb. 25: Anlagenfließbild

Tab.3: Technische Daten der Versuchsanlage

Reaktorhöhe	2 m
Innendurchmesser Reaktionsrohr	150 mm
Heizleistung	50 kW _{th}
max. Betriebstemperatur	1.450 °C
Druck	atmosphärisch
Massenströme	0,3–3 kg/h
Verweilzeit	1–5 s

4.1.14 Einfluss der Temperatur auf die NO-Bildung

In der ersten Versuchskampagne wurde der Temperatureinfluss auf die Stickoxidemissionen von torrefizierter Birke, Fichte sowie Stroh und Alge untersucht. Hierbei wurden der Massenstrom (1 kg/h) sowie das Luftverhältnis stets konstant gehalten (siehe Abb. 24). Somit konnte der Temperatureinfluss auf die NO-Emissionen bei nahezu konstanter Verweilzeit sowie konstantem Luftverhältnis untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 26 sowie Abb. 27 dargestellt. Als konstantes Luftverhältnis wurde der Wert 1,15 angestrebt, da dies dem Luftverhältnis entspricht mit welchem in der Literatur zahlreiche Kohleversuche durchgeführt wurden und somit eine gute Vergleichbarkeit mit eben diesen geschaffen wird. Die Werte der Alge sind in Abb. 26 sowie in Abb. 27 von der rechten Y-Achse abzulesen.

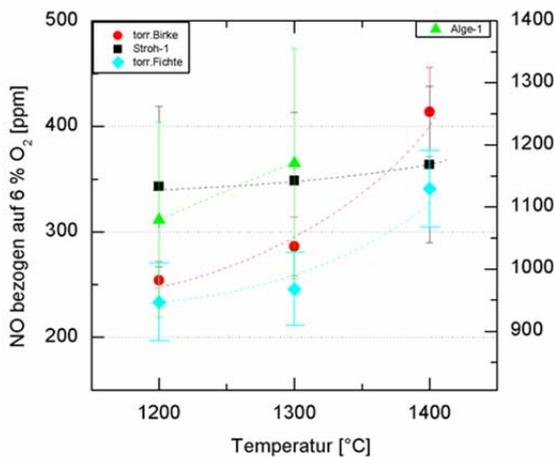


Abb. 26: NO- Emissionen in Abhängigkeit der Temperatur

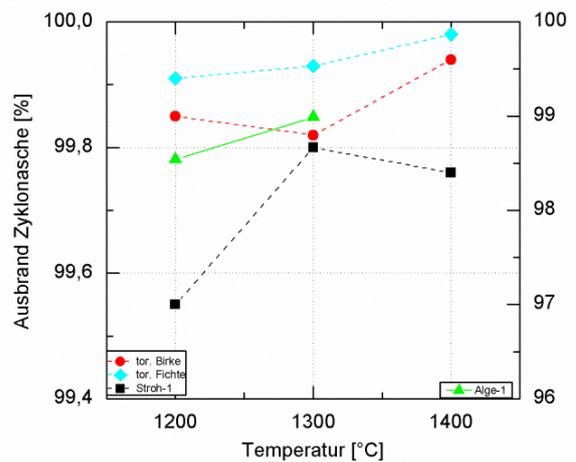


Abb. 27: Ausbrand der Zyclonasche simultan zu den NO-Emissionen

Erwartungsgemäß steigen die NO-Emissionen mit höheren Verbrennungstemperaturen an. Dieser Anstieg wird hauptsächlich auf die Bildung von Thermischen NO zurückgeführt. Hierbei weist jeweils der Brennstoff mit höherem Stickstoffgehalt auch höhere NO-Emissionen auf (siehe auch Abb. 13). Besonders hoch sind die NO-Emissionen der Alge (ca. 1.100–1.200 ppm) mit einem Brennstoffstickstoffgehalt von knapp 10 Gew.-%. Der Ausbrand der Asche wurde mittels Ash-Tracer Methode bestimmt:

$$A = \frac{m_{o,waf} - m_{waf}}{m_{o,waf}} \quad \rightarrow \quad A = \frac{1 - \frac{X_{0,Asche}}{X_{Asche}}}{1 - X_{0,Asche}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Hierbei bezeichnet der Wert $x_{0,Asche}$ den Aschegehalt des Brennstoffes, x_{Asche} den Aschegehalt der Reaktorasche, d.h. die nach der Verbrennung im Zyklon abgeschiedenen Partikel.

Die Auswertung der Ergebnisse der Ausbrände in Abb. 27 ergab bei allen Verbrennungstemperaturen Werte über 99 %. Daraus folgt, dass der Ausbrand sehr hoch ist, was auf eine gute Verbrennung schließen lässt. Die geringe Abnahme des Strohausbrandes von 1.300 auf 1.400 °C wird auf Messungenauigkeiten zurückgeführt.

4.1.15 Einfluss der Temperatur sowie Luftzahl auf die NO-Bildung

In der zweiten Versuchskampagne wurde der Einfluss der Temperatur auf die Stöchiometrie untersucht. Dies bedeutet in diesem Fall, dass der Massenstrom variiert, die Luftströme jedoch unverändert blieben und denen der ersten Versuchskampagne entsprachen. Somit konnte die Verweilzeit der Partikel im Reaktor annähernd konstant gehalten werden (siehe dazu auch Abb. 24).

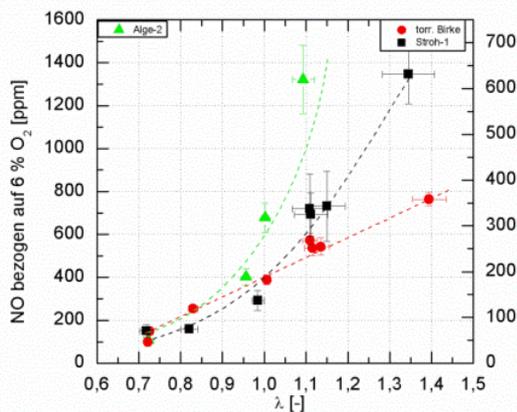


Abb. 28: NO-Emissionen in Abhängigkeit von Lambda bei 1200 °C

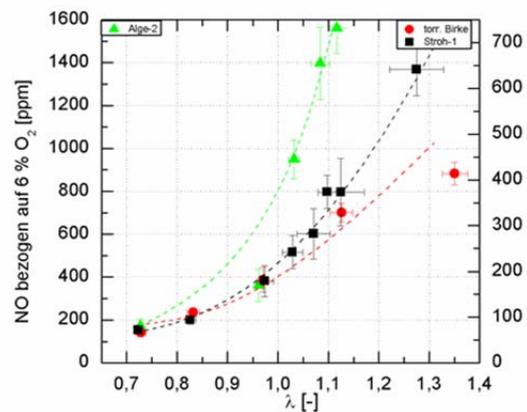


Abb. 29: NO-Emissionen in Abhängigkeit von Lambda bei 1400 °C

Anhand der beiden Diagramme ist bereits das starke NO-Reduktionspotential bei Absenkung der Luftzahl zu erkennen. Vergleicht man beispielsweise die NO-Emissionen für die Birke (1400 °C) bei etwa $\lambda = 1,1$ mit $\lambda = 0,8$, so sinken die Werte von 300 ppm auf etwa 100 ppm. Dies entspricht einer Reduktion um 67 %. Bei Stroh-1 sinken die Werte von etwa 370 ppm auf etwa 90 ppm. Die NO-Minderung beträgt über 76 %. Für die Alge-2 sinken die NO-Werte von etwa 1.400 ppm auf rund 300 ppm. Die Reduktionsrate ist hier mit einem Wert von 78 % am Höchsten. Auch die bereits festgestellte Abhängigkeit der NO-Werte vom N-Gehalt des Brennstoffs ist erneut zu erkennen. Des Weiteren scheinen die NO-Emissionen im unterstöchiometrischen Bereich nur geringfügig temperaturabhängig zu sein. Im

überstöchiometrischen Bereich hingegen ist ein deutlicher Anstieg dieser erkennbar. Das Ziel die Absenkung der NO-Emissionen auf unter 200 ppm zu reduzieren konnte hiermit erreicht werden.

4.1.16 NO-Reduktion mittels Luftstufung

In der dritten Versuchsreihe wurde die Luftstufung in Port 3–5 untersucht. Hierbei wurde zunächst in Port 5, ausgehend von Versuchsreihe 1, ein Lambda von 1,15 eingestellt und in Port 5 die Gasphase gemessen. Während der Luftstufung wurde stets die Luft in Port 3–5 eingedüst und in Port 6 bzw. im Konvektivteil (KT) die Gasphase gemessen. Diese Luftmenge, welche in Port 5 zu Beginn der Stufung eingedüst wurde, wurde anschließend hintereinander in Port 3 und 4 eingedüst. Somit konnte der Einfluss der Stufung über der Reaktorhöhe untersucht werden.

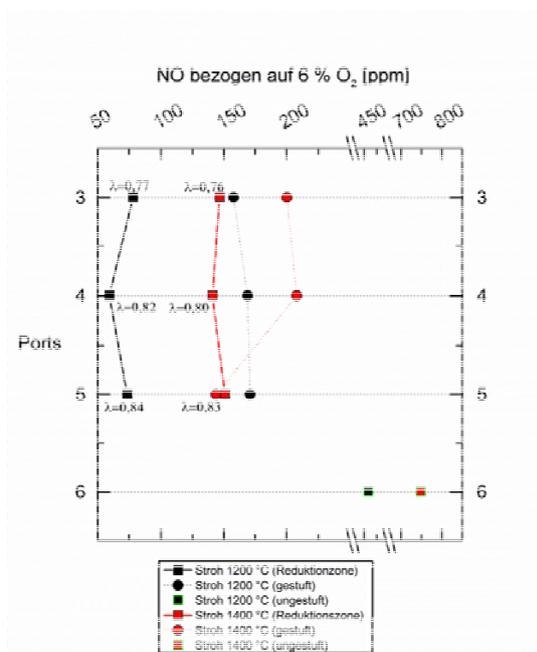


Abb. 30: Vergleich der NO-Emissionen bei gestufter und ungestufter Verbrennung von Stroh-1 bei 1.200°C bzw. 1.400°C (Massenstrom=1,4 kg/h) und einem λ von 1,15. Ebenfalls dargestellt: NO-Werte der jeweiligen Reduktionszone ($\lambda < 1$)

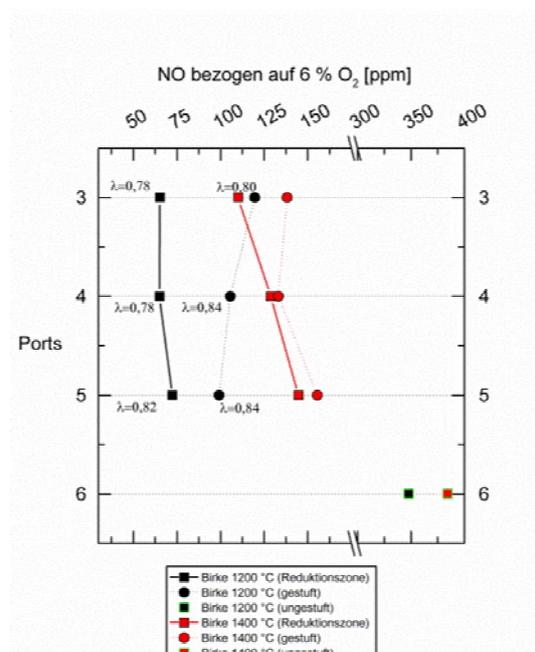


Abb. 31: Vergleich der NO-Emissionen bei gestufter und ungestufter Verbrennung von torrefizierter Birke bei 1.200°C bzw. 1400°C (Massenstrom=1,4 kg/h) und einem λ von 1,15. Ebenfalls dargestellt: NO-Werte der jeweiligen Reduktionszone ($\lambda < 1$)

Betrachtet man die NO-Emissionen der Reduktionszone, so bleiben diese über der Reaktorhöhe von Port 3–5 nahezu unverändert. Erwartungsgemäß sollte der Sauerstoffanteil und somit das Lambda von Port 3–5 sinken. Aufgrund einer geringen Menge an Falschluff, welche durch Port 3 und 4 in den Reaktor gelangt steigt der Sauerstoffanteil jedoch geringfügig an. Es wird davon ausgegangen, dass die NO-Emissionen bei Abwesenheit der

Falschluff über Port 3–5 konstant verlaufen würden. Dies würde bedeuten, dass der gesamte Sauerstoff schon bis Port 3 abreagiert ist. Vergleicht man den Temperatureinfluss der NO-Emissionen von Stroh sowie torrefizierter Birke so ist ein deutlicher Anstieg der Stickoxide von 1.200 auf 1.400 °C zu erkennen. Dieser wird wiederum auf die Bildung von Thermischen NO zurückgeführt. Des Weiteren zeigt sich, dass der Einfluss der Eindüshöhe gering ist, was eben mit dem Abreagieren des Sauerstoffs bis Port 3 zu erklären ist. Eine Untersuchung des Ausbrandes der Zyklonaschen aller Luftstufungsversuche ergab ebenfalls einen sehr hohen Ausbrand (> 99,5 %). Vergleicht man nun die NO-Emissionen der gestuften mit den ungestuften Versuchen, so kann bei der torr Birke eine NO-Reduktion von ca. 62 % (ca. 105 ppm; bei 1.200 °C) bzw. knapp 70 % (ca. 135 ppm; bei 1.400 °C) festgestellt werden. Vergleicht man nun die NO-Emissionen der gestuften mit den ungestuften Versuchen, so kann bei Stroh eine NO-Reduktion von 65 % (ca. 165 ppm; bei 1.200 °C) bzw. knapp 78 % (ca. 150 ppm; bei 1.400 °C) festgestellt werden.

4.1.17 Vergleich der NO-Bildung verschiedener Biomassen

In dieser Versuchskampagne wurde der Einfluss der Torrefizierung auf die Stickoxidbildung untersucht. Während der Versuche wurde stets eine Luftzahl von 1,15 bei gleicher Verbrennungstemperatur (1.400 °C) angestrebt.

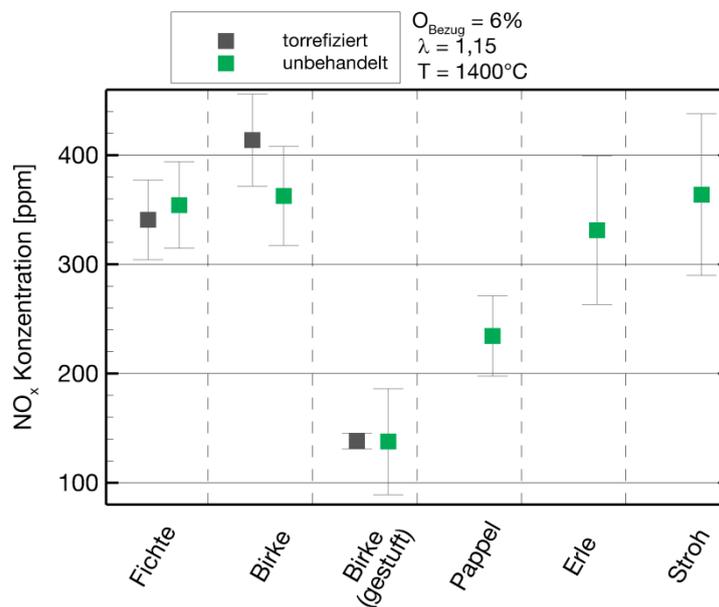


Abb. 32: Vergleich der NO-Emissionen von torrefiziertem und unbehandelten Biomassen

In Abb. 32 ist zu erkennen, dass der Einfluss der Torrefizierung auf die NO-Emissionen vernachlässigbar klein ist. Dies deutet darauf hin, dass der im Brennstoff enthaltene Stickstoff während dem Torrefizierungsprozess nicht freigesetzt wurde. Dies wird zusätzlich

in Abb. 13 deutlich. Durch die Torrefizierung werden die Elemente, welche im Brennstoff nach dem Vorbehandlungsprozess zurückbleiben, aufkonzentriert.

4.1.18 Ausblick

Laboruntersuchungen

Die bisherigen Analysen sowie Auswertungen der Labor- sowie Reaktoraschen sind abgeschlossen. Des Weiteren stehen die Analyseergebnisse der Viskositätsmessung der bei 550 °C veraschten Biomassen noch aus.

Versuche am Flugstromreaktor

Der Einfluss der Partikelgrößen und somit der Einfluss der Verweilzeit auf die NO-Emissionen steht im Fokus der nächsten Versuchskampagnen. Als Brennstoff soll hierbei auch HTC-Biokohle zum Einsatz kommen. Zusätzlich soll neben den NO-Emissionen auch dessen Vorläuferspezies NH_3 gemessen werden. Dafür wird derzeit das am Lehrstuhl bestehende Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) kalibriert. Des Weiteren ist die Entnahme von Depositionen geplant.

4.2 Arbeitspaket 2: Verstromung

Zum Arbeitspaket Verstromung wurden Simulationen und theoretische Überlegungen zu verschiedenen Konzepten durchgeführt. Folgende drei Konzepte zur Stromerzeugung werden favorisiert:

- Vergasung im Flugstromvergaser (druckaufgeladen) → Produktgas → Micro-Gasturbine
- Vergasung im Flugstromvergaser (drucklos) → Produktgas → BHKW
- Verbrennung → Rauchgas → Hochtemperaturwärmeübertrager → Heißluftturbine

Diese Konzepte müssen noch detailliert betrachtet und gegenübergestellt werden. Eine abschließende Beurteilung des Gesamtprozesses kann allerdings erst nach erfolgreicher Inbetriebnahme des Flugstromvergasers und Auswertung erster Versuchsreihen erfolgen.

Darauf aufbauend kann ein schlüssiges Gesamtkonzept – auch auf Basis der Versuchsergebnisse aus der Verbrennung und Vergasung – erstellt werden. Die Errichtung einer Versuchsanlage zur Wärmeübertragung ist nicht mehr vorgesehen, da damit die ursprünglich gewünschten Ziele nach eingehender Prüfung der analytischen Anforderungen nicht erreicht werden können. Die Untersuchungen zur Korrosion an Werkstoffen werden in der Förderphase 2 im inneren der Anlage mit Korrosionssonden durchgeführt werden.

4.3 Arbeitspaket 3: Hochtemperaturvergasung

Im Arbeitspaket 3 war zusammen mit Arbeitspaket 1 die Errichtung einer Hochtemperaturbrennkammer geplant, die sowohl für die Verbrennung als auch für die Vergasung ausgelegt ist. Aufgrund der stark unterschiedlichen Anforderungen an eine Verbrennungs- bzw. Vergasungsanlage (v. a. die unterschiedlichen Stoffströme) wurde frühzeitig entschieden die neu zu konstruierende Anlage nur für den Vergasungsbetrieb auszulegen und die Verbrennungsversuche (siehe AP 1) in einer vorhandenen Brennkammer durchzuführen. Damit sind die beiden Arbeitspakete 1 und 3 unabhängig voneinander und bereits vor Fertigstellung der neuen Vergasungsanlage können Ergebnisse zu AP 1 geliefert werden. Nach Prüfung möglicher Hersteller für einen Laborflugstromvergasers wurde entschieden, die Anlage selbst zu planen. Die Planung, das Basic- und Detail-Engineering und der Aufbau wurden im Wesentlichen in Eigenarbeit mit den Mitarbeitern der Nachwuchsgruppe durchgeführt. Die Brennstoffleistung der Anlage beträgt 100 kW. Die Anlage ist flexibel für verschiedene Vergasungsmedien gebaut. Die Inbetriebnahme ist für Ende 2014 vorgesehen. Wesentliche Gründe für die eigene Planung waren:

- Es fanden sich keine kompetenten und überzeugenden Anbieter.
- Teilweise negative Erfahrungen aus anderen Projekten mit einigen der als kompetent erscheinenden Anbieter.
- Eine Fremdvergabe hätte das Budget teilweise deutlich überstiegen.
- Abstimmungsprobleme konnten vermieden werden.
- Änderungen/neue Erkenntnisse können schnell in die Planungen mit einfließen.
- Erfahrungen am LES im konstruktiven Aufbau eines Flugstromvergasers können genutzt und erweitert werden.

Daher beschäftigten sich die Arbeiten im Arbeitspaket 3 schwerpunktmäßig mit der Auslegung, Konstruktion und dem Aufbau des Flugstromvergasers. Die Planung, das Basic- und Detail-Engineering und der Aufbau wurden im Wesentlichen in Eigenarbeit mit den Mitarbeitern der Nachwuchsgruppe durchgeführt. Die Brennstoffleistung der Anlage beträgt 100 kW. Die Anlage ist flexibel bezüglich dem Vergasungsmedium gebaut. Die Inbetriebnahme ist für Ende 2014 vorgesehen.

4.3.1 Planung der Versuchsanlage

Alle Anforderungen an die neue Versuchsanlage wurden in einem Lastenheft zusammengefasst. Die wichtigsten Auslegungsparameter sind in Tab.4 dargestellt. Abb. 33 zeigt eine vereinfachte Prinzipskizze der Anlage.

Tab.4: Auslegungsparameter Flugstromvergaser

Brennstoffleistung	100 kW (max. 120 kW)
Brennstoff	HTC-Biokohle, toreffizierte Biomasse (staubförmig)
Brennstoffmassenstrom	20 kg/h (regelbar von 10–25 kg/h)
Vergasungsmedium	O ₂ , H ₂ O, CO ₂ , Luft
Vorheizung Vergasungsmedien	maximal 500 °C
Druck	0–5 bar (Überdruck)
Temperatur Reaktionsraum	1.000–1.500 °C
Produktgas	H ₂ , CO, H ₂ O, CO ₂ , CH ₄ , (N ₂)

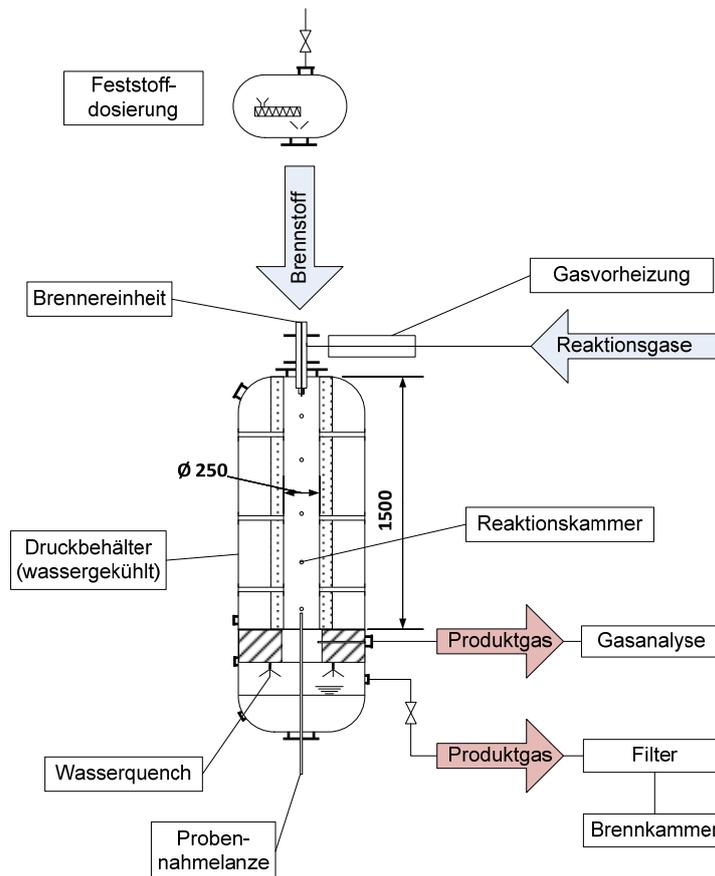


Abb. 33: Prinzipskizze Flugstromvergaser

Zur Ermittlung der Reaktionsraumabmessungen wurden mit einem einfachen kinetischen Modell Berechnungen zum Koksumsatz, Temperatur und Verweilzeit angestellt. Daraufhin wurden ein Durchmesser von 0,25 m und eine Länge von 1,5 m für den Reaktionsraum

festgelegt. In folgendem Diagramm ist für diese Abmessungen die Verweilzeit der Partikel für verschiedene Drücke und die Vergasungsmedien Luft bzw. O_2/H_2O dargestellt. Die Brennstoffleistung bleibt mit 100 kW konstant.

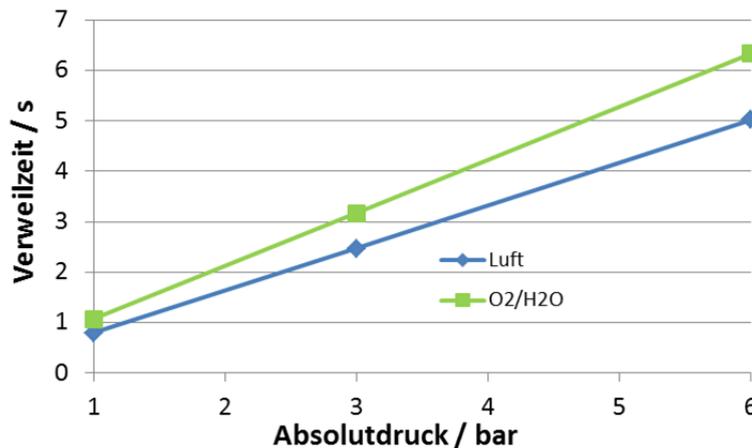


Abb. 34: Verweilzeit in Abhängigkeit des Vergasungsdrucks (bei konstantem Brennstoffmassenstrom)

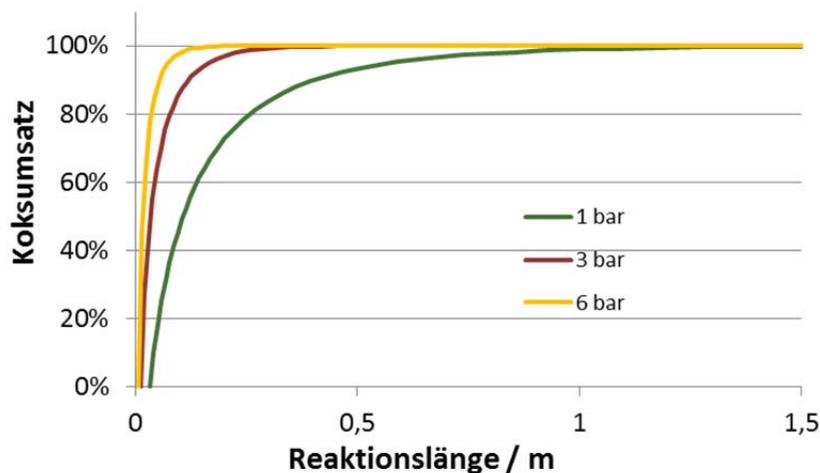


Abb. 35: Koksumsatz über Reaktorlänge bei Vergasung mit O_2/H_2O

Abb. 35 zeigt den berechneten Koksumsatz bei verschiedenen Drücken für die Vergasung von HTC-Biokohle aus Buchenhackschnitz mit O_2/H_2O (molares Verhältnis $O/C = 1$, Dampf: $0,2 \text{ kg}_{\text{Dampf}}/\text{kg}_{\text{Biokohle}}$). Der Produktgasstrom in diesem Betriebspunkt beträgt $38 \text{ Nm}^3/\text{h}$, als Kaltgaswirkungsgrad wurden 68% ermittelt. Diesen gilt es, durch geschickte Parameterwahl zu optimieren. Selbst bei atmosphärischen Bedingungen ist bei der Vergasung mit O_2/H_2O bei den gewählten Abmessungen ein vollständiger Koksumsatz wahrscheinlich.

Auf Basis der verfahrenstechnischen Auslegung wurden die einzelnen Komponenten der Vergasungsanlage im Detail (Detail-Engineering) ausgelegt und konstruiert. In

Zusammenarbeit mit dem TÜV Süd wurde eine HAZOP-Studie (Sicherheitsanalyse) durchgeführt. Die daraus entstandenen sicherheitstechnischen Empfehlungen fließen in die weitere Anlagenplanung mit ein. Alle Komponenten wurden in einem Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließbild erfasst, um die Komplexität der Anlage zu verdeutlichen ist in Abb. 36 eine verkleinerte Darstellung des Fließbilds eingefügt. Die wichtigsten Baugruppen sind markiert.

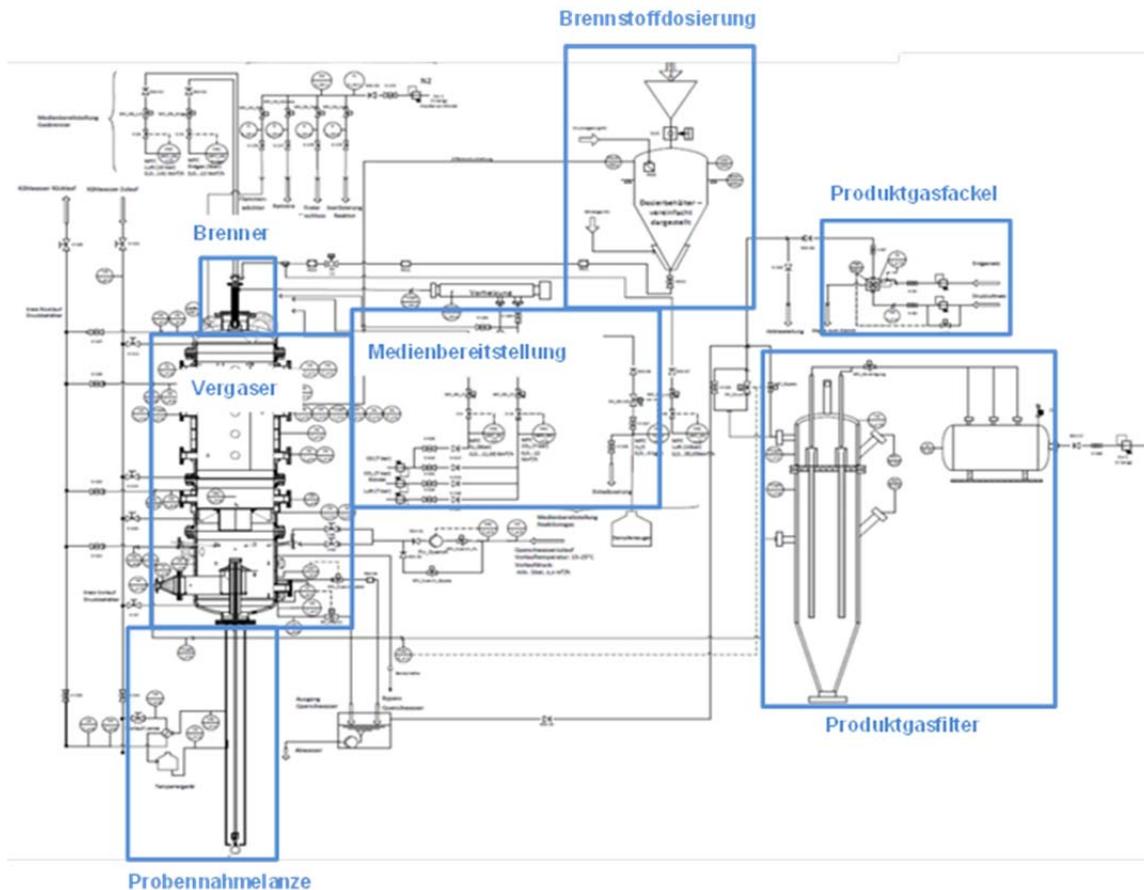


Abb. 36: R&I Schema Flugstromvergaser

Kernkomponente und kostenintensivste Baugruppe ist der Vergaser selbst. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem Druckbehälter, in dem eine feuerfeste Ausmauerung eingebaut ist. Der Druckbehälter ist in vier Teile zerlegbar und besteht aus einem Deckel mit Brennerflansch, einem zylindrischen Teil mit Zugängen zum Reaktionsraum, einer Grundplatte als tragendes Teil und einem Wasserquench, in dem das entstehende Produktgas abgekühlt wird. Der Druckbehälter ist zur Kühlung mit Wasser komplett mit einem Doppelmantel ausgeführt.

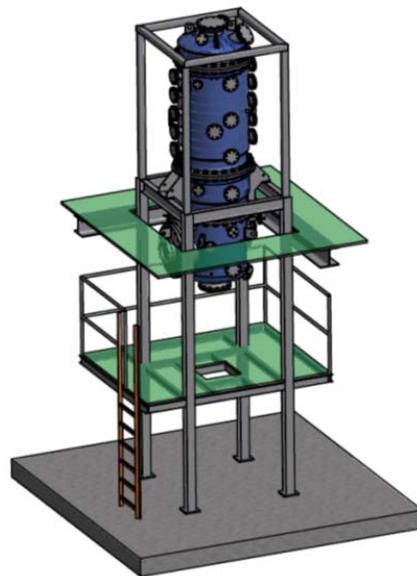


Abb. 37: Druckbehälter mit Traggerüst

Da im Reaktionsraum Temperaturen bis 1500 °C herrschen, muss dieser aus einem feuerfesten Material bestehen. Umgesetzt wurde ein mehrschichtiger Aufbau mit einer Wandstärke von 250 mm. Der Wärmeverlust durch die Ausmauerung wurde mit 10% abgeschätzt. Alle nötigen Zugänge zum Reaktionsraum wurden in die Ausmauerung integriert, ebenso Nuten für eine elektrische Heizung. Die Ausmauerung kann damit vor Versuchsbeginn ohne Aufsicht in ca. 36 h auf Betriebstemperatur gebracht werden (Reaktorinnenwand: 1000 °C). Dazu wurden CFD-Simulationen zum Aufheizverhalten der Ausmauerung erstellt. Dieser Aufbau ist eine speziell für diese Anforderungen ausgelegte Sonderlösung.

Eine weitere für den Prozess entscheidende Baugruppe ist der Brenner. Die Arbeiten zur strömungstechnischen Auslegung und zum Design des Brenners für die Vergasung mit O_2/H_2O dauern aktuell noch an. Hierzu laufen CFD-Simulationen mit ANSYS Fluent. Für die Inbetriebnahme kann zunächst auf bereits am LES vorhandene Brenner zurückgegriffen werden, die allerdings nicht für diesen Anwendungsfall ausgelegt und daher nur bedingt geeignet sind.

Für die Brennstoffdosierung wurde eine pneumatische Förderung nach dem Dichtstromverfahren ausgewählt. Die Kohle wird mit einem Inertgas aus einem Vorratsbehälter (1000 l) zum Brenner transportiert. Das Verfahren hat gegenüber anderen Förderungen die Vorteile, dass der Brennstoff absolut kontinuierlich eingebracht werden kann und der Inertgaseintrag in den Vergaser vergleichsweise gering ist (0,02 kg/kg_{HTC}-

Biokohle). Außerdem stellen die unterschiedlichen Betriebsdrücke, bei denen der Vergaser betrieben werden soll, kein Problem dar und der Aufstellungsort war flexibel wählbar.

Eine Herausforderung bei der ganzen Planung war die flexible Gestaltung der Anlage um im Versuchsbetrieb möglichst viele Parameter variieren zu können. Dies hat letztlich zu einem erhöhten Zeitaufwand bei der Planung und zu einem leicht erhöhten finanziellen Aufwand (z. B. zusätzliche MFCs) geführt. Im Vergleich zum wissenschaftlichen Nutzen ist der Mehraufwand allerdings gering. Die wichtigsten Maßnahmen zur Flexibilisierung sind:

- mögliche Vergasungsmedien: Luft, O₂, CO₂ und Dampf
- einfacher Austausch des Brenners zum Test verschiedener Brennergeometrien
- Betrieb bei verschiedenen Drücken: 0 bar(g) – 5 bar(g)
- Brennstoffdosierung: 10 – 25 kg/h
- verfahrbare Lanze zur Entnahme von Gas- und Partikelproben in verschiedenen Höhen des Reaktionsraums

Großer Wert wurde auch auf die Bilanzierung von Energie- und Stoffströmen gelegt. Sämtliche Energieeinbringung ins System (Brennstoffmassenstrom, Gasvorheizung) bzw. Energieentzug aus dem System (über Druckmantel-/Lanzenkühlung sowie Quenchwasser) wird elektronisch erfasst. Somit kann die Energiebilanz direkt messtechnisch geschlossen werden. Ebenso werden alle Gaseingangsströme – auch alle N₂-Spülgasströme – elektronisch online erfasst. Die Steuerung der Anlage (SPS Siemens Simatic Step 7) wurde in Eigenleistung erstellt.

4.3.2 Aufbau des Vergasers im Technikum des LES (mechanisch und elektrisch)

Der Aufbau des Flugstromvergasers im Technikum umfasste folgende wesentlichen Punkte:

- das Einbringen des Druckbehälter, der Brennstoffdosierung und des Produktgasfilters ins Technikum
- die Erstellung der feuerfesten Ausmauerung
- das Verlegen sämtlicher Rohrleitungen
- die Installation der Gasdosierung
- die Installation der Produktgasfackel auf dem Dach
- die Erstellung des Schaltschranks
- die komplette Verkabelung aller elektrischen Verbraucher und aller Messtechnik

Mit Ausnahme der Ausmauerung wurden diese Arbeiten in Eigenleistung durchgeführt. Die Ausmauerung sowie der Aufbau des Vergasers im Technikum sind in Abb. 38 dargestellt.

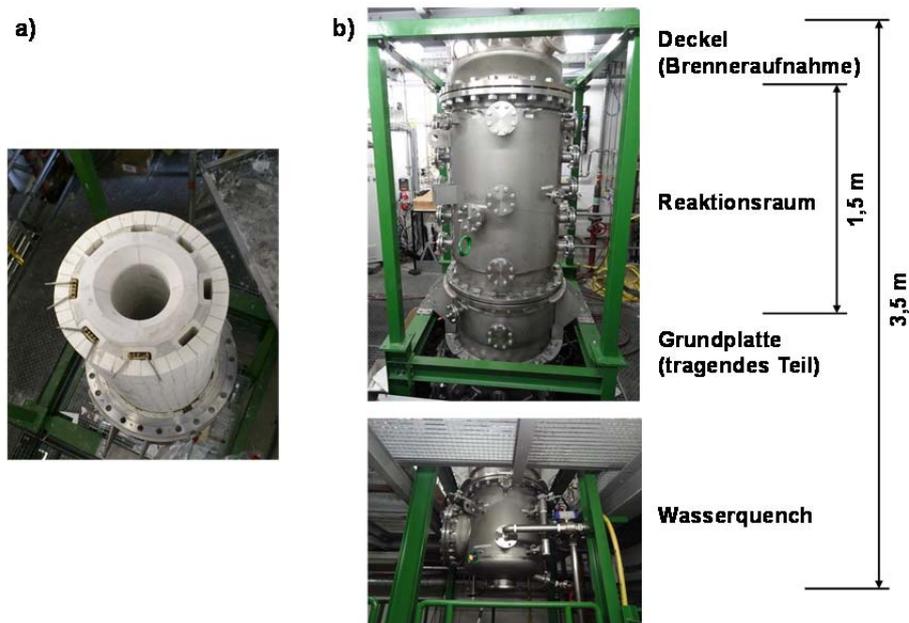


Abb. 38: a) Ausmauerung mit Nuten und Heizelementen b) Vergaser komplett (vor der Verkabelung)

4.3.3 Vergasungsversuche an einer vergleichbaren Anlage

Am Energy Technology Center (ETC) in Pitea/Schweden steht eine Flugstromvergasungsanlage, die ebenfalls für Biomasse konzipiert ist, zur Verfügung (Weiland et al., Energy & Fuels 2013). Die Anlage ist der am LES sehr ähnlich. Im Rahmen eines BRISK TA Projektes konnten an dieser Anlage (PEBG – Pressurized Entrained flow Biomass Gasifier) Versuche mit HTC-Biokohle durchgeführt werden. Die Beantragung erfolgt durch die Fa. Suncoal, Projektpartner des LES im Projekt FLUHKE (BMU FKZ: 03KB074). Dennoch konnten auch für das Projekt „Thermische Nutzung von Biomassen in Hochtemperaturprozessen“ wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Mit dem genannten BRISK TA Projekt wurden folgende Ziele verfolgt:

- erste Erfahrung in der Flugstromvergasung von HTC-Biokohle sammeln
- Vergleichsdaten für eigene Anlage gewinnen
- erfahrungen im Betrieb eines Flugstromvergaser sammeln und in die eigene Anlage mit einfließen lassen

Der Brennstoff wurde von der Fa. Suncoal geliefert und ist eine HTC-Biokohle hergestellt aus durchschnittlich über das Jahr anfallenden Reststoffen. Die Brennstoffeigenschaften der eingesetzten HTC-Biokohle ist in Tab.5 dargestellt.

Tab.5: Brennstoffeigenschaften eingesetzte HTC-Biokohle

Kurzanalyse (dry)	
Asche	4,1 Gew.-%
Flüchtige	62,1 Gew.-%
Fixed C	33,7 Gew.-%
Elementaranalyse (daf)	
C	70,5 Gew.-%
H	4,1 Gew.-%
N	0,8 Gew.-%
S	0,7 Gew.-%
O	23,7 Gew.-%
Partikelgröße	
d_p	53 μm
Heizwert	
Unterer Heizwert	24,8 MJ/kg TS

Es wurden 3 unterschiedliche Betriebsweisen gefahren. Tab.6 zeigt die Versuchsparameter.

Tab.6: Versuchsparameter

	Versuch 1	Versuch 2 a/b		Versuch 3
Betriebsart	Slagging	Non-Slagging		Non-Slagging
Vergasungsmedium	O ₂	O ₂		Luft (synthetisch)
λ	0,4 – 0,55	0,4		0,35 – 0,4
Temperatur	1500 °C	1200 °C		1000 °C
Druck	5 bar(g)	5 bar(g)	2,5 bar(g)	0 bar(g)
Brennstoffleistung	600 kW	600 kW		200 kW

Bei Versuch 2 war der stabilste Betrieb möglich. Im Slagging-Modus (Versuch 1) bereitete wiedererstartete Schlacke im Reaktionsraumaustritt Probleme. Im Luft-Betrieb bei nur 1.000 °C (Versuch 3) war eine extrem hohe Teerbeladung des Produktgases zu verzeichnen. Grundsätzlich zeigt sich, dass die verwendete HTC-Biokohle sehr gut für die Vergasung geeignet ist. Der höchste Kaltgaswirkungsgrad mit 83,7 % und der höchste

Heizwert des Produktgases mit 11,5 MJ/kg wurde bei Versuch 2b erzielt. Die Produktgaszusammensetzung bei den verschiedenen Versuchen ist in Abb. 39 dargestellt.

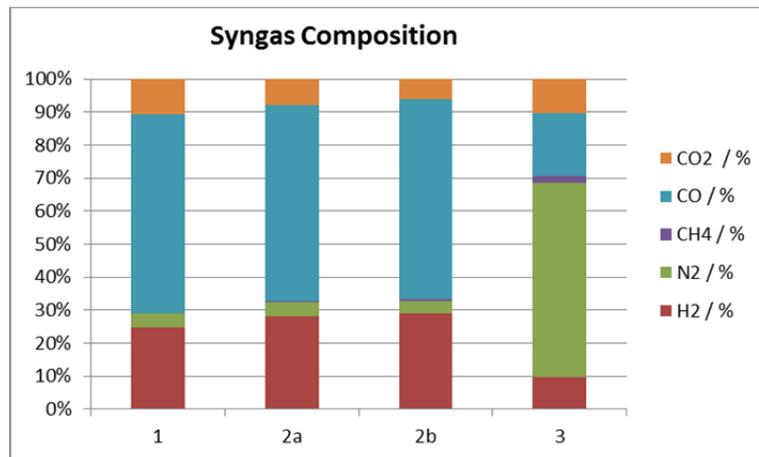


Abb. 39: Produktgaszusammensetzung

4.3.4 Zeit- und Budgetplan

Durch Nutzung nicht mehr benötigter Komponenten aus alten Versuchsanlagen konnten erhebliche Einsparungen erzielt werden. Hier sind insbesondere der Produktgasfilter (Neupreis im Jahr 2002: 62.500 DM), die Produktgasfackel (Eigenbau 2009, vergleichbare industrielle Neuanlagen: ca. 30.000 €) sowie Dampferzeuger (ca. 2.000 €), mehrere Druckregelventile und Kleinteile (geschätzt: > 15.000 €) sowie der Schaltschrank inkl. SPS Simatic S7-300 zu nennen. Insgesamt wurden somit über 80.000 € gegenüber einer kompletten Neubeschaffung eingespart. Zum 30.6.2014 wurden insgesamt für den Vergaser ca. 300.600 € ausgegeben (Verbrauchsmaterial, Kleinteile, Investitionen).

Momentan läuft die Teilinbetriebnahme einzelner Komponenten sowie Arbeiten an der Steuerung. Die Erstaufheizung ist für Anfang Oktober geplant. Erste Versuchsserien mit Brennstoff können voraussichtlich Ende 2014 / Anfang 2015 erfolgen. Laut Zeitplan im Antrag ist für die erste Förderphase (36 Monate) die Errichtung und Inbetriebnahme der Anlage vorgesehen. Dieses Ziel wird voraussichtlich erreicht. Der Meilenstein Design der Vergaseranlage ist erreicht, der Meilenstein Inbetriebnahme steht kurz bevor. Für ausführliche Versuchsserien zum Ascheschmelzverhalten, Gasqualität, Einfluss der Biomassevorbehandlung sowie die Modellbildung der Biomassevergasung in Abhängigkeit verschiedener Parameter ist die zweite Förderphase (24 Monate) unerlässlich.

4.4 Arbeitspaket 4: Biomasseaufbereitung

4.4.1 Laboranlage

Gegenüber dem anfänglichen Aufbau des Parr 4560 Laborreaktors für 40 g Biomasse je Batch wurden einige kleine Modifikationen vorgenommen, welche einen flexibleren Betrieb der Anlage ermöglichen. Die Gasdosierung wurde um eine Feineinstellung erweitert, sowie das Begasungskonzept des Reaktorinnenraums angepasst um ein Austreten des Reaktionsgemisches in den Rekondensationsbehälter zu vermeiden. Weiterhin erfolgte eine Optimierung der Regelung und Steuerung, sodass ein stabiler und kontrollierbarer Verlauf der Prozessvariablen gewährleistet wird. Die Laboranlage zur hydrothermalen Karbonisierung befindet sich gegenwärtig im Versuchsbetrieb ohne nennenswerte Ausfallzeiten.

Die Anlage zur differentiellen Temperaturanalyse wurde grundlegend überarbeitet und erweitert, sodass nun eine simultane Messung einer Referenz und einer Probe erfolgen und der Druck im Versuchsbau kontrolliert werden kann. Die Beheizung der beiden Druckreaktoren erfolgt über eine gemeinsame Heizmanschette, welche mithilfe eines Reglers definierte Temperaturprogramme durchfahren kann. Die Temperatur wird gegenwärtig über Typ K Thermoelemente erfasst. Der Druck der Anlage wird über einen Hinterdruckregler aus einer Argondruckflasche eingestellt, wobei die Reaktoren über Gasleitungen verbunden sind, sodass identische Startbedingungen für beide Reaktoren gewährleistet werden können. Für den Versuch wird ein Reaktor mit Reaktionsgemisch befüllt und die Reaktion durchgeführt. Dieses Gemisch wird in den darauffolgenden Versuchen als Referenz verwendet und dessen Einfluss auf die Temperatur mit der Temperatur einer frischen Reaktionslösung im Parallelreaktor verglichen. Die Anlage befindet sich gegenwärtig in der Inbetriebnahme. Die Temperaturdifferenz der Parallelreaktoren ist noch zu hoch um reproduzierbare Messungen durchführen zu können. Optimierungsbedarf besteht hierbei in der Isolierung der Deckel, welche mit Glaswolle ausgeführt ist und durch eine angepasste Keramikschaumisolierung ersetzt werden kann. Ein weiterer Optimierungsbedarf ist die Erfassung der Temperaturdifferenz durch Pt100 Widerstandsthermometer, welche eine wesentlich genauere Messung ermöglichen.



Abb. 40: Aufbau der Laboranlage zur Differentiellen Temperaturanalyse

4.4.2 Entwicklung und Validierung der experimentellen Methodik für die HTC

Die Biomasse wird in einer Mühle auf eine Partikelgröße von $<0,5$ mm gemahlen um Inhomogenitäten in der Zusammensetzung der Biomassen auszugleichen und einen Einfluss der Partikelgröße auf den Reaktionsfortschritt auszuschließen. Die gemahlene Biomasse wird anschließend mit destilliertem Wasser vermischt, in den Reaktor eingebracht und einem definierten Temperaturprogramm unterzogen. Um auszuschließen, dass das Reaktionswasser einen Einfluss auf die entstandene Kohle hat, wird das gewonnene Produkt mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Einfluss dieses Prozessschrittes auf das gewonnene Produkt ist zudem Teil der folgenden Untersuchungen.

Die Laboranalyse des Produktes erfolgt nach gängigen Normen der Brennstoffanalyse. Die Kurzanalyse erfolgt nach CEN/TS 14774 für die Feuchte, CEN/TS 14775 für den Aschegehalt, DIN 51720 für den Gehalt an Flüchtigen und DIN 5499 für die Brennwertbestimmung. Die Elementaranalyse wird mit einem Elementaranalysator *vario MACRO* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt und die Ascheanalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse.

Auf Basis der gewonnenen Daten werden die Massenausbeute der Biokohle Y_i (siehe Gleichung 3) und die Energieausbeute X_i (siehe Gleichung 4) betrachtet, um neben der stofflichen Veränderung der Edukte auch die Ökonomie des Prozesses bewerten zu können.

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{i,0}} * 100 \% \quad \text{Gleichung 3}$$

$$X_i = \frac{H_i * m_i}{H_{i,0} * m_{i,0}} * 100\% \quad \text{Gleichung 4}$$

Als Biomasse für die durchgeführten Versuchsreihen wird Buchenholz, Reisschale und Stroh verwendet. Die Analysedaten der Biomassen sind in Tabelle 7 zu finden.

Tab. 7: Verwendete Biomassen.

	Buchenholz	Reisschalen	Stroh
Kurzanalyse			
Aschegehalt (Gew.-%, trocken)	0,76	11,79	4,78
Feuchte (%)			
Flüchtigengehalt (Gew.-%, trocken)	85,58	81,40	73,35
Unterer Heizwert (MJ/kg, trocken)	17,54	16,47	17,38
Elementar (Gew.-%, trocken)			
C	51,18	45,31	46,31
H	6,35	5,79	7,21
O	41,40	36,47	40,89
N	0,20	0,46	0,58
S	0,11	0,18	0,25

Zur Validierung der experimentellen Methodik wurden Literaturergebnisse herangezogen und mit eigenen Messungen verglichen. Im Rahmen der Vergleichbarkeit der durchgeführten Messungen mit anderen Versuchen aus der Literatur konnten gute Übereinstimmungen bei ähnlichen Versuchsbedingungen erzielt und gemessene Trends bestätigt werden.

4.4.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse der Proben erfolgte mit einer Thermowaage der Firma Linseis STA 1100. Die Vergasung wurde in einer CO₂ Atmosphäre durchgeführt, wobei die Pyrolyse in Stickstoff erfolgt. Nach Erreichen einer konstanten Masse wurde das Vergasungsmedium hinzugeschaltet und bis zur erneuten Massenkonstanz gewartet. Versuche wurden bei 900 °C und 1.000 °C durchgeführt.

Die Analyse des Massendifferenzsignals erfolge über Subtraktion einer Leermessung, Glättung der Kurve nach der Gauss'schen Glättung:

$$m'(t_i) = \frac{1}{W_i} \sum_{j=i-(n-1)/2}^{i+(n-1)/2} m(t_j) * \exp\left[-\frac{(t_j - t_i)^2}{2\sigma^2}\right] \quad \text{Gleichung 5}$$

Mit $m'(t_i)$ = geglätteter Massenvektor, $m(t_i)$ = auftriebskorrigierter, ungeglätteter Massenvektor, σ = Standardabweichung und $W_i = \sum_{j=i-(n-1)/2}^{i+(n-1)/2} \exp\left[-\frac{(t_j - t_i)^2}{2\sigma^2}\right]$. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolge bei 15% über die Ableitung des Massensignals.

4.4.4 Einfluss der Prozessparameter auf die Kohleeigenschaften

Zur Schaffung einer Datengrundlage und Untersuchung der Prozessführung und –ökonomie wurde zunächst eine ausführliche Parameterstudie durchgeführt. Die wesentlichen Prozessparameter sollen ausgehend von einem Startpunkt (Temperatur = 220 °C, Verweilzeit = 3 h, Konzentration = 10 g_{BM}/100 Milliliter) variiert werden und die Auswirkungen auf die Elementarzusammensetzung, Energiegehalt, Ausbeute und Energieausbeute betrachtet werden.

Druck

Der Einfluss des Druckes wurde für verschiedene Temperaturen untersucht, indem die Reaktion mit Satttdampfdruck und mit einem Druck von 70 bar durchgeführt wurde. Für den Druck konnte kein signifikanter Einfluss auf die betrachteten Biomasseparameter festgestellt werden. Aus diesem Grund werden nachfolgend die Reaktionen mit verschiedenen Drücken zusammengefasst und der Reaktionsdruck als Parameter vernachlässigt.

Temperatur

Zur Untersuchung der Auswirkung der Temperatur auf die Prozessparameter wurde die Temperatur in einem Bereich von 160–260 °C bei einer Verweilzeit von 3 h und einer Biomassekonzentration von 10 g/100 Milliliter variiert. Der Verlauf der Energieausbeute X_i über den betrachteten Temperaturverlauf ist für Reisschalen in Abb. 41 dargestellt.

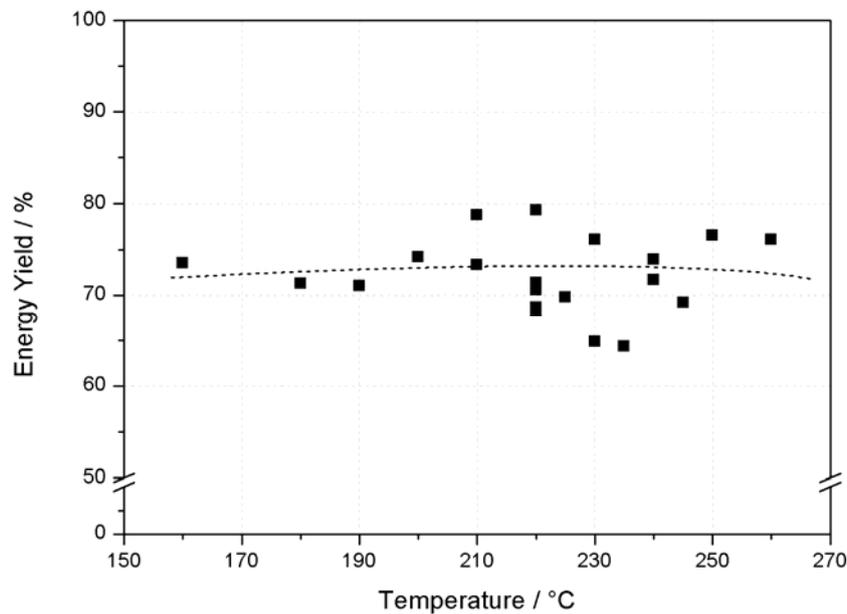


Abb. 41: Verlauf Energieausbeute mit steigender Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine weitestgehend konstante Energieausbeute über den betrachteten Bereich. Hierbei kann ein leichtes Maximum von 75 % bei 210–220 °C beobachtet werden, insgesamt kann im Rahmen der durch Inhomogenität bedingten Schwankungen jedoch der Einfluss der Temperatur auf die Energieausbeute als konstant betrachtet werden. Eine genauere Betrachtung der für die Energieausbeute relevanten Parameter ist in Abb. 42 dargestellt. Hierbei zeigt sich eine signifikante relative Erhöhung des Heizwertes von 1,0 bei 160 °C auf 1,6 bei 260 °C. Die höchste Sensitivität einer Heizwertsteigerung auf die Temperatur ist im Bereich 210–250 °C zu beobachten. Versuche mit Buchenholz wiesen ein den Reisschalen ähnliches Profil mit einer Verringerung der Sensitivität ab 250 °C auf. Parallel zur Steigerung des Heizwertes ist eine Reduktion der erreichbaren Ausbeute von 75 % bei 160 °C auf 46 % bei 260 °C festzustellen. Ebenfalls zeigt sich hier eine erhöhte Sensitivität im Bereich 210–250 °C. Auffällig ist hierbei die direkte Kompensation der Heizwertsteigerung mit dem Verlust der Masse im Parameter Energieausbeute, wodurch der konstante Trend entsteht. Basierend auf diesen Beobachtungen kann hieraus der Schluss gezogen werden, dass der Massenverlust hauptsächlich aus energiearmen Komponenten der Biomassen herrührt und mit höheren Temperaturen ein Kohleprodukt mit höherer Energiedichte erzeugt wird.

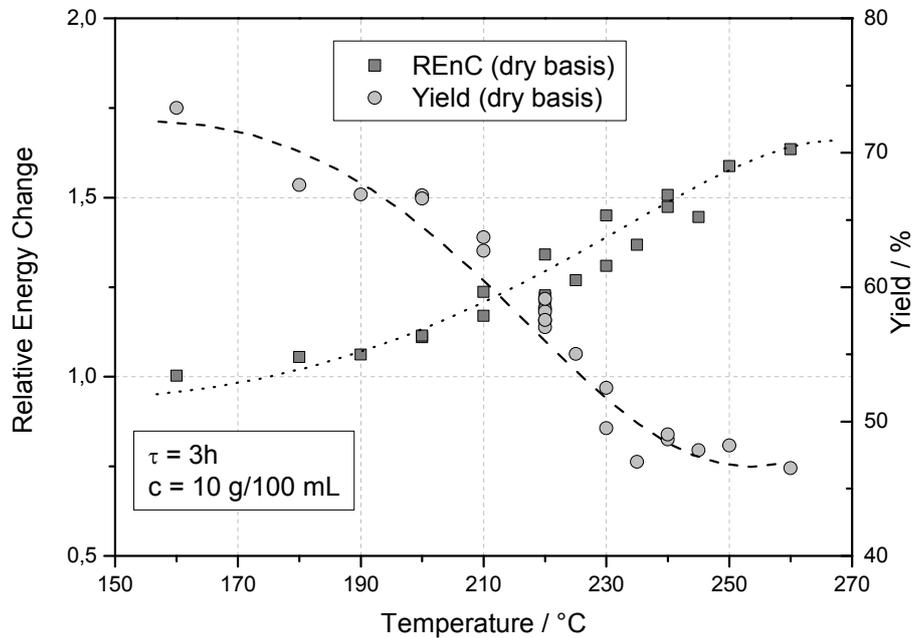


Abb. 42: Relative Erhöhung des Heizwertes (Relative Energy Change) und Massenausbeute (Yield) mit steigender Temperatur

Eine genauere Betrachtung der stofflichen Veränderung der Biomasse ist in Abb. 43 dargestellt. Mit steigender Temperatur kann eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes von 1,0 bei 160 °C auf 1,4 bei 260 °C sowie eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes von 1,2 auf 0,9 und des Sauerstoffgehaltes von 0,9 auf 0,3 bei den entsprechenden Temperaturen beobachtet werden. Das Sensitivitätsverhalten, was bereits für den Heizwert und die Ausbeute in Abb. 42 gezeigt wurde, kann auch bei der Elementarzusammensetzung der Biomasse beobachtet werden. Hierbei wird deutlich, dass vorwiegend Sauerstoff aus der Biomasse entfernt wird, wodurch eine Erhöhung des Heizwertes erreicht werden kann. Die gleichzeitige Absenkung des Wasserstoffgehaltes legt einen Inkohlungsvorgang hauptsächlich durch Kondensationen nahe, wobei das Verhältnis der durch die Inkohlung entfernten Kohlenstoff- und Wasserstoffverbindungen zu dem Verlust der in Lösung gegangenen Komponenten bisher nicht bestimmt werden konnte.

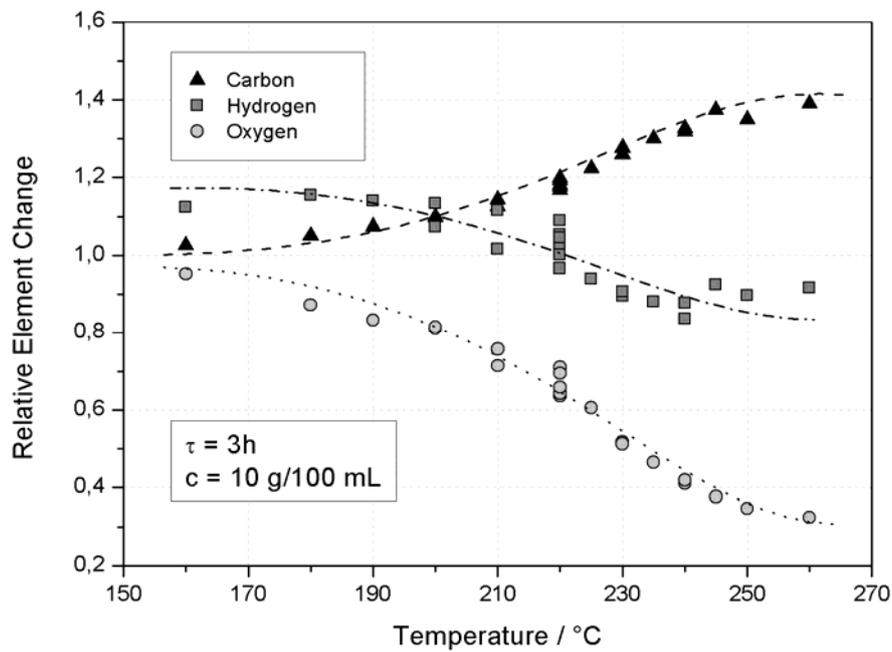


Abb. 43: Verlauf des relativen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes mit steigender Temperatur

Die in der Biomasse in geringen Mengen enthaltenen Elemente Stickstoff und Schwefel zeigen ein zu den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff unterschiedliches Verhalten. Der Verlauf der relativen Änderung dieser Elemente über die Temperatur ist in Abb. 44 dargestellt.

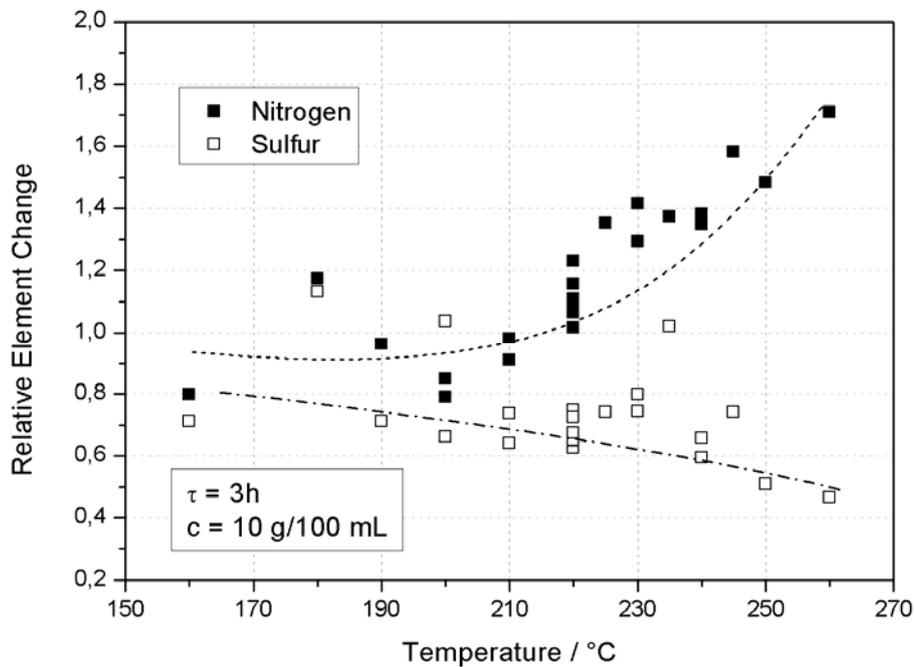


Abb. 44: Verlauf des relativen Stickstoff- und Schwefelgehaltes mit steigender Temperatur

Für den relativen Schwefelgehalt zeigt sich mit steigender Temperatur eine Reduktion von 0,7 bei 160 °C auf 0,6 bei 260 °C. Kombiniert mit der Massenausbeute ergibt sich eine Reduktion des absoluten Schwefelgehalts. Der relative Stickstoffgehalt zeigt einen Anstieg mit steigender Temperatur. Kombiniert mit der Massenausbeute zeigt sich für den absoluten Stickstoffgehalt jedoch ein konstanter Trend, sodass bei der HTC nicht von einer Entfernung des Stickstoffs ausgegangen werden kann. Die erhöhte Parametersensitivität zeigt sich bei Stickstoff und Schwefel nur bei Stickstoff, wobei die Erhöhung des relativen Elementgehaltes auf den Massenverlust durch Sauerstoff zurückzuführen ist und somit keine Bedeutung für die Betrachtung des Prozesses hat.

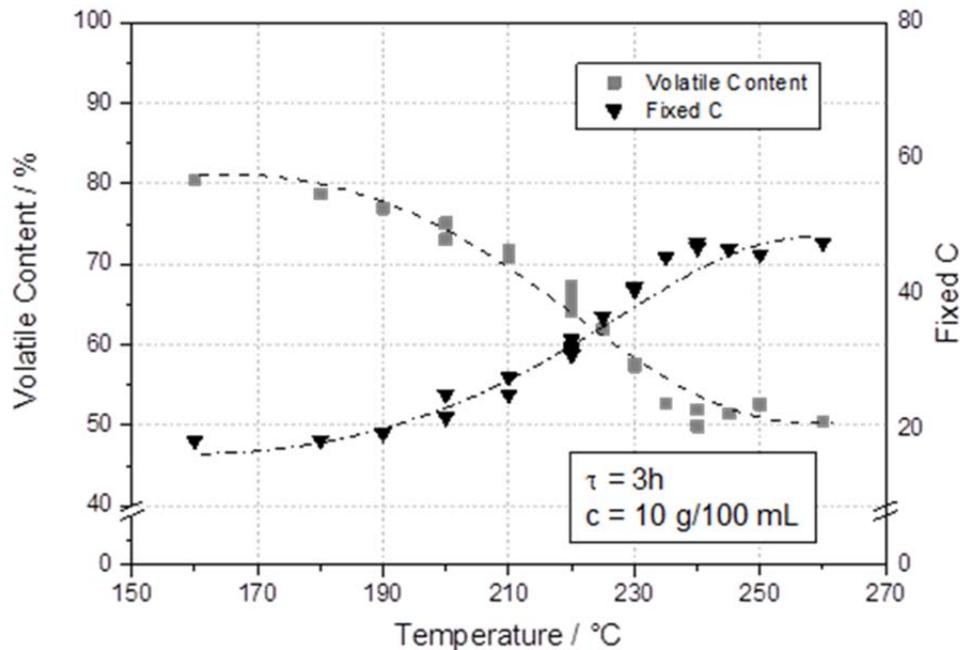


Abb. 45 Verlauf des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen und gebundenem Kohlenstoff mit steigender Temperatur

Die Inkohlung der Biomasse hat auch eine Reduktion der flüchtigen Anteile der Biomasse zur Folge. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und gebundenem Kohlenstoff in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abb. 45 dargestellt. Mit steigender Temperatur steigt der Anteil an gebundenem Kohlenstoff in der Biomassematrix, wohingegen der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen reduziert wird. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen kann so von 80 % bei 160°C auf ein Niveau von 50 % reduziert werden, was in etwa einer hochwertigen Braunkohle entspricht. Trägt man die molaren Wasserstoff- und Sauerstoffanteile dividiert durch den Kohlenstoffanteil gegeneinander auf, erhält man das sogenannte van-Krevelen Diagramm, in welchem der Verlauf der Inkohlung mit steigender Temperatur deutlich gemacht werden kann. Die Inkohlung steigt hierbei von rechts oben nach links unten. Des Weiteren kann der hauptsächliche Reaktionsweg festgestellt werden, auf dem die Inkohlung stattfindet. Eine Bewegung im Diagramm diagonal in Inkohlungsrichtung weist auf Dehydrierungsreaktionen hin, während eine Bewegung nach links oben auf Decarboxylierungsreaktionen deutet. Das van-Krevelen Diagramm für Reisschalen ist in Abb. 46 dargestellt.

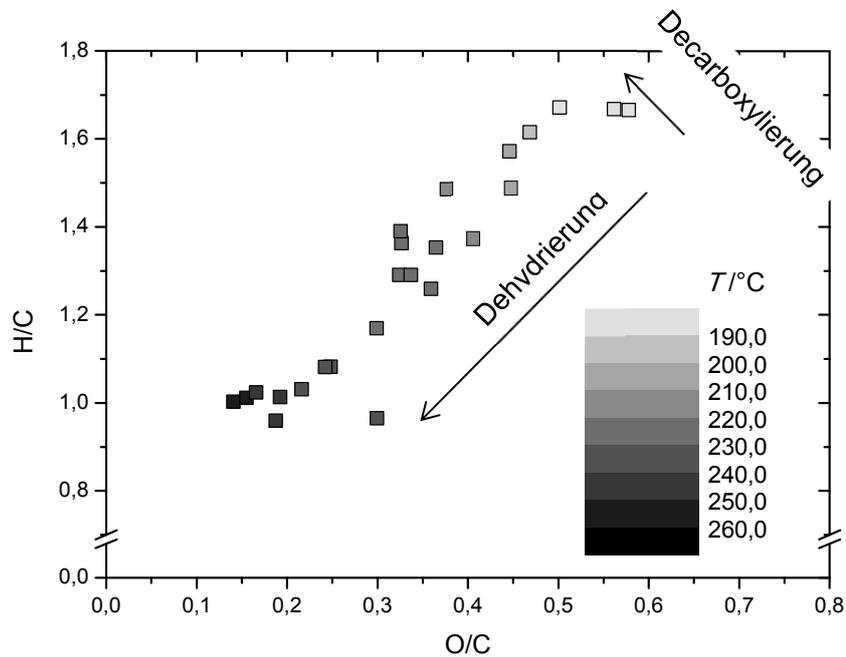


Abb. 46: Inkohlungsgrad der HTC-Biokohlen mit steigender Temperatur

Durch eine Erhöhung der Temperatur kann hier eine Inkohlung der Biomassen bis in den Bereich von Braunkohlen beobachtet werden. Die Inkohlungsrichtung weist auf überwiegend stattfindende Dehydrierung hin, was übereinstimmend mit den Verläufen der Elementarzusammensetzungen ist (siehe Abb. 43)

Die Veränderung des relativen Aschegehaltes mit steigender Temperatur ist in Abbildung Abb. 47 dargestellt. Vergleichbar mit dem Verlauf des Stickstoffgehaltes ist der zu beobachtende Anstieg auf den auftretenden Masseverlust bei gleichbleibender Aschemenge zurückzuführen. Der absolute Aschegehalt bleibt somit über die Temperatur konstant und weist keine Sensitivität für diesen Parameter auf.

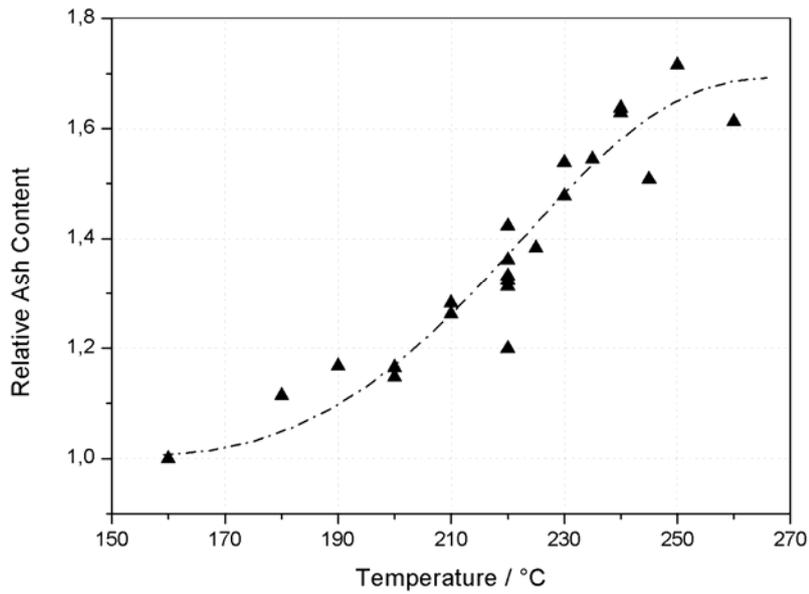
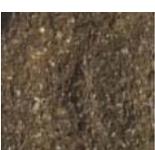


Abb. 47: Verlauf des Aschegehaltes mit steigender Temperatur

Die optische Veränderung der Biomasse mit steigender Temperatur ist nachfolgend in Tab. 8 abgebildet.

Tab. 8 Biomasse bei steigenden Prozesstemperaturen

Temperatur [°C]	Buche		Reis	
	Abb.	C [%]	Abb.	C [%]
roh		51,18		45,31
160	-	-		46,46
180		53,63		47,63
200		56,01		49,78
220		60,39		54,34
240		71,71		59,7
260		74,71		63,02
280		77,9	-	-

Verweilzeit

Ein weiterer Parameter, welcher in der Prozessführung der HTC von großer Bedeutung ist, ist die Verweilzeit der Biomasse auf die Reaktionstemperatur. Um den Einfluss dieses Prozessparameters festzustellen, wurden bei einer Temperatur von 220 °C und einer Biomassekonzentration von 10 g/100 Milliliter die Verweilzeit zwischen 0 h (Abbruch der Inkohlung direkt nach Aufheizen) und 16 h variiert. Der Verlauf der Energieausbeute über die Reaktionszeit ist in Abb. 48 dargestellt. Zum Vergleich wurde zudem der Verlauf der Energieausbeute bei 210 °C untersucht. Mit zunehmender Verweilzeit sind ein starker initialer Anstieg der Energieausbeute bis zu einer Reaktionsdauer von 4 h und ein asymptotischer Verlauf zu 79 % für 210 °C und 72 % für 220 °C bis zu einer Reaktionsdauer von 16 h für beide Temperaturen zu beobachten. Die Energieausbeute bei diesen Versuchen war für alle Messpunkte bei 210 °C größer als bei 220 °C, durch den geringen Temperatur- und damit Werteunterschied kann es sich jedoch auch um eine natürliche Schwankung dieser Werte handeln.

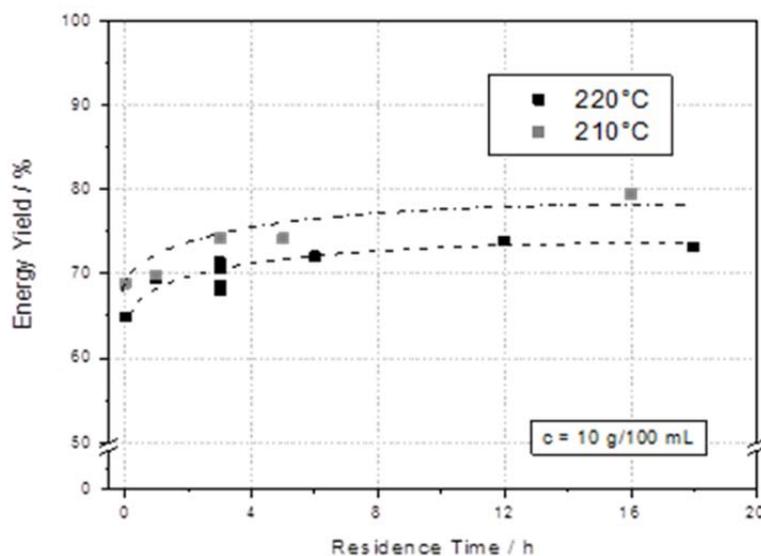


Abb. 48: Verlauf der Energieausbeute über die Verweilzeit

Zur genaueren Untersuchung der Energieausbeute ist der Verlauf der relativen Heizwertsteigerung und der Ausbeute in Abb. 49 dargestellt. Ähnlich zur Temperaturerhöhung wird für Verweilzeiten größer 4 h die Heizwertsteigerung von einem Massenverlust kompensiert, sodass für die Energieausbeute früher eine Sättigung erkennbar ist als für die Heizwertsteigerung, welche einen Zuwachs an Energiedichte bis 12 h Reaktionszeit aufweist. Für Verweilzeiten kürzer als 4 h ist die Heizwertsteigerung größer als der Massenverlust, sodass eine Erhöhung der Energieausbeute erkennbar ist.

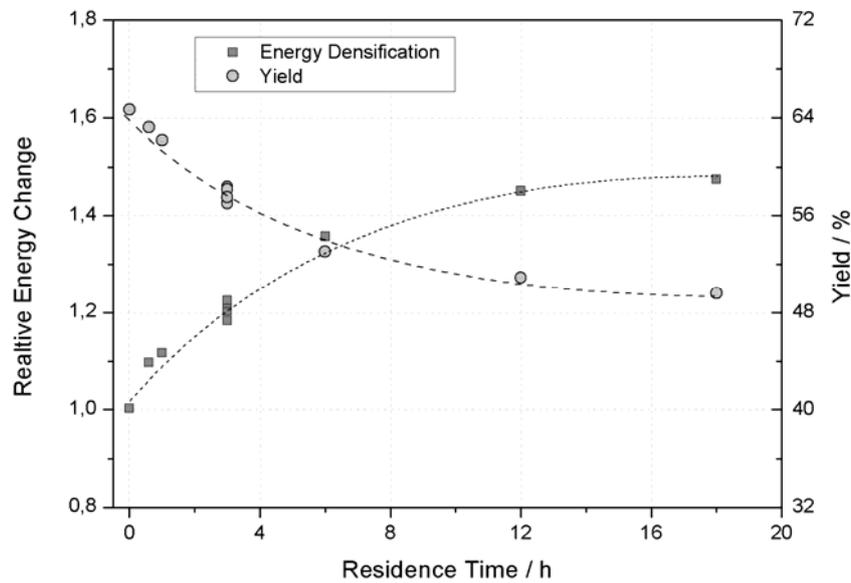


Abb. 49: Verlauf der relativen Heizwertänderung und der Ausbeute über die Verweilzeit

Die stoffliche Veränderung der Biomasse über die Verweilzeit ist in Abb. 50 dargestellt. Vergleichbar zur Veränderung der Elementarzusammensetzung über der Temperatur in Abb. 43 sind ein Anstieg des relativen Kohlenstoffgehaltes von 1,0 bei 0 h auf 1,3 bei 16 h und eine Absenkung des Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes von 1,2 bei 0 h auf 0,9 bei 16 h bzw. 0,9 bei 0 h auf 0,4 bei 16 h erkennbar.

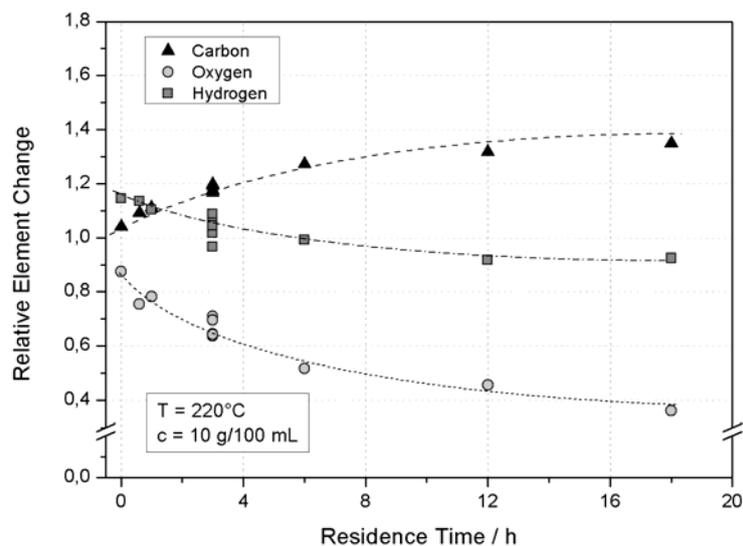


Abb. 50: Verlauf des relativen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes mit steigender Temperatur

Der Verlauf der Elementarzusammensetzung zeigt ab einer Reaktionsdauer von 5 h nur noch geringe Änderungen und deutet auf einen Reaktionsendpunkt hin, bei dem keine stoffliche Veränderung der Biomasse mehr auftritt.

Der Verlauf des relativen Aschegehaltes ist in Abb. 51 dargestellt. Hierbei zeigt sich eine Steigerung von 1,05 bei 0 h auf 1,65 bei 18 h. Basierend auf dieser Beobachtung ist zu schließen, dass die Verweilzeit keinen Einfluss auf den Aschegehalt der Biomassen hat, da die Steigerung des relativen Aschegehaltes hierbei durch den Massenverlust und einen unveränderten absoluten Aschegehalt hervorgerufen wird.

Die fortschreitende Inkohlung wird in Abb. 52 dargestellt. Der Reaktionspfad ist weiterhin überwiegend eine Dehydrierung der Biomassematrix (siehe Abb. 46), wobei der größte Inkohlungsfortschritt bis zu einer Reaktionsdauer von 6 h zu beobachten ist.

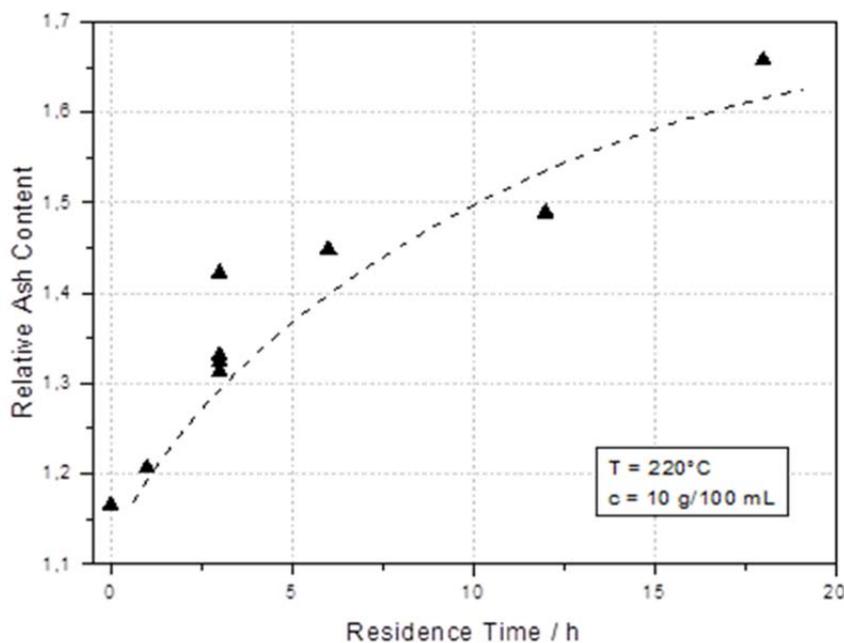


Abb. 51: Verlauf des relativen Aschegehaltes über die Verweilzeit

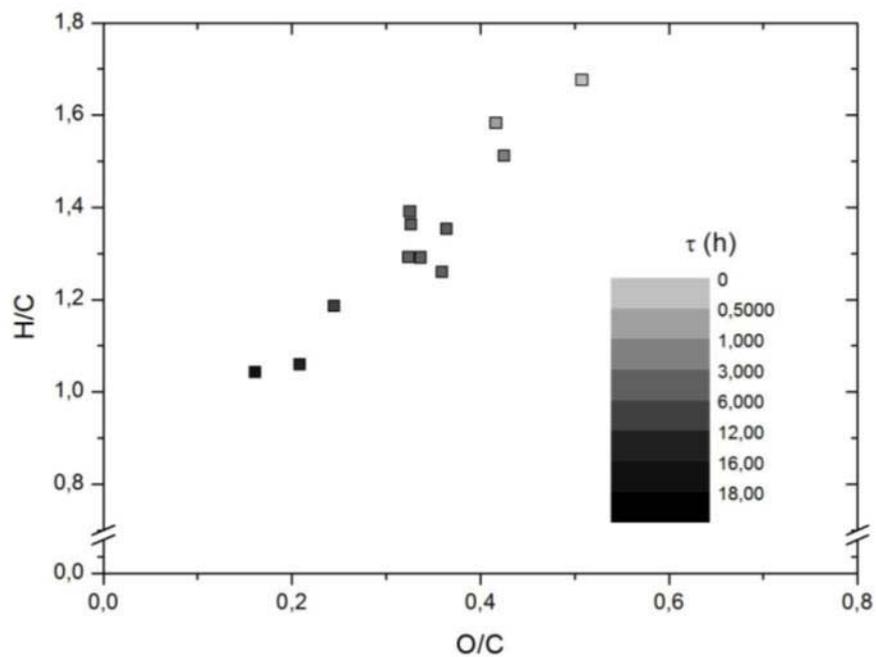


Abb. 52: Verlauf der Inkohlung der HTC-Biokohle über die Verweilzeit

Konzentration

Die Konzentration wurde von 6,7 g/100mL bis 40 g/100mL variiert, wobei 40 g/100 mL eine mechanische Grenze darstellt, bei der die Biomasse nicht mehr gerührt werden kann. Die Energieausbeute über der Konzentration ist in Abb. 53 dargestellt.

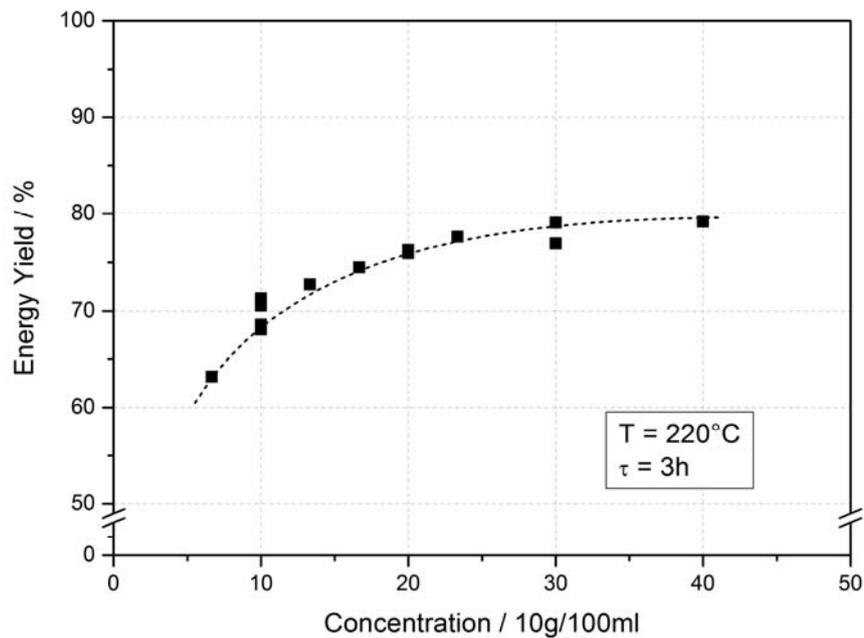


Abb. 53: Verlauf der Energieausbeute mit steigender Konzentration

Die Energieausbeute zeigt hierbei einen steigenden Trend bei höherer Konzentration, wobei eine Sättigung für Konzentrationen > 20 g/100 Milliliter erkennbar ist. Bei einer Betrachtung der relativen Heizwertsteigerung und der Ausbeute in Abb. 55 zeigt sich, dass für geringere Konzentrationen die Ausbeute stark abnimmt, was mit Lösungsvorgängen der Biomasse im Prozesswasser in Verbindung gebracht werden kann. Im Gegenzug tritt durch eine Sättigung des Prozesswassers mit gelösten Komponenten eine Steigerung der Ausbeute für höhere Konzentrationen auf. Der Heizwert sowie die Elementarzusammensetzung werden von der Konzentration nicht beeinflusst. Eine hohe Biomassekonzentration ist somit chemisch und prozesstechnisch sinnvoll.

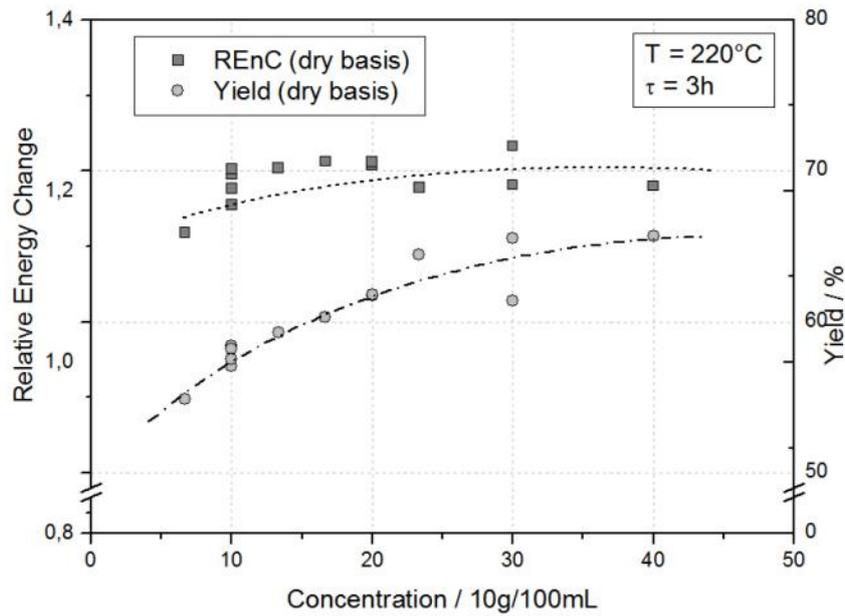


Abb. 54: Verlauf der relativen Heizwertänderung und der Ausbeute mit steigender Konzentration

pH Wert

Zur Untersuchung des Einflusses des initialen pH-Wertes wurde der untersuchte Wert mit Hilfe von Essigsäure, welche bei der HTC gebildet wird und Natronlauge als bereits enthaltenem Aschebestandteil eingestellt. Durch eine erneute Überprüfung des pH Wertes nach dem Versuch konnte festgestellt werden, dass der pH-Wert sich nach der Reaktion stets auf 4 einstellt.

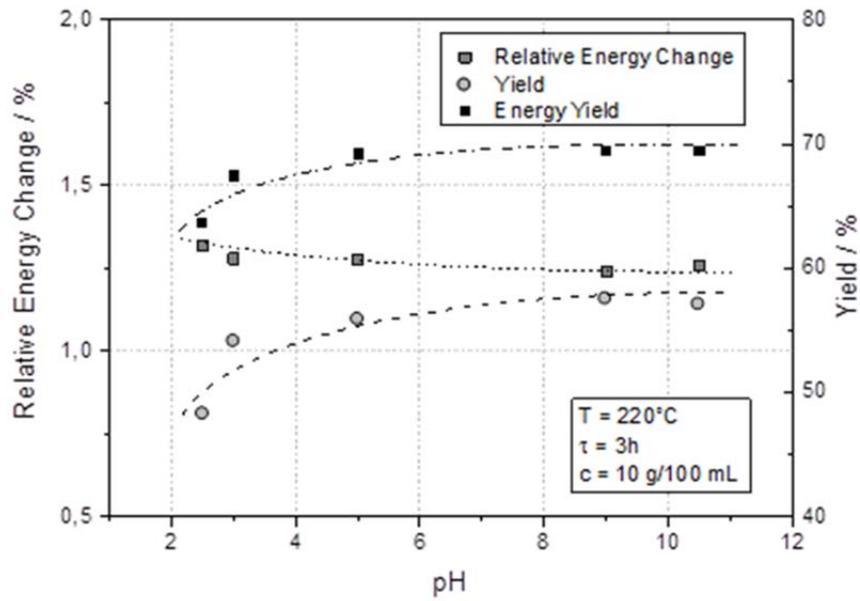


Abb. 55: Verlauf der Energieausbeute, Ausbeute und relativen Heizwertänderung mit steigendem pH-Wert

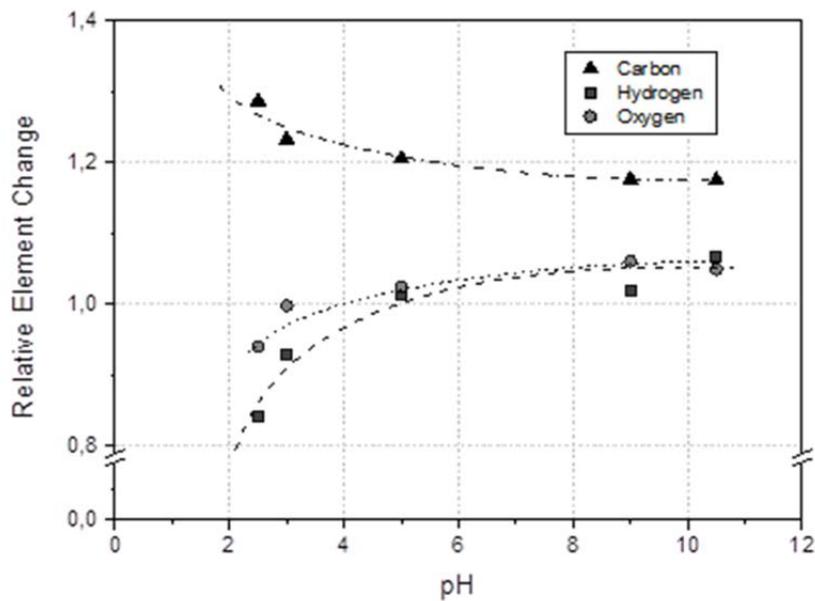


Abb. 56: Verlauf des relativen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes mit steigendem pH-Wert

Der Einfluss des pH-Wertes auf Energieausbeute, Ausbeute und Heizwert sind in Abb. 55 und die Elementarzusammensetzung in Abb. 56 dargestellt. Signifikant hierbei ist eine starke Inkohlungsreaktion für pH-Werte kleiner als 3, welche sich in einem steigenden Heizwert und sinkender Massenausbeute niederschlägt. Jedoch ist der Massenverlust stark ausgeprägt, sodass von einer Lösung der Biomasse ausgegangen werden kann und somit die Energieausbeute sinkt. Die Inkohlung ist ebenfalls in Abb. 56 durch einen steigenden Kohlenstoff-, sowie sinkenden Wasserstoff- und Sauerstoffanteil zu beobachten.

4.4.5 Design of Experiments

Die gewonnenen Daten wurden mit der Methode des Analysis of Means (ANOM) und Analysis of Variances (ANOVA) untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsmatrix der Werte Temperatur, Konzentration Verweilzeit und pH-Wert erstellt. Die Versuchsmatrix ist in Tab. 9 dargestellt. Auf Basis dieser Versuchsreihe wurden mithilfe des ANOM und ANOVA Verfahrens die Wechselwirkungen der Parameter und Optimalpunkte bestimmt.

Tab. 9 Versuchsplan des Design of Experiments

Versuch Nr.	Temperatur °C	pH Wert	Biomassekonz. g/100 Milliliter	Verweilzeit h
1	160	2	10	1
2	160	6,5	20	6,5
3	160	11	30	12
4	210	2	20	12
5	210	6,5	30	1
6	210	11	10	6,5
7	260	2	30	6,5
8	260	6,5	10	12
9	260	11	20	1

Allgemein ergab sich für alle Parameter eine Wechselwirkung, sodass eine unabhängige Variation eines Parameters nicht möglich ist. Aus diesem Grund muss die Optimierungsmethode noch eingehend validiert werden, auch wenn die Wechselwirkungen meist klein und damit vernachlässigbar sind. Für die optimalen Punkte des Prozesses ergab sich für die Energieausbeute der Punkt bei 160°C, pH 6,5, 30 g/100 Milliliter und 1 h Verweilzeit. Dieser Punkt scheint jedoch nur begrenzt sinnvoll, da die Energieausbeute bei unveränderter Biomasse 100% betragen würde. Aus diesem Grund ergibt die Prozessoptimierung den Betriebspunkt, an welchem die Biomasse am wenigsten verändert

wird. Die Heizwertverdichtung wurde zu dem Punkt 260°C, pH 2, 10 g/100mL und 12 h mit einer Heizwertverdichtung von 1,47 optimiert. Auch dieser Punkt ist aus Sicht der Prozessoptimierung sinnvoll, da möglichst scharfe Prozessbedingungen einen hohen Heizwert ergeben. Prozesstechnisch ist dieser Punkt hingegen wenig effizient, da durch den geringen pH Wert die Ausbeute stark beeinträchtigt wird und viel Biomasse in Lösung geht. Die Prozessoptimierung ist somit auf die HTC anwendbar, die richtigen Optimierungsparameter müssen jedoch noch untersucht werden.

4.4.6 Ergebnisse der thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse wurde mit HTC-Biokohlen durchgeführt, welche bei steigender Temperatur (180 °C, 220 °C, 240 °C, 280 °C) mit einer Konzentration von 10 g/100 Milliliter und 3 h Verweilzeit karbonisiert wurden. Die Analyse erfolgte bei 900 °C und 1.000°C. Die Ergebnisse der Analyse bei 900 °C sind in Abb. 57 dargestellt. Die Pyrolyse zeigt, wie in Abb. 45 beschrieben einen abnehmenden Anteil flüchtiger Bestandteile mit steigender Karbonisierungstemperatur. Im Vergleich zu Braunkohle und Buche ist ebenfalls deutlich die stark erhöhte Reaktionszeit der HTC-Biokohlen zu erkennen. Ein vollständiger Umsatz dieser Kohlen war auch nach 5 Stunden nicht erreicht. Die geringste Aktivität zeigt Buche mit einer Karbonisierungstemperatur von 280 °C. Verglichen mit Braunkohle kann hier der Schluss gezogen werden, dass HTC-Biokohle bei 900 °C schlecht umsetzbar ist.

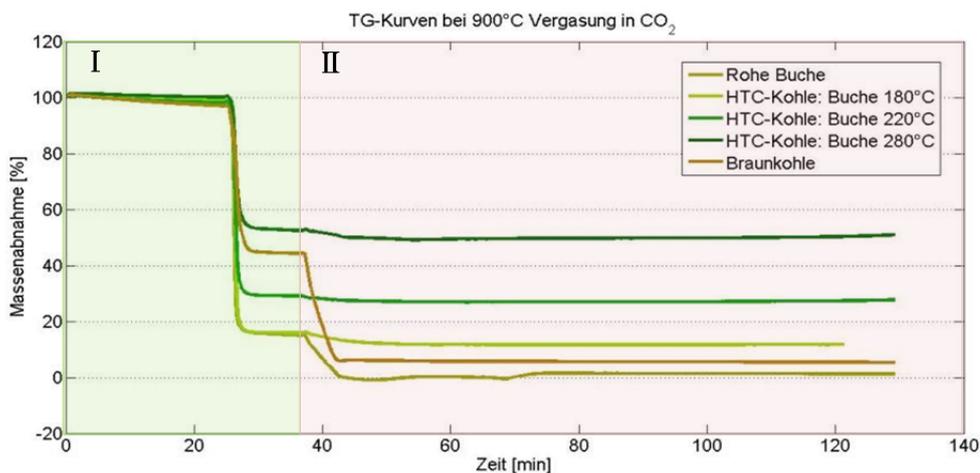


Abb. 57: Massenabnahme von HTC-Buchen mit unterschiedlicher Karbonisierungstemperatur bei 900 °C Vergasungstemperatur in der TGA in CO₂-Atmosphäre

Die Ergebnisse der Vergasungsversuche bei 1.000 °C sind in Abb. 58 und Tab. 10 dargestellt.

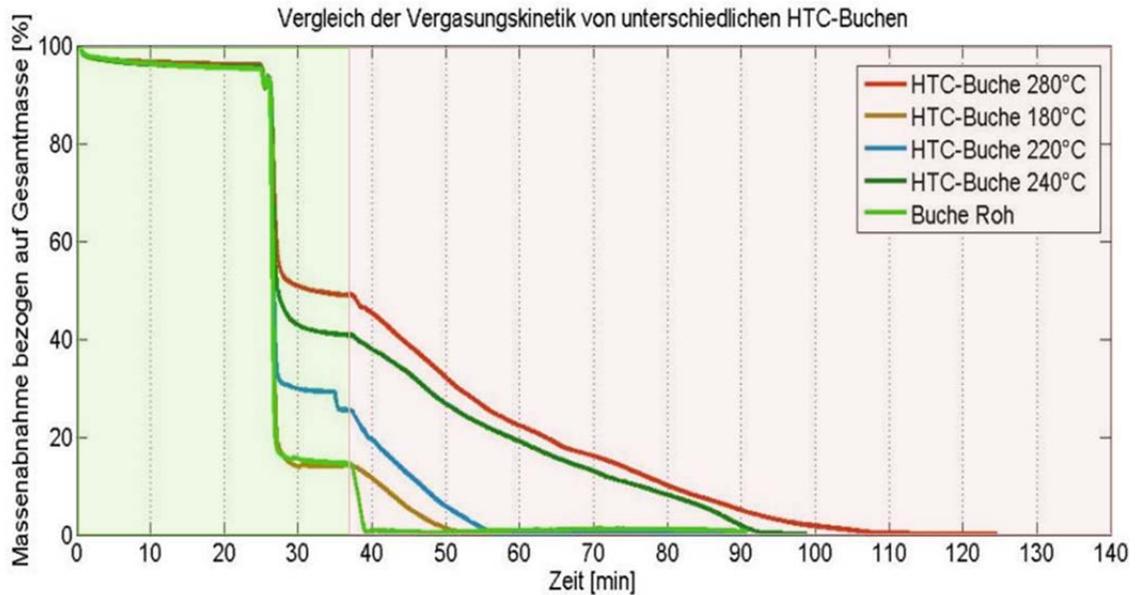


Abb. 58 Massenabnahme von HTC-Buchen mit unterschiedlicher Karbonisierungstemperatur bei 1.000 °C Vergasungstemperatur in der TGA in CO₂-Atmosphäre

Bei einer Vergasungstemperatur von 1.000 °C ist eine deutlich erhöhte Reaktivität gegenüber der Vergasung bei 900 °C zu erkennen. Die Kohlen konnten vollständig umgesetzt und die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden.

Tab. 10: Vergleich der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von HTC-Buchen mit unterschiedlicher Karbonisierungstemperatur bei 1.000 °C in CO₂ Atmosphäre

HTC-Biokohle (Biomasse)	Temperatur bei der HTC	Reaktionszeit der Vergasungsreaktion	Reaktionsgeschwindigkeit
Buche	180 °C	7,1 t _{Buche}	0,14v _{Buche}
Buche	220 °C	9,4 t _{Buche}	0,29v _{Buche}
Buche	240 °C	27,9 t _{Buche}	0,16v _{Buche}
Buche	280 °C	34,7 t _{Buche}	0,18v _{Buche}
Reisstroh	220 °C	15,3 t _{Buche}	0,17v _{Buche}
Buche unbehandelt	---	t _{Buche}	v _{Buche}

Ebenso wie bei der Vergasung bei 900 °C nimmt die Reaktivität der Kohlen mit steigender Karbonisierungstemperatur ab. Im Vergleich zu roher Buche ist die Reaktivität um den Faktor 5 herabgesetzt, zu Braunkohle um den Faktor 15. Der Trend, dass ein höherer Inkohlungsgrad zu niedrigerer Aktivität führt, ist auch bei 1.000 °C zu beobachten.

4.4.7 Extraktionsversuch zur Entfernung von Mineralien, Schwefel und Stickstoff

Zur Untersuchung der Möglichkeiten zur Beeinflussung der Gehalte an Mineralien, Schwefel und Stickstoff wurden Extraktionsversuche an Stroh sowie an HTC-Biokohle aus Stroh, welche bei Prozessparametern von 220 °C, 10 g/100 Milliliter und 3 h hergestellt wurde, durchgeführt. Als Extraktionsmittel wurden Wasser, Zitronensäure, Ammoniumacetat und Na-EDTA (TitrplexIII) + Zitronensäure und Pyrolyginsäure, ein Nebenprodukt der Pyrolyse verwendet. Die Extraktion erfolgte bei Raumtemperatur für 5 Minuten. Die relative Veränderung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffgehaltes ist in Abb. 59 abgebildet.

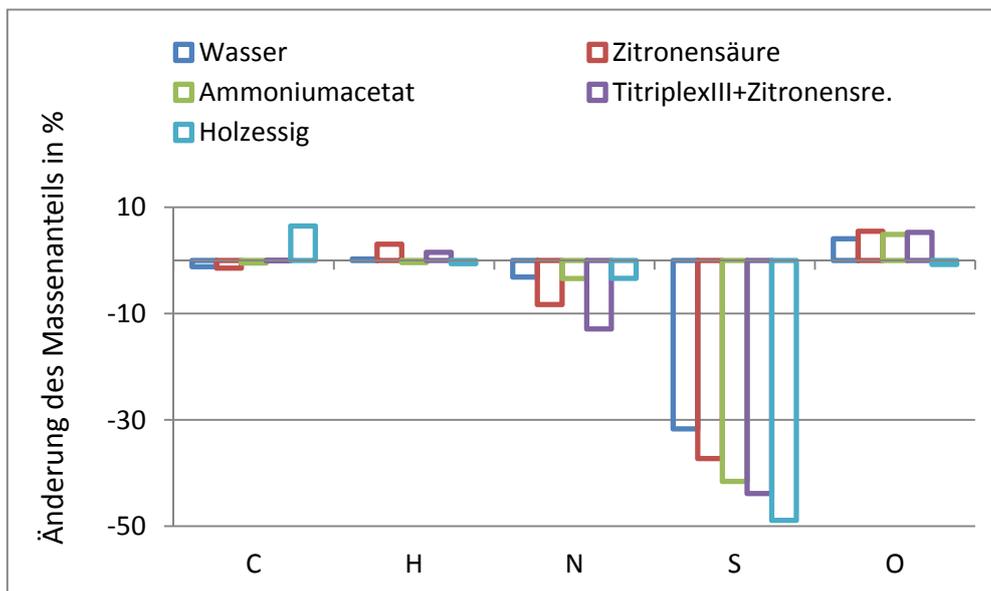


Abb. 59: Relative Änderung der Elementarbestandteile von Stroh nach Extraktion

Mit den gewählten Extraktionsmitteln ist eine Reduktion von Schwefel von bis zu 50 % mit Pyroligninsäure möglich. Ebenso ist eine Entfernung von Stickstoff zu beobachten, welcher mit der Kombination TitriplexIII + Zitronensäure zu 12 % entfernt werden konnte. Der Wasserstoff und Kohlenstoffgehalt bleibt hierbei nahezu unverändert, bei der Extraktion mit Pyroligninsäure ist eine leichte Zunahme des Kohlenstoffgehaltes zu beobachten.

Durch die Extraktion zeigt sich auch eine Reduktion des Mineralstoffgehaltes der Biomasse, was in Abb. 60, Abb. 61 und Abb. 62 dargestellt ist. Mit allen Extraktionsmitteln waren gute Ergebnisse für Na, Mg, P, K, Ca, und Sr zu erzielen. Na, P und Zn lassen sich bereits durch den Extraktionsschritt mit Wasser entfernen, was für eine ökonomische Prozessführung wichtig ist. Auffällig ist, dass mit Pyroligninsäure bei fast allen Elementen gute Ergebnisse erzielt werden konnten, lediglich der Gehalt an Fe wurde erhöht.

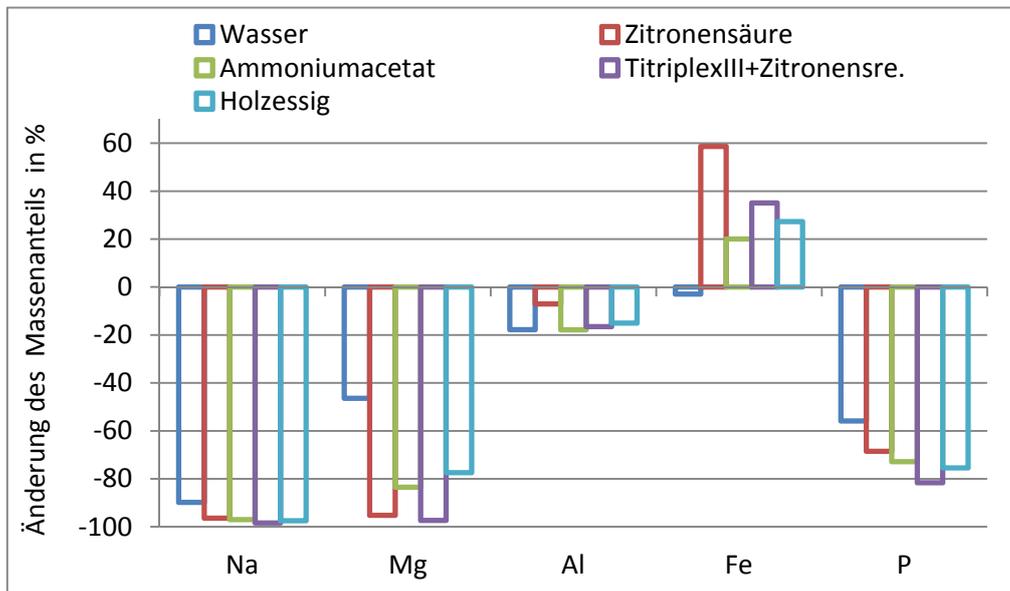


Abb. 60: Relative Änderung von Na, Mg, Al, Fe, P nach der Extraktion von unbehandeltem Stroh

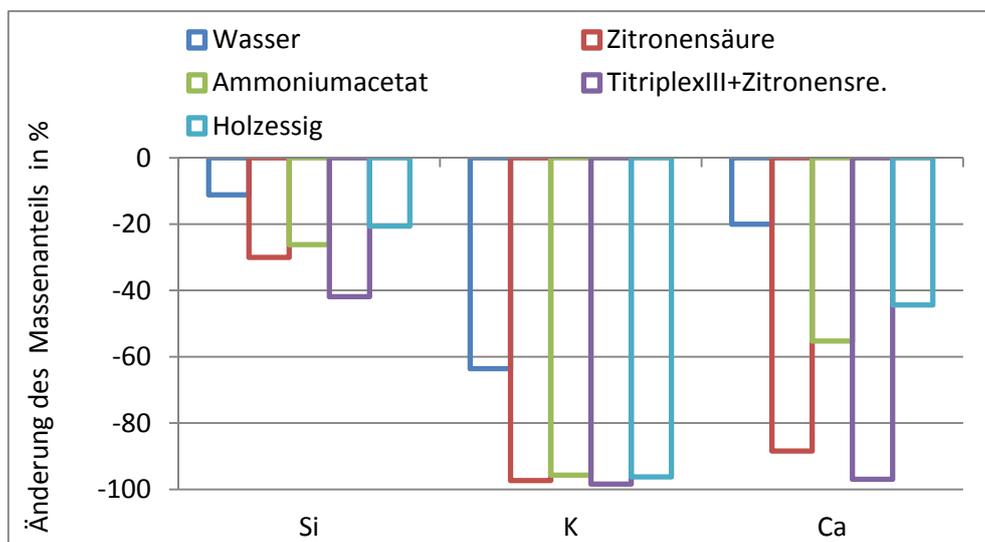


Abb. 61: Relative Änderung von Si, K, Ca nach der Extraktion von rohem Stroh

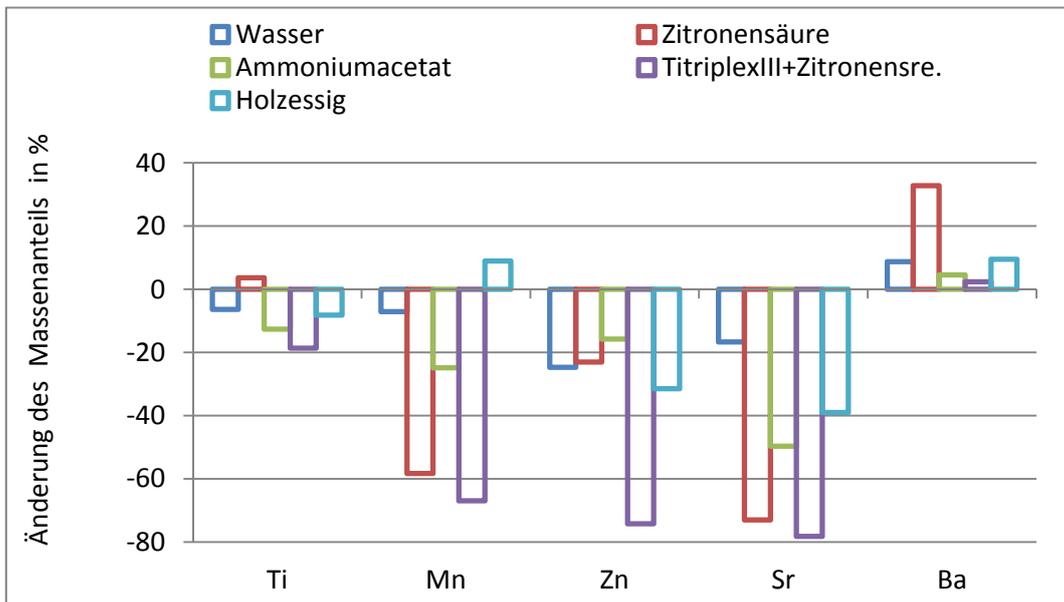


Abb. 62: Relative Änderung von Ti, Mn, Zn, Sr, Ba nach der Extraktion von unbehandeltem Stroh

Die Extraktion der HTC-Biokohle wurde unter gleichen Bedingungen wie die Extraktion der Rohbiomassen durchgeführt. Die Änderung des Elementargehaltes ist in Abb. 63 dargestellt, die Mineraliengehalte in Abb. 64, Abb. 65 und Abb. 66.

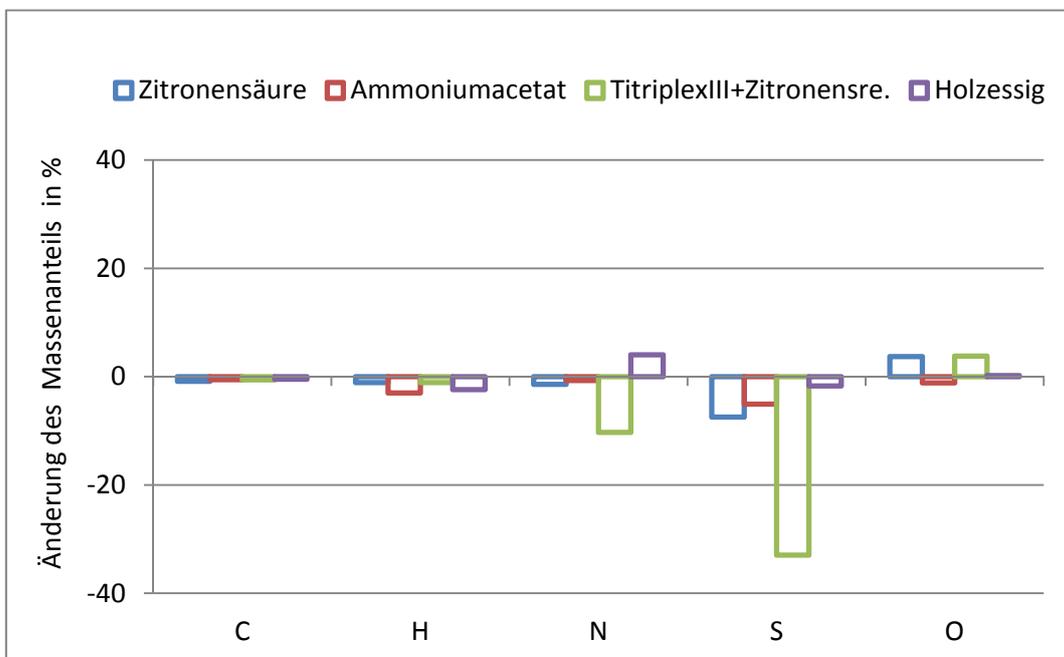


Abb. 63: Relative Änderung der Elementarbestandteile von HTC-Biokohle nach Extraktion

Im direkten Vergleich mit der Rohbiomasse ist der Effekt der Extraktion nach der Karbonisierung deutlich geringer. Die Elementargehalte konnten durch eine Extraktion nicht wesentlich beeinflusst werden. Lediglich Schwefel konnte mit der Kombination TiriplexIII+Zitronensäure zu 30 % entfernt werden. Der Mineralstoffgehalt der HTC-Biokohle kann durch Extraktion ebenfalls reduziert werden. Jedoch fällt die relative Änderung im Vergleich zur Extraktion von Rohbiomasse wesentlich geringer aus. Auffällig ist, dass für eine nachträgliche Extraktion die Kombination TitriplexIII + Zitronensäure am geeignetsten scheint, während für die Extraktion der Rohbiomasse die Extraktion mit Pyrolygninsäure am zielführendsten ist.

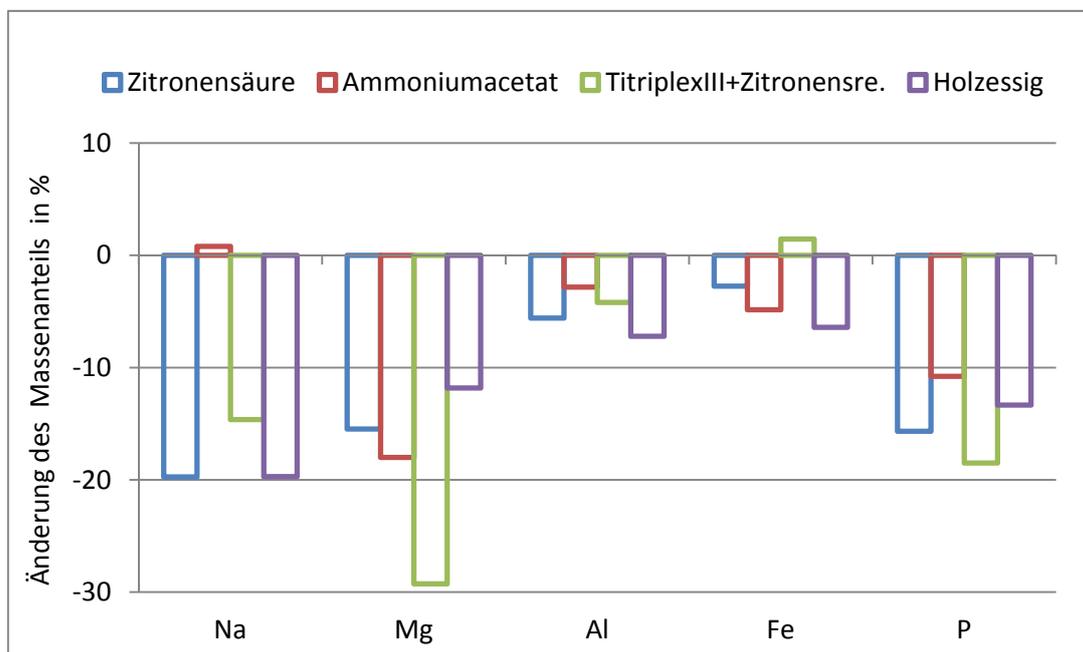


Abb. 64: Relative Änderung von Na, Mg, Al, Fe, P von HTC-Biokohle nach Extraktion

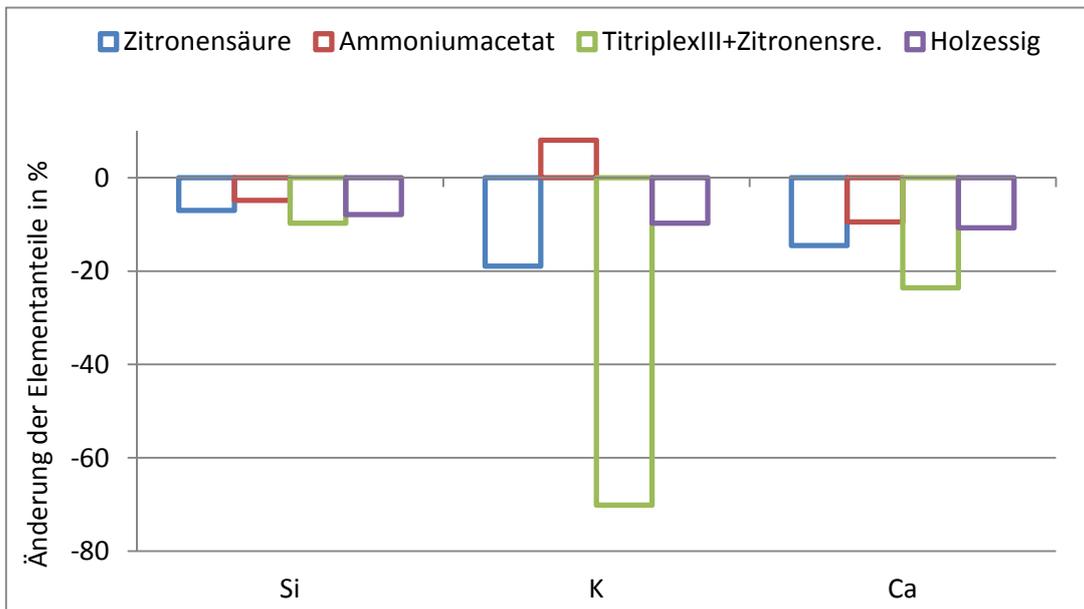


Abb. 65: Relative Änderung von Si, K, Ca von HTC-Biokohle nach Extraktion

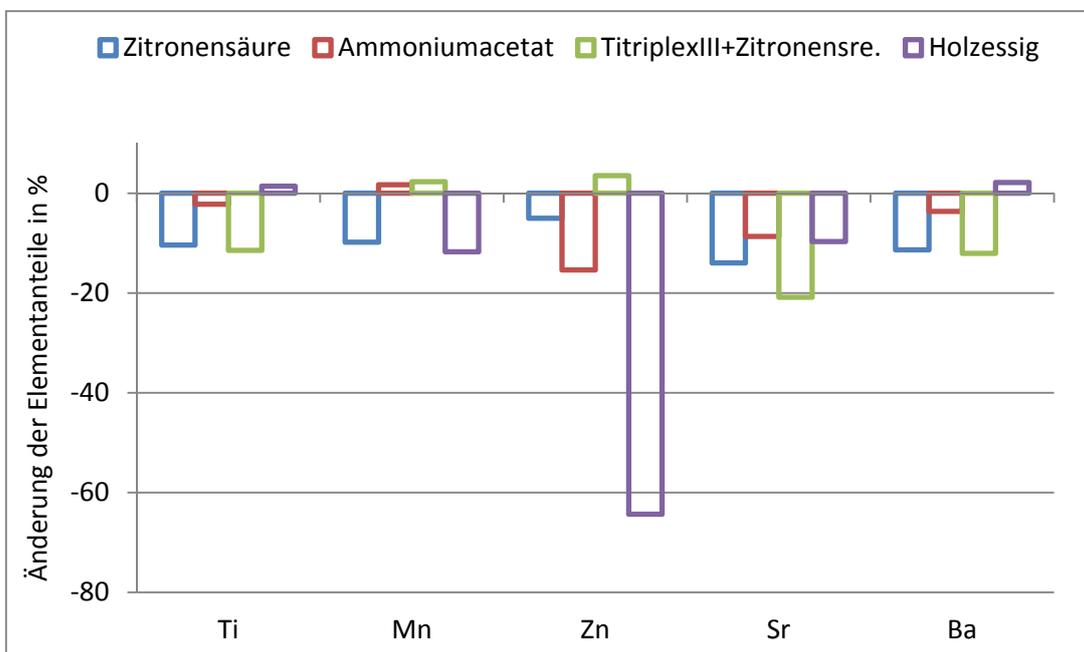


Abb. 66: Relative Änderung von Ti, Mn, Zn, Sr, Ba von HTC-Biokohle nach Extraktion

Die gezeigten Extraktionsversuche zeigen hier lediglich eine Machbarkeitsstudie, ob eine Beeinflussung des Elementgehaltes möglich ist. Eine Bewertung der Prozessökonomie und Integration in einen HTC-Prozess, sowie die genaue Untersuchung des Verhaltens der Extraktion muss noch untersucht werden.

4.4.8 Ausblick

Die Ergebnisse der Parameterstudie geben bereits einen guten Überblick über das Verhalten des HTC-Prozesses unter verschiedenen Bedingungen. Um ein vollständiges Bild zu erhalten, müssen jedoch noch Parameterinteraktionen untersucht werden.

Mittels der Methode des Design of Experiments konnten Optimalpunkte für die HTC festgelegt werden, jedoch erweisen sich diese Punkte im Sinne der Prozessführung noch als nicht optimal, sodass noch andere Parameter untersucht werden müssen.

Die Vergasungsversuche der HTC-Biokohle geben bereits einen guten Trend ab, welche Prozessbedingungen zu wählen sind, jedoch ist eine eingehende Untersuchung auch in anderen Vergasungsatmosphären und eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Kohle erforderlich, um die gemessenen Trends zu bestätigen.

Des Weiteren müssen die Extraktionsversuche weitergeführt werden und ein im Sinne der Nachhaltigkeit und Prozessökonomie schlüssiges Konzept zur Eingliederung in den Prozess gefunden werden.

Der Versuchsstand zur Differentiellen Temperaturanalyse weist noch deutliches Optimierungspotential auf und es konnten noch keine schlüssigen Ergebnisse erzielt werden.

4.5 Verwertung der Ergebnisse

4.5.1 Wissenschaftliche Verwertung

Aus wissenschaftlicher Sicht erfolgt die Verwertung der Ergebnisse extern und intern.

Intern fließen die Ergebnisse direkt in die Lehre ein. Erfahrungen und Erkenntnisse aus dem Projekt wurden eingebunden in

- Vorlesung Energetische Nutzung von Biomasse
- Vorlesung Energiesysteme II
- Vorlesung Renewable Energy Technology
- Praktika für Studenten
- Semester-, Bachelor- und Masterarbeiten

Außerdem wird mit den Erkenntnissen aus dem Projekt die am Lehrstuhl vorhandene Kompetenz im Bereich der energetischen Biomassenutzung sowie der Flugstromvergasung weiter ausgebaut.

Ergebnisse der Arbeitspakete 1, 3 und 4 wurden in 2014 im Rahmen der Europäischen Biomassekonferenz in Hamburg präsentiert. Die dazugehörigen Papers sind in den Proceedings veröffentlicht. Die Veröffentlichungen sind in Kapitel 5 aufgeführt.

Weitere Veröffentlichungen für das AP 1 und 4 sind in Bearbeitung und werden voraussichtlich noch innerhalb der Projektlaufzeit veröffentlicht. Die wissenschaftlichen Ergebnisse des Projektes werden außerdem in drei laufenden Promotionen und einer Habilitation verwertet.

4.5.2 Wirtschaftliche Verwertung

Die Ansätze des Projektes haben entscheidende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik der energetischen Biomassenutzung. Im Bereich der Biomassevorbehandlung ist durch den Einsatz geeigneter Vorbehandlungstechniken (HTC, Torrefizierung) der Einsatz bisher wenig genutzter Biomassen (Grünschnitt, Landschaftspflegewald, Stroh, landwirtschaftliche Reststoffe) möglich. Zudem ist der entstehende Brennstoff leicht weiterzubearbeiten (Mahlen, Pelletieren). Durch Hochtemperaturverbrennung dieser vorbehandelten Biomassen können Emissionen gesenkt werden. Bei der Hochtemperaturvergasung entsteht ein weitgehend teerfreies Gas, eine aufwendige Produktgasaufbereitung wie bei den Wirbelschichtanlagen (Stand der Technik für Biomasse) entfällt damit. Aufgrund dieser Vorteile ist eine kommerzielle Weiterentwicklung und Nutzung nach Projektende denkbar. Konkrete Planungen können dazu im Moment noch nicht angestellt werden, da zunächst die Anlagen vollständig in Betrieb genommen werden müssen und alle Ergebnisse vorliegen müssen.

Grundsätzlich stellt die Zusammenarbeit mit Partnern der gewerblichen Wirtschaft eine gängige Praxis am LES dar. Darüber hinaus sind aus dem Institut direkt oder indirekt bisher mehrere Unternehmen hervorgegangen. In den Bereichen Verbrennung, Vergasung und Biomasseaufbereitung sind die Arbeiten am Lehrstuhl und seine Mitarbeiter sehr gut mit der Industrie vernetzt. Erkenntnisse und Produkte können so mit hoher Wahrscheinlichkeit außerhalb der Universität einer Nutzung zugeführt und weitere Projekte initiiert werden. In mehrfacher Weise konnten auch Unternehmensausgründungen erfolgreich durchgeführt werden. Ziel ist dabei, die erarbeiteten Grundlagen und wissenschaftlichen Erkenntnisse gemeinsam in marktfähige Produkte überzuführen.

4.5.3 Notwendigkeit der Förderphase 2

Im Rahmen des Projekts wurden die notwendigen Versuchsanlagen sowie die wissenschaftliche Grundlage durch erste Versuchsserien geschaffen. Für die weiterführenden wissenschaftlichen Untersuchungen und dem erfolgreichen Abschluss des gesamten Vorhabens ist die Förderphase 2 daher unerlässlich. In der Förderphase 2 sollen vor allem Untersuchungen zu den direkten Einflüssen der Biomassevorbehandlung auf die Hochtemperaturprozesse im Mittelpunkt stehen (Schadstoffminderung, Reaktivität,

Ascheschmelzverhalten). Diese Untersuchungen werden mit den nun vorhandenen Anlagen durchgeführt. Eine Erweiterung der Versuchsanlagen zur hydrothermalen Karbonisierung ist ebenfalls vorgesehen. Ohne Durchführung der Phase 2 können die Arbeiten nicht fortgeführt werden.

4.6 Erkenntnisse von Dritten

Im Bereich der Hochtemperaturvergasung ist dem ZE nur eine weitere vergleichbare Versuchsanlage bekannt, mit der Biomasse vergast wird. Diese steht am ETC in Pitea/Schweden (siehe 4.3.3). Mit dieser Anlage wurde auch schon torrefiziertes Holz vergast (Weiland F. et al., Fuel Processing Technology, 2014). Über das angesprochene BRISK TA Project herrscht Kontakt zu der dortigen Forschergruppe. Ergebnisse am neuen Vergaser am LES können mit den veröffentlichten Ergebnissen des ETC verglichen werden wesentliche Erkenntnisse, die einen Einfluss auf den Projektverlauf haben, sind nicht bekannt. Weitere Forschergruppen im Bereich der Hochtemperaturprozesse für Biomasse sind nicht bekannt. Dieser Eindruck hat sich auch auf der Europäischen Biomassekonferenz bestätigt, bei der wir mit der Flugstromvergasung von Biomasse der einzige Teilnehmer mit verfügbarer Versuchsanlage waren.

5. Veröffentlichungen

Ergebnisse der Arbeitspakete 1, 3 und 4 wurden in 2014 im Rahmen der Europäischen Biomassekonferenz in Hamburg präsentiert. Die dazugehörigen Papers wurden in den Proceedings veröffentlicht:

- Kremling, M.; Spliethoff, H.; Gaderer, M.: (2014) High Temperature Biomass Gasification in an Entrained Flow Reactor – Design and Engineering of a Test Facility, 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, conference proceedings published by ETA-Florence Renewables Energie, pages 558–561
- Stephan, A.; Ullmann, P.; Speth, K.; Gaderer, M.; Spliethoff, H.: (2014) Investigation of Corrosion, Aerosol- and Particle Formation in a Wood Fired Power Plant, 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, conference proceedings published by ETA-Florence Renewables Energie, pages 671–673
- Marro, R.; Friese, K.; Grzechnik, A.; Spliethoff, H., Gaderer, M.: (2014) Characterization of the Ash Melting Properties by Various Biomass Ashes, 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, conference proceedings published by ETA-Florence Renewables Energie, pages 705–710
- Ulbrich, M.; Schwarz, R.; Spliethoff, H., Gaderer, M.: (2014) Experimental Study on the Impact of ProcessParameters on Energy and Ash Yield of Bio Coal Produced with Hydrothermal Carbonization (HTC), 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, conference proceedings published by ETA-Florence Renewables Energie, pages 1291–1294
- S. Fendt; H. Spliethoff; M. Gaderer: From design to operation - demonstration of biogenic SNG-production, 22nd European Biomass Conference and Exhibition 2014, presentation
- Briesemeister, L.; Wittmann, T.; Gaderer, M.; Spliethoff, H.: (2014) Study of a decentralized entrained-flow gasification plant in combination with biomass from hydrothermal carbonization for CHP, 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, conference proceedings published by ETA-Florence Renewables Energie, pages 458–461
- Herrmann, S.; Gaderer, M.; Spliethoff, H.: (2014) Thermo-Economic and Experimental Investigation of Small to Medium-Scale Integrated Biomass Gasification Solid Oxide Fuel Cell Systems. 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, conference proceedings published by ETA-Florence Renewables Energie, pages 547–549

Weitere Veröffentlichungen für das AP 1 und 4 sind in Bearbeitung und werden noch innerhalb der Projektlaufzeit veröffentlicht.

Des Weiteren wurde bezogen auf AP 1 eine Präsentation im Rahmen eines Workshops für Gleichgewichtssimulationen veröffentlicht (<http://gtt.mch.rwth-aachen.de/gtt-web/gtt-annual-workshop-2013>).

6. Abkürzungen

AAS ... Atomabsorptionsspektrometer
ANOM ... Analysis of Means
ANOVA ... Analysis of Variances
ASM ... Ascheschmelzmikroskop
BRISK ... Biofuels Research Infrastructure for Sharing Knowledge (EU FP7)
CFD ... Computational Fluid Dynamics
DLR ... Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt
DSC ... Differential Scanning Calorimetry
DTU ... Danmarks Tekniske Universitet
ETBE ... Ethyltertiärbutylether
ETC ... Energy Technology Center Pitea
FT ... Fischer-Tropsch
FTIR ... Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
HAZOP ... Hazard and operability study
HTC ... Hydrothermale Karbonisierung
ICP-OES ... Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry oder
Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KIT ... Karlsruher Institut für Technologie
LES ... Lehrstuhl für Energiesysteme
LHV ... Lower Heating Value, Heizwert
MFC ... Mass Flow Controller
NO ... Stickoxid
ORC ... Organic Rankine Cycle
PEBG ... Pressurized Entrained flow Biomass Gasifier
RFA ... Röntgenfluoreszenzanalyse
RME ... Rapsmethylester
SNG ... Substitute Natural Gas
SPS ... Speicherprogrammierbare Steuerung
STA ... Sumultan Thermische Analyse

TA ... Transnational Access

TF ... Torrefaction

TS .. Trockensubstanz

wf ... wasserfrei

ZAE ... Zentrum für angewandte Energieforschung

XRD ... Röntgenbeugung, auch Röntgendiffraktion (englisch X-ray diffraction)

XRF ... Röntgenfluoreszenz-Messgeräte (englisch X-ray fluorescence spectroscopy)

λ ... Luftzahl

7. Literatur

- [1] Struschka, M. et al: Emissionsuntersuchungen auf dem Prüfstand an Kleinf Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, 2005
- [2] Nussbaumer, T.: Feinstaub-Minderungsmaßnahmen bei Festbrennstoff-Feuerungen, Hochschule für Technik und Architektur Luzern, 2007
- [3] Nussbaumer, T.: Editor, Aerosols from Biomass Combustion, International Energy Agency (IEA) BioenergyTask 32: Biomass Combustion and Cofiring, 2001
- [4] Brunner, T.: Aerosols and coarse fly ash in fixed bed biomass combustion, Dissertation, TU-Graz und TU-Eindhoven, 2006
- [5] Heinzel, T., Baum, J., Wohlfahrt, J., Spliethoff, H., Hein, K.R.G.: Experiments to Evaluate the Concept of Biomass Combustion in a Cyclone Slag Tap Furnace for Efficient Power Production; in: 10th European Bioenergy Conference, Würzburg, 8-11 June 1998
- [6] Stiglbrunner, R.: Emissionsfaktoren von Holzfeuerungen im praktischen Betrieb und am Prüfstand, 8. Symposium Festbrennstoffe aus Biomasse und umweltfreundlicher Energietechnik, Kloster Banz 25.-26. November, OTTI, ISBN 3-934681-02-6, 1999
- [7] Obernberger, I.; Brunner, T.; (2005). Fly ash and aerosol formation in biomass combustion processes, in Aerosols in Biomass Combustion, IEA Task 32, www.ieabcc.nl, ISBN 3-9501980-2-4, Graz
- [8] Burtscher; H.: Aerosols from Biomass Combustion: sampling, measurement and characterization of combustion aerosols for chemistry, morphology and size distribution, Fachhochschule Aargau, University of Applied Science, (o. J.) in: Nussbaumer T., (Hrsg.) Aerosols from Biomass Combustion, International Seminar by IEA Bioenergy Task 32 and Swiss Federal Office of Energy, Verenum, Zürich, ISBN: 3-908705-00-2, 2001
- [9] Ferge, T.: Untersuchungen zur on-line Analytik von Aerosolpartikeln aus anthropogenen Verbrennungsprozessen, Dissertation Wissenschaftszentrum Weihenstephan der Technischen Universität München, 2005
- [10] Launhardt, T.; Hartmann, H.: Verbrennungsversuche mit naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen in Kleinf Feuerungsanlagen, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Band Nr. 156, 2000
- [11] Struschka, M.; Hartmann, H. et al.: Ermittlung und Evaluierung der Feinstaubemissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen im Bereich Haushalt und Kleinverbraucher sowie Ableitung von geeigneten Maßnahmen zur Emissionsminderung, Umweltbundesamt, Forschungsbericht 299 44 140, UBA-FB 000477, Text 41/03, ISSN 0722-186X, Berlin, 2003

- [12] Launhardt, T. et al.: Dioxin- und PAK Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen, Bayerisches Staatsministerium für Landwirtschaft und Umweltfragen, Reihe 142, München, 1998
- [13] Launhardt, T.; Hartmann, H.: Emissionsmessungen an 21 bayerischen Zentralheizungsanlagen für Hackgut, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Gelbes Heft Band 65, 2000
- [14] Johansson, L-S.; Tullin, C.; Leckner, B.; Sjövall, P.: Particle emissions from biomass combustion in small combustors, Sweden, in Biomass & Bioenergy 25, 435-446, 2003
- [15] Obernberger, I.: Emissionen aus Biomassefeuerungen, Biomasse-Technik-Forum, Scheuch, Auroldmünster, Österreich, 2004
- [16] Hauck, H.: Health effects of ambient aerosols, Clean Air Commission Austria, in Aerosols in Biomass Combustion, IEA Task 32, www.ieabcc.nl, ISBN 3-9501980-2-4, Graz, 2005
- [17] Winiwarter, W.; Klimont, Z.: Co-ordinated international activities to abate European PM emissions, ARC system research Austria, in Aerosols in Biomass Combustion, IEA Task 32, www.ieabcc.nl, ISBN 3-9501980-2-4, Graz, 2005
- [18] Klippel, N.: Gesundheitswirkung von Feinstäuben aus Holzverbrennung und Dieselmotoren im Vergleich, Diplomarbeit im Masterstudium Medizinphysik, ETH Zürich, 2006
- [19] Clean biomass combustion in residential heating: particulate measurements, sampling and physicochemical and toxicological characterisation (BIOMASS-PM) ERA-NET Bioenergy, mid-term report, Jyväskylä, 2007
- [20] Nussbaumer, T.: Feinstaub-Minderungsmaßnahmen bei Festbrennstoff-Feuerungen, Veranstaltung zur 1. BimSchV Gewerbe-Akademie Freiburg, 2007
- [21] Salzmann, R.; Nussbaumer, T.: Zweistufige Verbrennung mit Reduktionskammer und Brennstoffstufung als Primärmaßnahmen zur Stickoxidminderung bei Holzfeuerungen; Institut für Energietechnik, ETH Zürich, 1995
- [22] Weissinger, A.: Vortrag Innovative Biomassefeuerungstechnologie, KWB; Mitteleuropäische Biomassekonferenz 2005, Graz, Österreich, 2005
- [23] Scharler, R. et al.: CFD-Simulation von Biomasse-Rostfeuerungen. Stand der Technik und aktuelle Entwicklungen, Bios- Bioenergiesysteme
- [24] Baumbach, G.; Kicherer, A.; Angerer, M.; Hein, K.R.G.: Emissionsminderung bei der Verbrennung von Biofeststoffen, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD, Universität Stuttgart, 1994
- [25] Gaderer, M.; Kunde, R.; Heigle, M.: Test und Anpassung eines Vorschubrostes für Pelletfeuerungen, ZAE Bayern, DBU (AZ 19351)

- [26] Nelles, F.: Technische Universität Berlin, ZAE Bayern, Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer Energien und ZAE Bayern, CFD-gestützte Untersuchung des Feinstaubverhaltens in einer Biomassefeuerung, Diplomarbeit, 2007
- [27] Gaderer, M.; Gallmetzer, G.; Spliethoff, H.: Biomass fired hot air gas turbine with fluidized bed combustion, Journal of Applied Thermal Engineering, Vol 30 Issue 13, ISSN 1359-4311, Seite 1594 –1600, Elsevier, 2010
- [28] Gallmetzer, G.; Gaderer, M.; Spliethoff, H.: Biomass fired hot air gas turbine with fluidized bed combustion. 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Hamburg, 2008
- [29] Hörzer, K.: Dissertation, CFD Analyse der Verbrennungsströmung einer zweistufigen holzstaubgefeuerten Gasturbinenbrennkammer, TU Wien, 2006
- [30] Wingelhofer, F.: Directly Wood Particle Fired Gas Turbine Plants: Concept, Experimental Results and Potential Applications for Combined Heat and Power Generation with Moderate Output. 15th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin, Germany, 2007
- [31] Wingelhofer, F.: Biomasseverstromung mittels direkt gefeuerter Gasturbine zur Nutzung regenerativer Energiequellen, Institut für Thermodynamik und Energiewandlung, Technische Universität Wien, 2007
- [32] Deutscher Energie Pelletverband, depv
- [33] Pro Pellets Austria, www.propellets.at
- [34] Pöyry Forest Industry Consulting, Wood Pellets-The Bioenergy Feedstock Solution? Global market, players and trade to 2015
- [35] Peksa-Blanchard, Malgorzata et al, IEA Bioenergy Task 40, Global Wood Pellets Markets and Industry: Policy Drivers, Market Status and Raw Material Potential, 2007
- [36] Tarcon, R., Canadian perspective on Biomass production and distribution, Wood Pellet Association Canada, IEA Cofiring Biomass with Coal, Workshop Drax Power, <http://www.iea-coal.org.uk/site/2010/conferences/conference-papers/cofiring-biomass-with-coal?>, 2011
- [37] Antonietti, M.: Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse: CO₂- Senke oder effektive Rohstoffquelle?, 2006
- [38] Bergius, F.: Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung. In: Die Naturwissenschaften 1, 1928
- [39] Bergius, F.: Chemical reactions under high pressure, 1932
- [40] Kleinschmidt, C. P.: Overview of international developments in torrefaction. IEA Bioenergy workshop Torrefaction, Graz Austria, 2011

- [41] Jensen, P. A.; Sander, B.; Dam-Johansen, K.: Removal of K and Cl by leaching of straw char, in Biomass and Bioenergy, Volume 20, Issue 6, Seite 447–457, Verlag Elsevier, ISSN 0961-9534, DOI: 10.1016/S0961-9534(01)00006-X, 2001
- [42] Bergman, P. C. A.: Torrefaction for biomass upgrading. In: 14th European Biomass Conference & Exhibition, Paris, France, 17-21 October 2005, 2005
- [43] Bergman, P. C. A.: Combined torrefaction and pelletisation: The TOP process, Energy research Centre of the Netherlands (ECN), 2005
- [44] Bergman, P.C.A.: Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations, Energy research Centre of the Netherlands (ECN), 2005
- [45] Wittmann, T.: Veredelung von Biomasse zu SunCoal im CarboREN-Verfahren, Refining of Biomass with the CarboREN Process, in Erdöl Erdgas Kohle 126. Jg. 2010, Heft 5, Urban-Verlag Hamburg u. Wien
- [46] Bundesverband hydrothermale Karbonisierung, <http://www.bv-htc.de>
- [47] Bergman, P.C.A.: Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass, Energy research Centre of the Netherlands (ECN), 2005

8. Anhang

A1

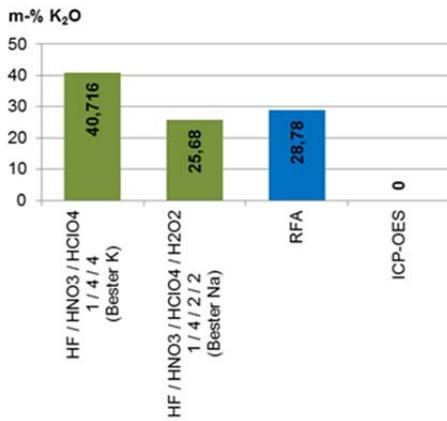


Abb. 67: Vergleich von K bei Alge

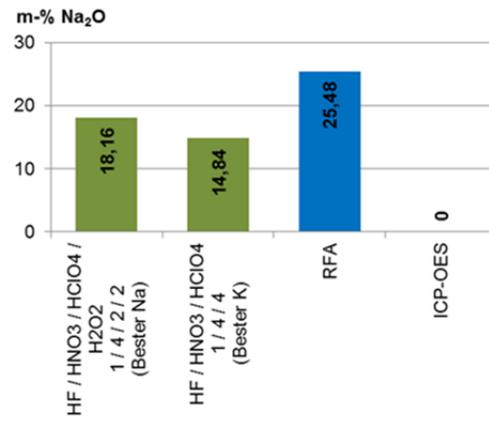


Abb. 68: Vergleich von Na bei Alge

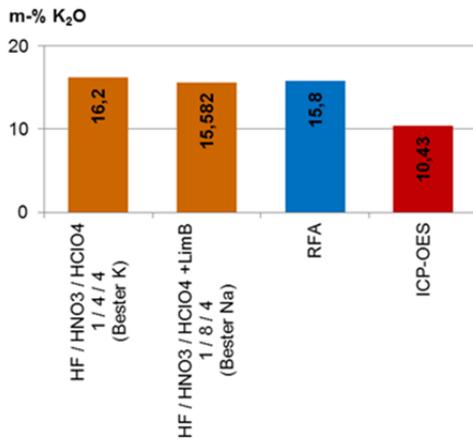


Abb. 69: Vergleich von K bei torrefizierter Birke

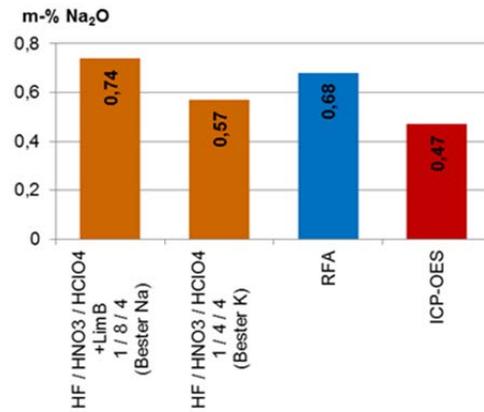


Abb. 70: Vergleich von Na bei torrefizierter Birke

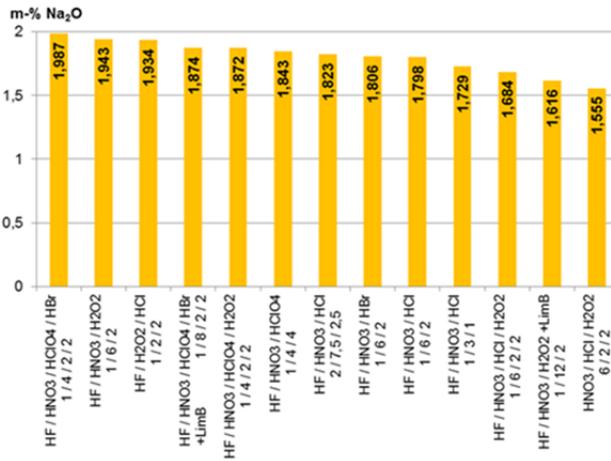


Abb. 71: Na - Messungen bei Stroh (AAS)

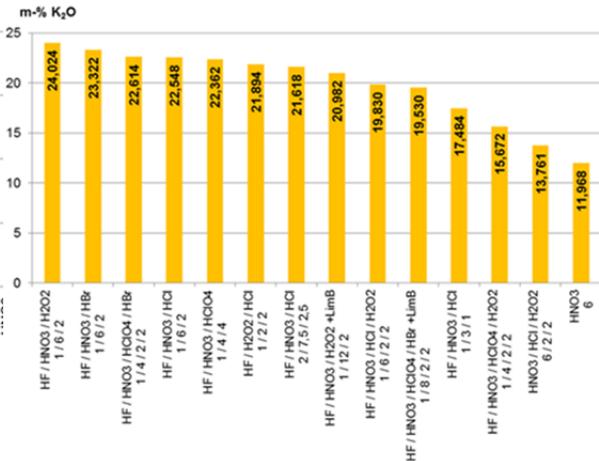


Abb. 72: K - Messungen bei Stroh (AAS)

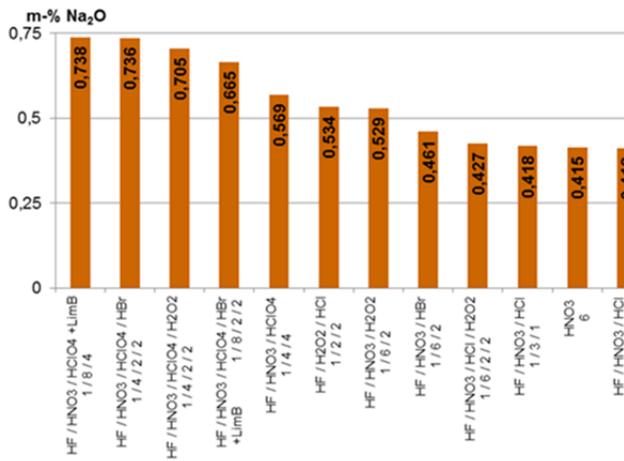


Abb. 73: Na - Messungen bei torrefizierter Birke (AAS)

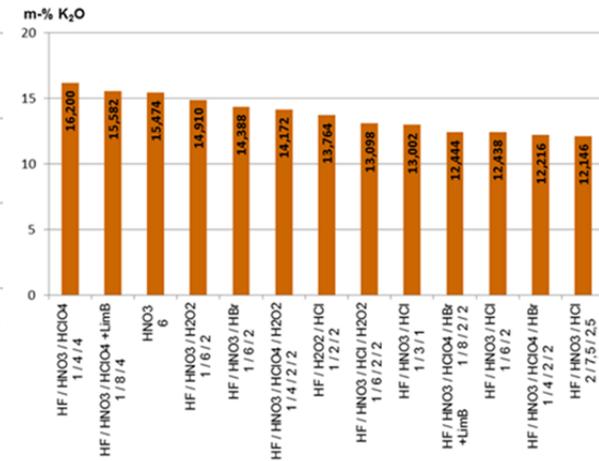


Abb. 74: K - Messungen bei torrefizierter Birke (AAS)

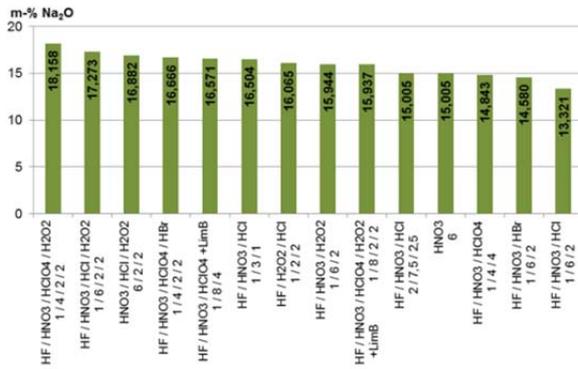


Abb. 75: Na - Messungen bei Alge (AAS)

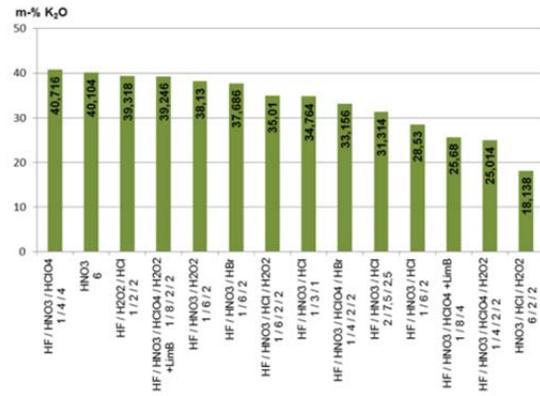


Abb. 76: K - Messungen bei Alge (AAS)

A2

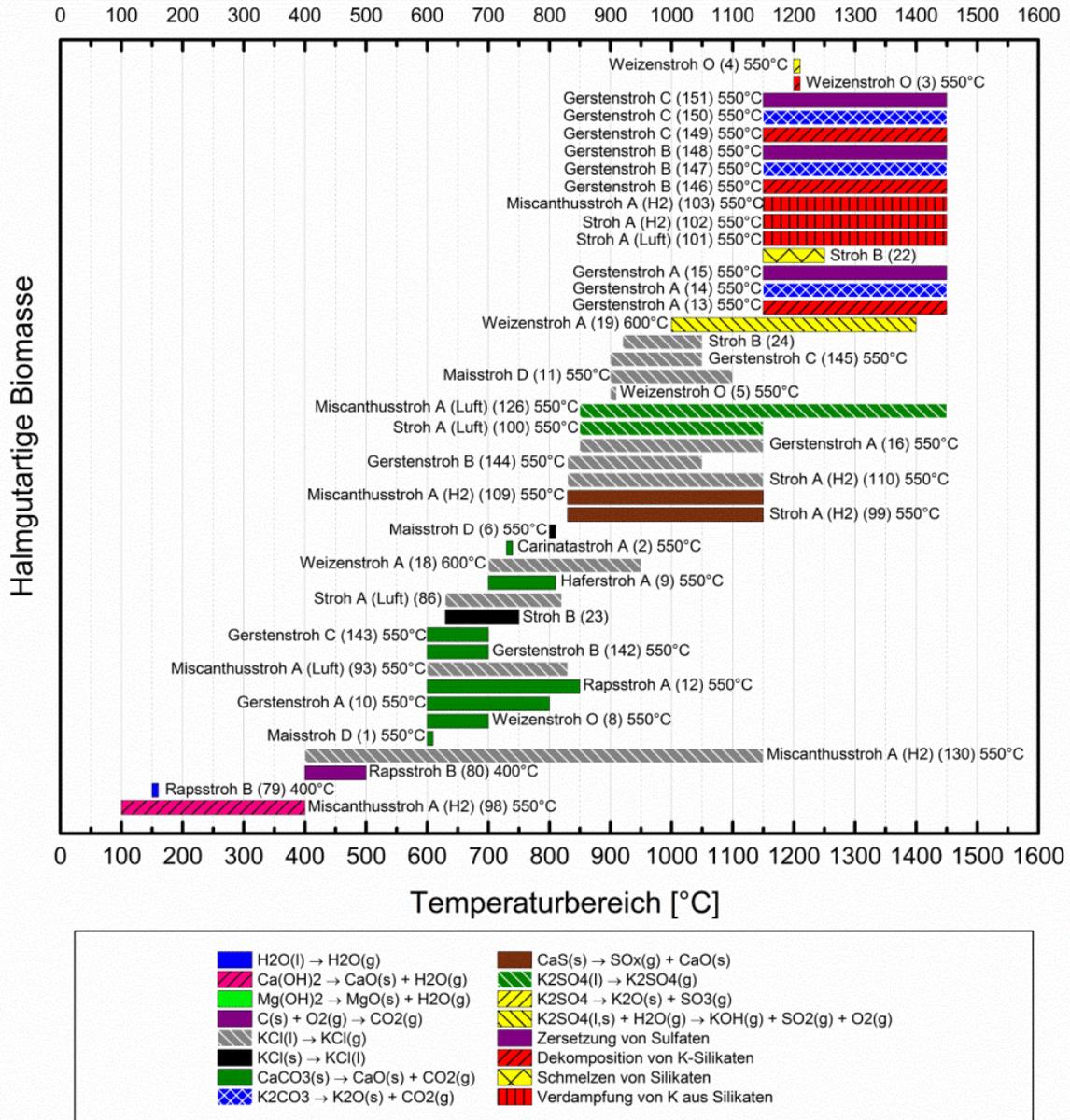


Abb. 77: Umfassende Literaturrecherche zu Reaktionen aufgenommen mittels STA bezogen auf halmgutartige Biomassen

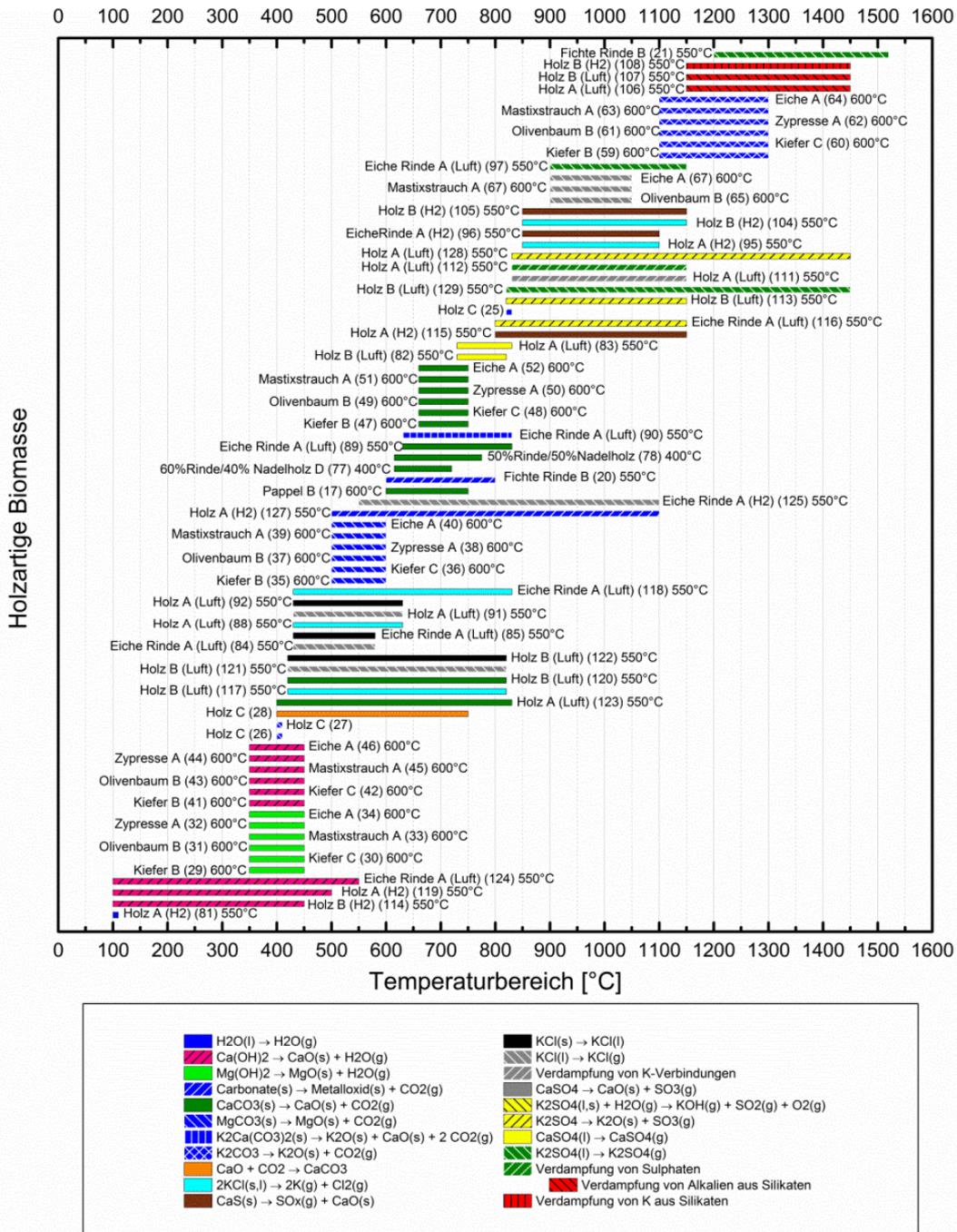


Abb. 78: Umfassende Literaturrecherche zu Reaktionen aufgenommen mittels STA bezogen auf holzartige Biomassen

A3

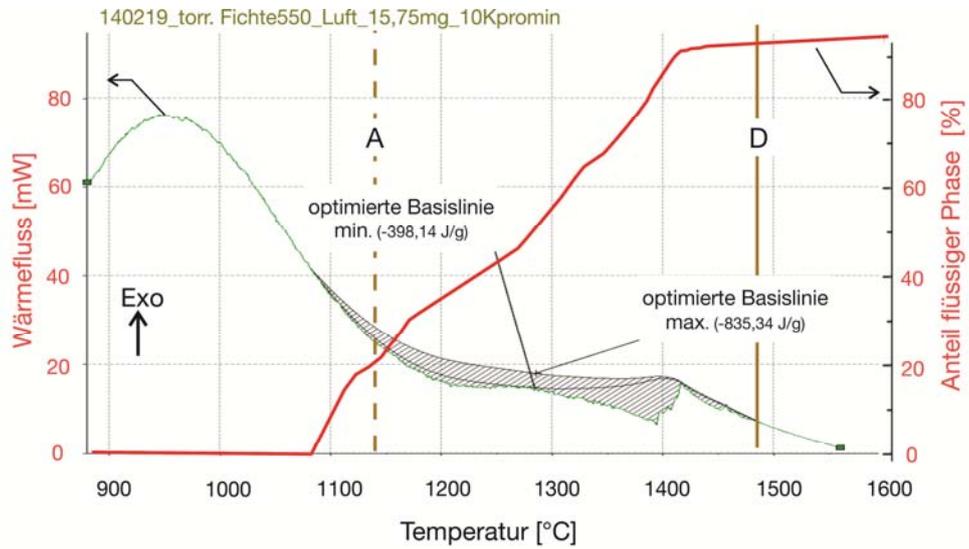


Abb. 79: Torrefizierte Fichte; mit FactSage optimierte Basislinien der DSC-Kurve

A4

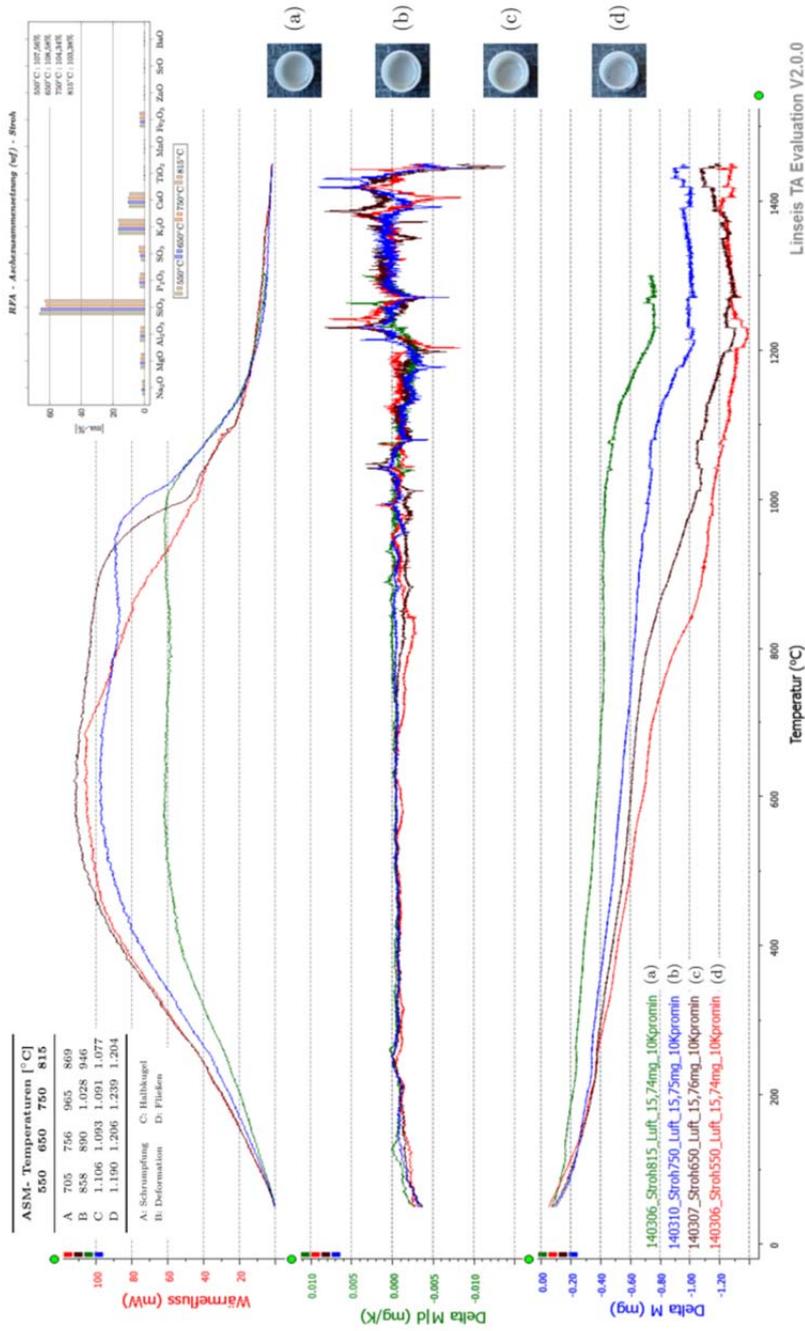


Abb. 80: Einfluss verschiedener Veraschungstemperaturen auf die Messkurve der Simultan TG-DSC für Strohasche (10 K/min)

A5

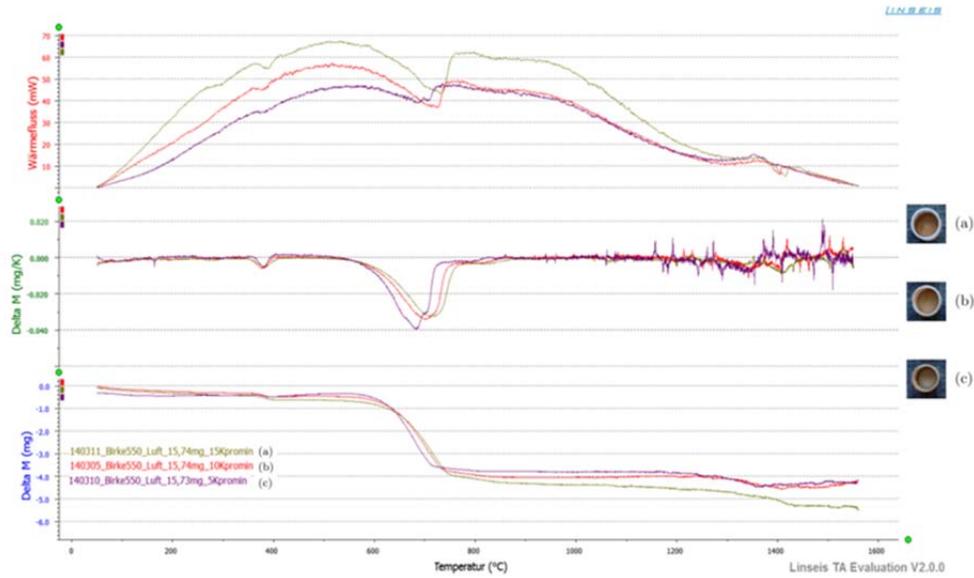


Abb. 81: Einfluss verschiedener Aufheizraten auf die Messkurve der Simultan TG-DSC für torrefizierte Birkenasche (550 °C Veraschung)

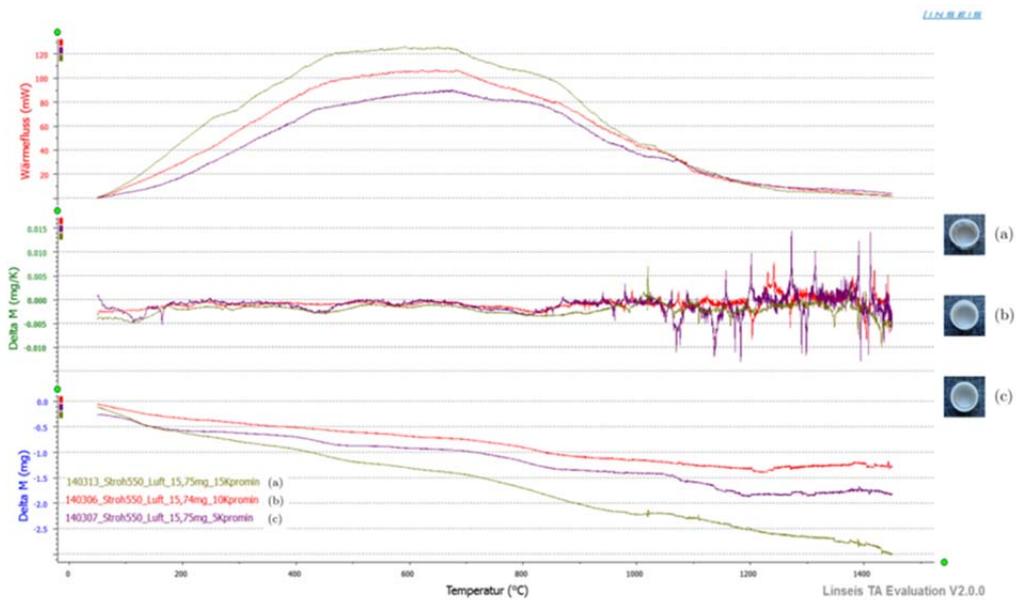


Abb. 82: Einfluss verschiedener Aufheizraten auf die Messkurve der Simultan TG-DSC für Strohasche (550 °C Veraschung)

A6

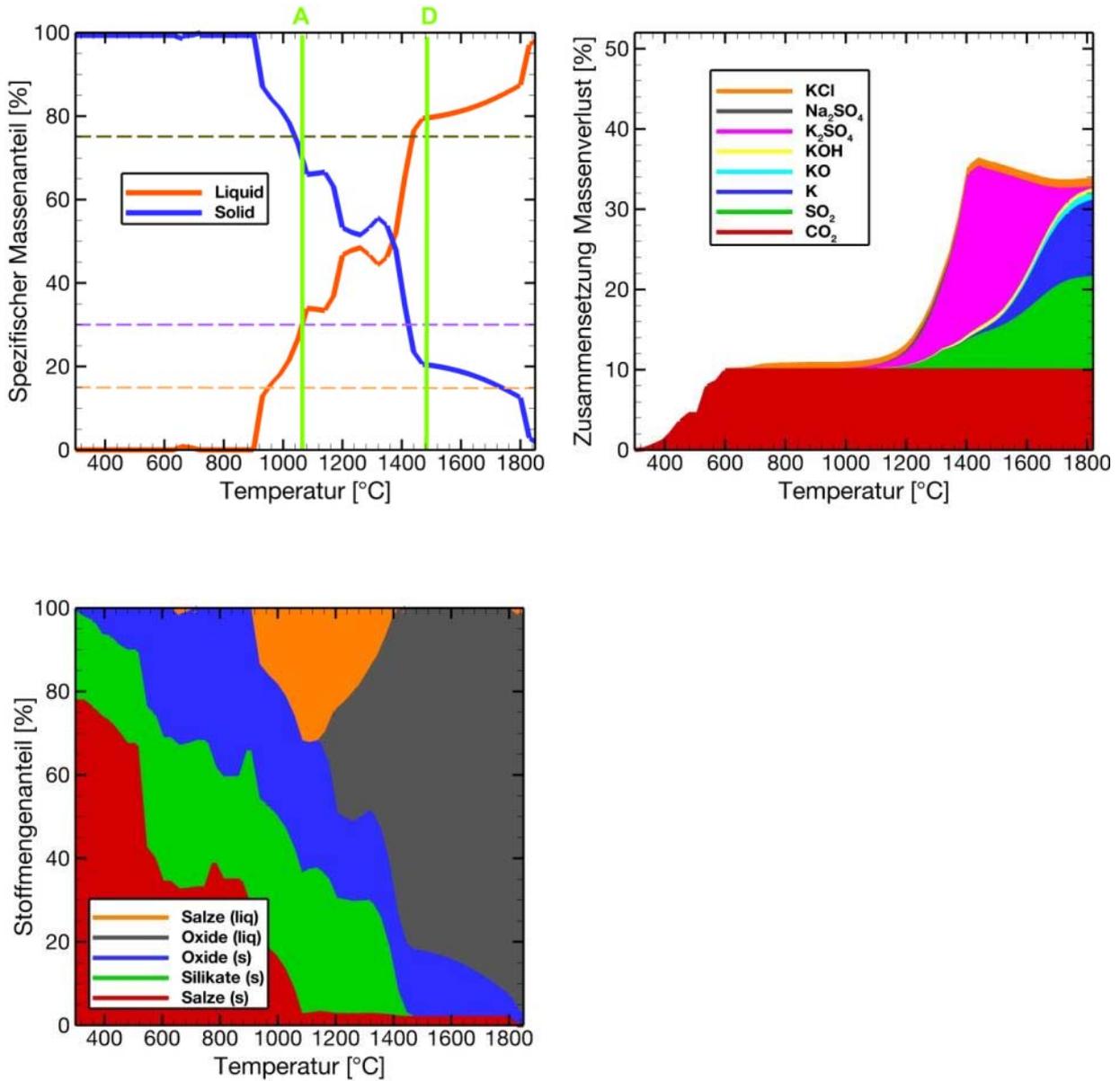


Abb. 83: links oben: Fest,- Flüssigphase berechnet mittels FactSage (A=Schrumpfungstemperatur, D=Fließtemperatur); rechts oben: berechnete Gasphase während der Verbrennung; unten: berechnete mineralische Phasenzusammensetzung während Verbrennung

A7

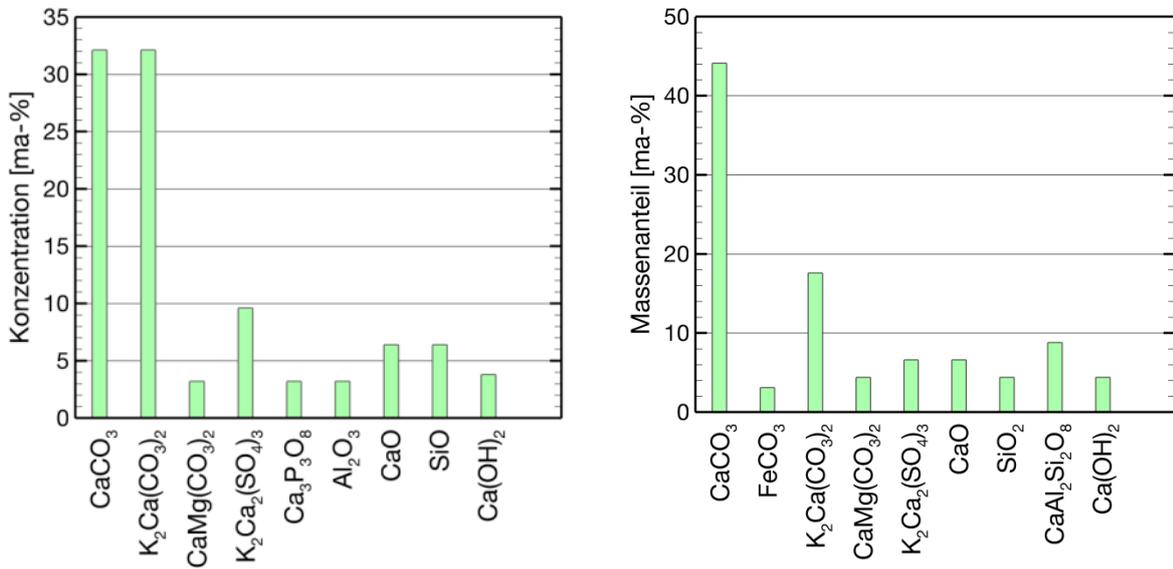


Abb. 84: Kristalline Zusammensetzung der Asche von torrefizierte Fichte (l) und Birke (r) (550 °C)

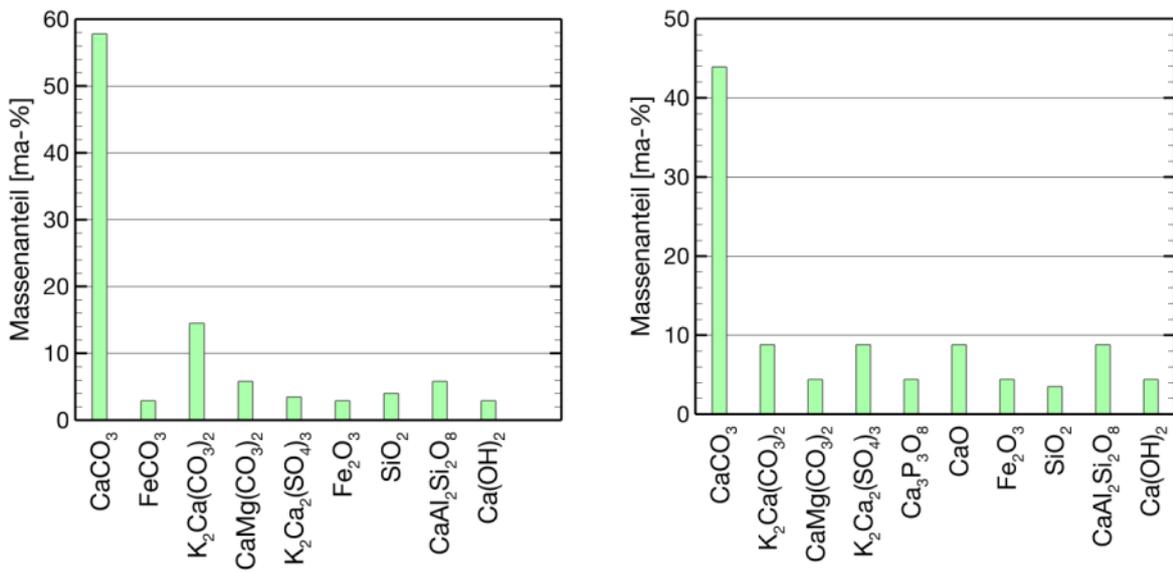


Abb. 85: Kristalline Zusammensetzung der Asche von torrefizierte Pappel (l) und Erle (r) (550 °C)

A8

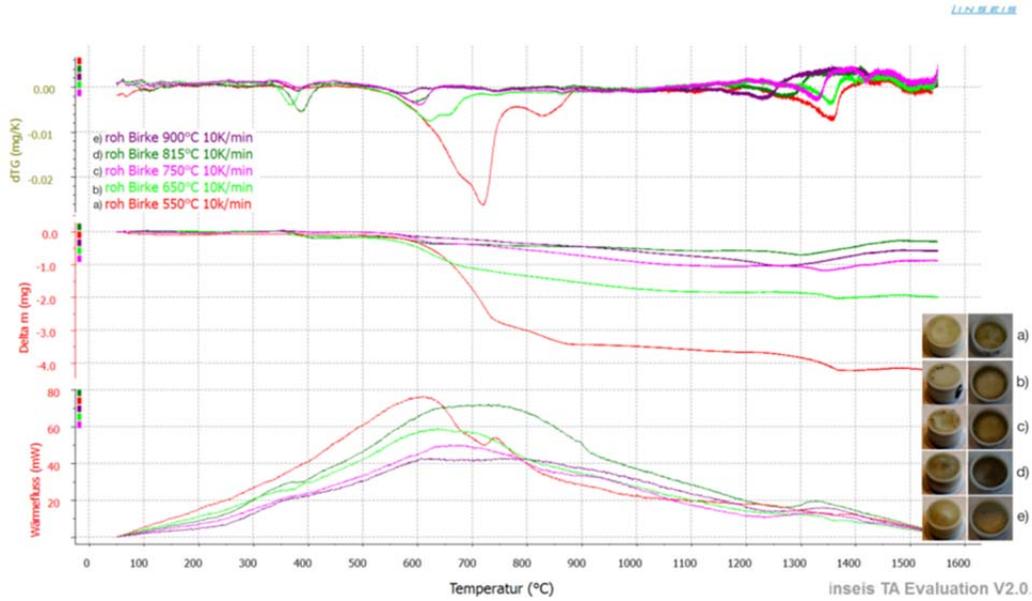


Abb. 86: Einfluss verschiedener Veraschungstemperaturen auf die Messkurve der Simultan TG-DSC für unbehandelte Birke (10 K/min)

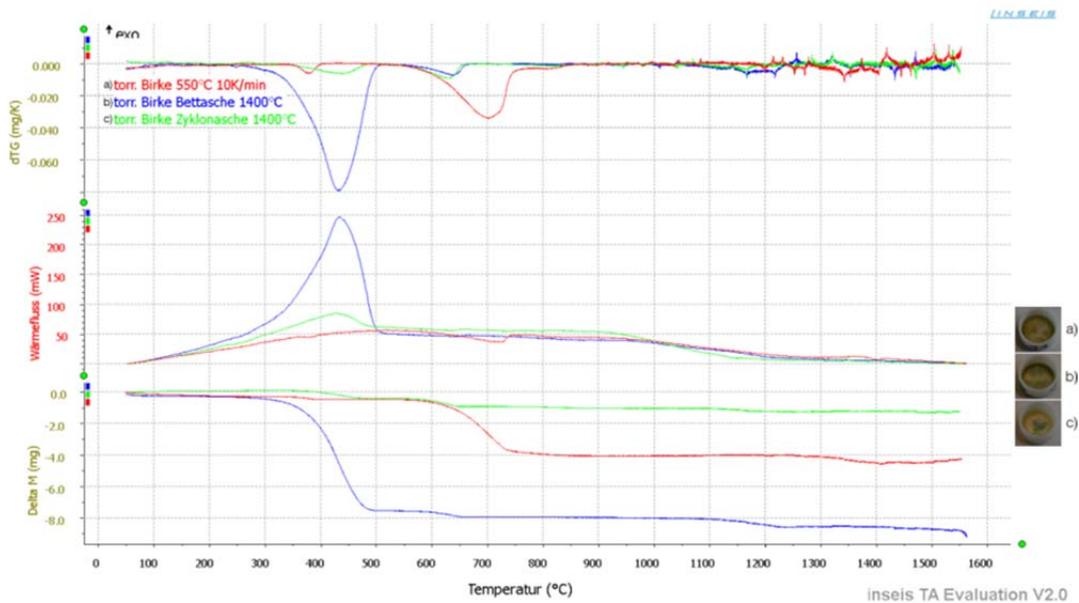


Abb. 87: Vergleich von Reaktor- mit Laborasche torrefizierter Birke

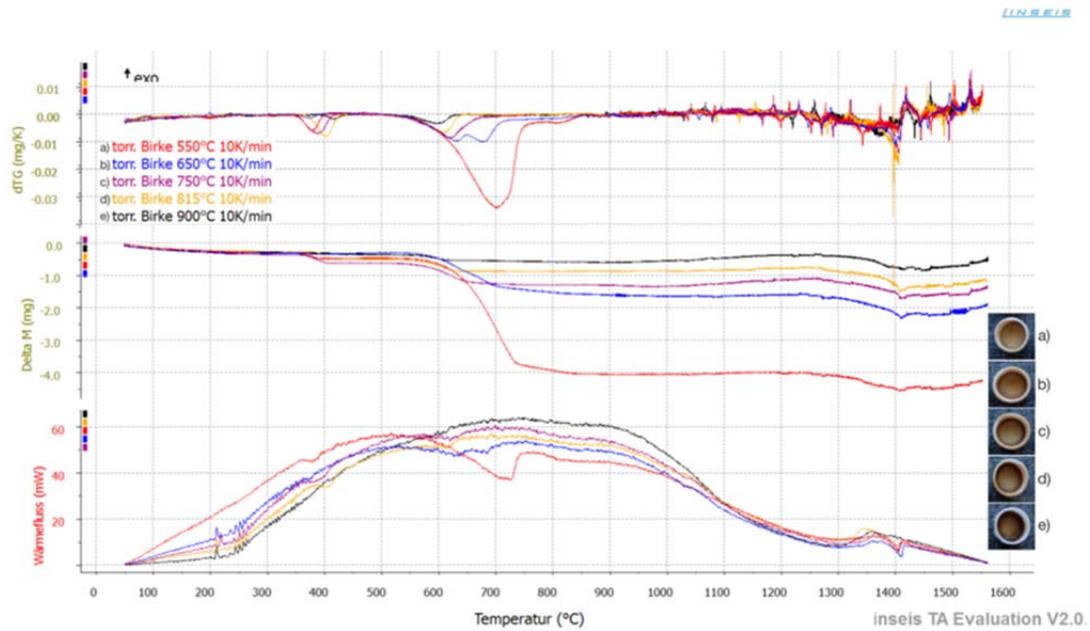


Abb. 88: Einfluss verschiedener Veraschungstemperaturen auf die Messkurve der Simultan TG-DSC für torrefizierter Birke (10 K/min)