



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

**Department für Metallurgie
Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik**

Untersuchung und Entwicklung von alternativen biogenen Brennstoffen aus pflanzlichen landwirtschaftlichen Reststoffen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades „Doktor der Montanwissenschaften“ (Dr. mont.)
an der Montanuniversität Leoben

vorgelegt von Dipl.-Ing. Martina Poppenwimmer
Leoben, Juni 2011

Erstbegutachter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch
Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik
Montanuniversität Leoben

Zweitbegutachter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst,
andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt
und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Juni 2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojekts in Zusammenarbeit mit der Firma Josef Meyer GmbH am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik.

Ich möchte mich bei Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch bedanken, der mir ermöglicht hat, diese Arbeit durchzuführen und mich dabei betreute.

Weiters gilt mein Dank Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Zweitbegutachtung dieser Arbeit.

Für die nette Zusammenarbeit und die Ermöglichung der Präsentation meiner Arbeit in Chile möchte ich mich sehr herzlich bei Dr. Rodrigo Navia bedanken.

Herzlich bedanke ich mich ebenso bei meinen Arbeitskollegen/Innen für ein sehr nettes kollegiales Arbeitsumfeld und ihre Unterstützung, besonders bei Andreas Hammer für die gute Zusammenarbeit. Ebenso bedanke ich mich bei Arnold Kozel für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau und Umbau der Anlage.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner Bürokollegin und Freundin Stephanie Egger, die mir immer wieder behilflich war und ebenso wie meine anderen Kollegen/Innen dazu beiträgt, dass mir die Zeit in Leoben in schöner Erinnerung bleibt.

Ein großer Dank gilt auch meinen Freunden und meiner Familie, die an mich geglaubt haben und mich vor allem in der Endphase der Arbeit sehr unterstützt haben.

Kurzfassung

Der Einsatz alternativer Biomasse aus der Landwirtschaft ist für die zukünftige Energiegewinnung ein wichtiges Thema. Aufgrund der CO₂- Problematik und der steigenden Preise für fossile Brennstoffe ist es notwendig, Alternativen zu Holz zu finden.

Die thermische Umsetzung von alternativer Biomasse bringt jedoch vor allem in Kleinf Feuerungen Probleme mit sich. Eine der Hauptschwierigkeiten dabei ist der niedrige Ascheerweichungspunkt mit Temperaturen meist unter 1000°C. Zusätzlich haben diese Brennstoffe einen hohen Asche- und Stickstoffgehalt sowie eine niedrige Abriebfestigkeit in gepresster Form.

Für die Lösung der Probleme und einen möglichen Einsatz dieser Biomasse zur Verbrennung wurden die Brennstoffeigenschaften analysiert und versucht, mit Hilfe von Zusatzstoffen Verbesserungen zu erzielen. Um ein Schmelzen der Asche während der Umsetzung im Ofen zu vermeiden, ist es außerdem notwendig, eine ideale Verbrennung ohne Temperaturspitzen zu erreichen. Dafür ist eine genaue Untersuchung der thermischen Umsetzung wesentlich, die in die Teilschritte Trocknung, Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung unterteilt werden kann. Bei Biomasse ist vor allem die Phase der Pyrolyse relevant, da in diesem Schritt bis zu 85 % des Feststoffes umgesetzt werden. Für die Untersuchungen des Pyrolyseverhaltens wurde eine Thermogravimetrische Apparatur mit anschließendem Strömungskalorimeter adaptiert und eingesetzt. Mit dieser Anlage ist es möglich die Massenabnahme des Brennstoffpartikels und die dabei freiwerdende Wärme in Abhängigkeit der Pyrolysedauer zu ermitteln. Weiters kann damit der stöchiometrische Sauerstoffbedarf für die Verbrennung der Pyrolysegase festgestellt werden. Die Kenntnis dieser Parameter ist notwendig, um eine ideale Umsetzung in einer Feuerung zu gewährleisten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, mit Hilfe von Zusatzstoffen die Erweichungstemperatur der Asche positiv zu beeinflussen. Die Zugabe von inerten Zusätzen wie beispielsweise Hochofenschlacke wirkt sich jedoch negativ auf den Aschegehalt sowie die Abriebfestigkeit bei beispielsweise Pellets aus. Somit ist die Beigabe einer größeren Menge an Zusatzstoffen nicht zielführend.

Weitere positive Effekte bei den Versuchen mit Zusatzstoffen können bezüglich der Pyrolyse festgestellt werden. Beide eingesetzten Stoffe, Hochofenschlacke und Melasse, zeigen eine Steigerung der sekundären Pyrolysereaktionen, wobei Teer in kürzere, nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe gespalten wird. Teere sind meist nicht erwünscht, da sie bei niedrigeren Temperaturen kondensieren und dadurch Leitungen verunreinigen und in weiterer Folge verstopfen können.

Abstract

In future the usage of alternative biomass for energy generation becomes more and more important. Due to the CO₂ problems and the raising prices for fossil fuels it is necessary to search for alternatives to wood.

However the thermal conversion of biomass like agricultural residues in small furnace installations involves various problems. The most important reason is the low melting point of ash with temperatures mostly under 1000°C. Accordingly these fuels have got a high content of ash and nitrogen as well as a low abrasion resistance in compressed form.

For solving these problems and using the biomass in a combustion system their fuel properties and the influence of additives to them were analysed. For preventing ash agglomeration it is essential to provide ideal combustion conditions and to avoid temperature peaks. Therefore it is necessary to get more detailed information of the thermal conversion, which can be split up in the process of drying, pyrolysis, gasification and combustion. In case of biomass the sub-step of pyrolysis is of special interest, since up to 85 % of the solid may be converted. For the investigations of pyrolysis behaviour a pilot plant, which combines a thermo gravimetric scale and a differential scanning calorimeter, was adapted and applied. With this plant the fuel massloss and the heat of reaction of the volatiles dependent on pyrolysis time can be evaluated. Additionally the oxygen demand of the combustion of pyrolysis gas can be found out. With the knowledge of these parameters it is possible to ensure an ideal combustion in a furnace installation.

The results of the tests showed a positive influence of additives to the ash melting behaviour. Unfortunately also negative effects to the ash content and the abrasion resistance of pellets could be recognised in case of the addition of inert additives like blast furnace slag. Hence it is necessary to add only a smidgen of inert substances.

Concerning the pyrolysis further positive effects could be found out during the investigations with additives. Both applied substances, blast furnace slag and molasses, showed an increasing of secondary crack reactions, in which tars are split into shorter non condensable hydrocarbons. Mostly tars are undesirable, because they condense at low temperatures and following they pollute and clog up lines.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 4 |
| 1.1 | Motivation zur Brennstoffuntersuchung von alternativer Biomasse | 4 |
| 1.2 | Aufgabenstellung | 6 |
| 2 | Literaturübersicht und Stand der Technik | 8 |
| 2.1 | Vorkommen und Verfügbarkeit alternativer Biomasse in Europa | 8 |
| 2.2 | Eigenschaften der verfügbaren Biomasse | 14 |
| 2.2.1 | Weizen und Weizenstroh | 16 |
| 2.2.2 | Miscanthus | 18 |
| 2.3 | Möglichkeiten zur Bereitstellung der Biomasse für die thermische Umsetzung | 19 |
| 2.3.1 | Häckselgut | 20 |
| 2.3.2 | Pellets | 20 |
| 2.4 | Thermische Umsetzung von Biomasse | 22 |
| 2.4.1 | Vorgänge bei der thermischen Umsetzung | 22 |
| 2.4.2 | Verfahren zur thermischen Umsetzung | 24 |
| 2.4.2.1 | Verbrennung | 24 |
| 2.4.2.2 | Vergasung | 25 |
| 2.4.2.3 | Pyrolyseverfahren | 26 |
| 2.5 | Ascheschmelzverhalten | 30 |
| 2.5.1 | Schmelzverhalten von Biomasseaschen | 30 |
| 2.5.2 | Zusätze zur Erhöhung des Schmelzpunkts | 33 |
| 2.5.2.1 | Hochofenschlacke | 33 |
| 2.5.2.2 | Melasse | 34 |
| 2.5.2.3 | Kalkmehl | 35 |
| 2.6 | Thermischer Einsatz von Biomasse - Stand der Technik | 36 |
| 2.6.1 | Zigarrenabbrandfeuerung | 37 |
| 2.6.2 | Rostfeuerung | 38 |
| 2.6.3 | Wirbelschichtfeuerung | 40 |
| 3 | Untersuchungen zur Brennstoffcharakterisierung | 42 |
| 3.1 | Brennstoff Kurzanalyse | 42 |
| 3.1.1 | Bestimmung des Aschegehalts | 42 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.1.2 | Bestimmung des Wassergehalts | 43 |
| 3.1.3 | Bestimmung der Flüchtigen | 43 |
| 3.1.4 | Gehalt an gebundenem Kohlenstoff C_{fix} | 44 |
| 3.2 | Elementaranalyse | 44 |
| 3.2.1 | Bestimmung des Kohlenwasserstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts | 44 |
| 3.2.2 | Schwefel- und Chlorgehaltbestimmung | 44 |
| 3.2.3 | Elementaranalyse der Brennstoffasche | 45 |
| 3.3 | Brennwert- und Heizwertbestimmung | 45 |
| 3.4 | Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens | 45 |
| 3.5 | Untersuchung des Entgasungsverhaltens | 47 |
| 3.5.1 | Thermogravimetrische Apparatur mit mobilem Strömungskalorimeter | 48 |
| 3.5.2 | Teerfalle | 49 |
| 4 | Experimentelle und theoretische Ergebnisse | 50 |
| 4.1 | Brennstoffkurzanalyse | 50 |
| 4.2 | Elementaranalyse | 52 |
| 4.2.1 | C, H, N, O, S und Cl | 52 |
| 4.2.2 | Ascheanalyse | 53 |
| 4.3 | Heizwertuntersuchungen | 54 |
| 4.4 | Ascheschmelzverhalten | 57 |
| 4.4.1 | Experimentelle Untersuchungen mit dem Erhitzungsmikroskop | 57 |
| 4.4.2 | Vergleich mit den Ergebnissen der Phasendiagramme | 65 |
| 4.4.3 | Interpretation des Ascheschmelzverhaltens | 70 |
| 4.5 | Untersuchungen zum Entgasungsverhalten | 71 |
| 4.5.1 | Kalibrierung und Auswertung | 72 |
| 4.5.2 | Ergebnisse und Interpretation der Pyrolyseuntersuchungen verschiedener Biomassen | 76 |
| 4.5.2.1 | Vergleich von Hammermühle und Schneidemühle Weizenstrohpellets | 76 |
| 4.5.2.2 | Auswirkungen der Pyrolysetemperatur | 83 |
| 4.5.2.3 | Miscanthus-/ Elefantengraspellets | 86 |
| 4.5.2.4 | Selbst hergestellte Weizenstrohpellets im Vergleich zu Weizenschalen und losem Weizenstroh | 88 |
| 4.5.2.5 | Auswirkung von Zusatzstoffen auf das Entgasungsverhalten von Weizenstrohpellets | 92 |
| 4.5.3 | Untersuchungen des Pyrolysekoks | 98 |
| 4.6 | Untersuchungen zum Ausbrandverhalten | 101 |
| 5 | Schlussfolgerung und Ausblick | 104 |
| A | Anhang - Ergebnisprotokolle des Ascheschmelzverhaltens | 107 |

| | | |
|----------|--|------------|
| B | Anhang - TGA-DSC Versuche | 114 |
| B.1 | Parametereinstellungen | 114 |
| B.2 | Einwaagen und Abweichungen | 115 |
| C | Anhang - Auswertungsprogramm der Kalibrierung | 119 |
| C.1 | Einlesen der Kalibrationsdaten | 119 |
| C.2 | Funktion loadDataSets.m | 121 |
| C.3 | Auswertung der Kalibrationsdaten | 123 |
| C.4 | Fitten des Signalübertragungsverhaltens | 129 |
| | Literaturverzeichnis | 131 |

Nomenklatur

Chemische Formelzeichen

| | |
|-----------|---------------------|
| Al_2O_3 | Aluminiumoxid |
| C | Kohlenstoff |
| C_2H_4 | Ethen |
| C_2H_6 | Ethan |
| Ca | Calcium |
| $CaCO_3$ | Calciumcarbonat |
| CaO | Calciumoxid |
| CH_3OH | Methanol |
| CH_4 | Methan |
| Cl | Chlor |
| CO | Kohlenmonoxid |
| CO_2 | Kohlendioxid |
| Fe | Eisen |
| Fe_2O_3 | Eisenoxid |
| H_2 | Wasserstoff |
| H_2O | Wasser |
| HCl | Salzsäure |
| K | Kalium |
| K_2O | Kaliumoxid |
| Mg | Magnesium |
| $MgCO_3$ | Magnesiumcarbonat |
| MgO | Magnesiumoxid |
| Mn | Mangan |
| N | Stickstoff |
| N_2O | Distickstoffmonoxid |
| Na | Natrium |
| Na_2O | Natriumoxid |

| | |
|----------|----------------|
| NO | Stickoxid |
| NO_x | Stickoxid |
| O_2 | Sauerstoff |
| P | Phosphor |
| P_2O_5 | Phosphoroxid |
| S | Schwefel |
| Si | Silicium |
| SiO_2 | Siliciumoxid |
| SO_2 | Schwefeldioxid |
| TiO_2 | Titanoxid |
| ZnO | Zinkoxid |

Indizes

| | |
|--------------|---------------------------|
| <i>Ana.</i> | Analyse |
| <i>aus</i> | ausströmend |
| <i>ein</i> | einströmend |
| <i>ges</i> | gesamt |
| <i>NLK</i> | Nichtlinearitätskorrektur |
| <i>Pr</i> | Probe |
| <i>R</i> | reduziert |
| <i>stöch</i> | stöchiometrisch |
| <i>t</i> | Zeit |
| <i>theor</i> | theoretisch |
| <i>TM</i> | Trockenmasse |
| <i>tr</i> | trocken |
| <i>W</i> | feucht |
| <i>wf</i> | wasserfrei |
| <i>zu</i> | zugeführt |

Symbole und Abkürzungen

| | |
|-------------|---------------------------------------|
| \dot{n}_i | Molenstrom [mol/s] |
| \dot{Q}_i | Reaktionswärmestrom [W] |
| \dot{V}_i | Volumenstrom [m^3/h] |
| A | Erweichungstemperatur [$^{\circ}C$] |
| a | Aschegehalt [%] |

| | |
|--------------------------|---|
| <i>B</i> | Sphärischetemperatur [°C] |
| <i>brenn.</i> | brennbar |
| <i>C</i> | Halbkugeltemperatur [°C] |
| <i>C_K</i> | Wärmekapazität Kalorimeter [<i>J/K</i>] |
| <i>D</i> | Fließtemperatur [°C] |
| <i>d</i> | Durchmesser [<i>mm</i>] |
| <i>DT</i> | Erweichungstemperatur [°C] |
| <i>EU</i> | Europäische Union |
| <i>FB</i> | Wirbelschicht (fluidised bed) |
| <i>FID</i> | Flammenionisationsdetektor |
| <i>FT</i> | Fließtemperatur [°C] |
| <i>H</i> | Wasserstoffgehalt [%] |
| <i>H_o</i> | Brennwert [<i>J/g</i>] |
| <i>H_u</i> | Heizwert [<i>J/g</i>] |
| <i>HM</i> | Hammermühle |
| <i>HOS</i> | Hochofenschlacke |
| <i>l</i> | Länge [<i>mm</i>] |
| <i>m</i> | Masse [<i>g</i>] |
| <i>max</i> | maximal |
| <i>Mio.</i> | Millionen |
| <i>MW</i> | Mittelwert |
| <i>organ.</i> | organisch |
| <i>Q_Z</i> | Fremdenergie [<i>J</i>] |
| <i>S</i> | Schrumpfungstemperatur [°C] |
| <i>SM</i> | Schneidemühle |
| <i>T</i> | Temperatur [°C] |
| <i>t</i> | Zeit [<i>s</i>] |
| <i>T_E</i> | eutektische Temperatur [°C] |
| <i>T_S</i> | Schmelzpunkt [°C] |
| <i>TM</i> | Trockenmasse |
| <i>u</i> | Feuchte [%] |
| <i>w</i> | Wassergehalt [%] |
| <i>w(F_{an})</i> | Anteil an Flüchtigen [%] |
| <i>waf</i> | wasser- und aschefrei |
| <i>WS</i> | Weizenstroh |
| <i>WSchalen</i> | Weizenschalen |

1 Einleitung

1.1 Motivation zur Brennstoffuntersuchung von alternativer Biomasse

Seit einigen Jahren wird die Forschung für alternative Energie intensiv vorangetrieben, um fossile Energieträger wie Erdöl und Erdgas zu substituieren. Einerseits werden fossile Reserven immer weniger und andererseits steigt deren Preis stetig an. Eine Möglichkeit diese im Bereich der Kleinfeuerungen wie Haushaltsfeuerungen zu ersetzen, ist Holz. Holzfeuerungen entsprechen dem derzeitigen Stand der Technik, wobei Holz entweder in Form von Scheitholz, Hackschnitzel oder Pellets verbrannt wird. Nicht nur aufgrund der schwankenden Pelletspreise in den letzten Jahren (siehe Abbildung 1.1) ist es jedoch von Vorteil, die Abhängigkeit von der Holzindustrie zu minimieren.

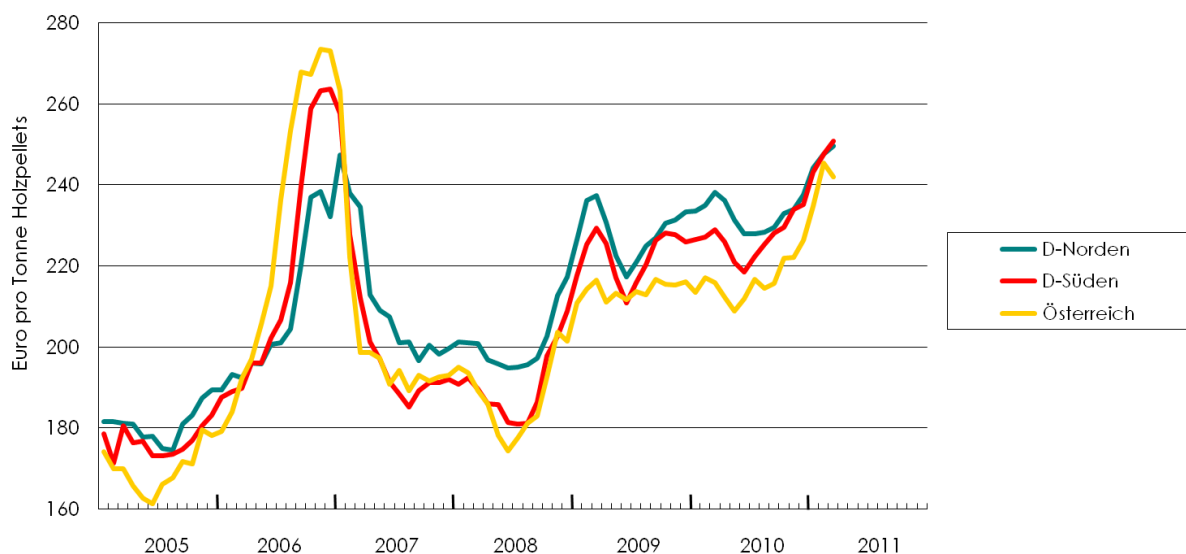


Abbildung 1.1: Preisentwicklung von Holzpellets im Norden und Süden Deutschlands sowie in Österreich [1]

Eine Möglichkeit Holz zu ersetzen, stellt der Einsatz von alternativer Biomasse, wie landwirtschaftliche Reststoffe oder auch Energiepflanzen, dar.

Neben der gewünschten Unabhängigkeit von fossilen Brennstofflieferanten ist auch das Erreichen der CO₂- Reduktionsziele nach Toronto und Kyoto von Bedeutung. Biomassebrennstoffe gelten

als quasi CO₂ neutral und verringern daher die Treibhausgasemissionen. Zusätzlich wurde im Jahr 2008 im europäischen Parlament eine Richtlinie zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen beschlossen. Demnach soll der Anteil an erneuerbarer Energie am europäischen Energieverbrauch im Durchschnitt auf 20 % gesteigert werden. Für Österreich gilt eine Steigerung von 23,3 % (2005) auf 34 % bis 2020. Vertreter der österreichischen Energiewirtschaft rechnen damit, dass Österreich im Jahr 2020 ein Potenzial an erneuerbaren Energien von 497 PJ erreichen kann. Im Jahr 2009 betrug der Bruttoinlandsverbrauch an erneuerbaren Energieträgern 396 PJ. Dabei nimmt Bioenergie mit etwa 51 % (203 PJ), wie in Abbildung 1.2 zu sehen ist, den größten Teil ein. Zu den erneuerbaren Energien zählen neben der Bioenergie auch die Photovoltaik und Windkraft, die Wasserkraft, brennbare Abfälle und die Umgebungswärme. Eine genauere Aufspaltung der Energie aus Biomasse ist ebenfalls in Abbildung 1.2 ersichtlich. Es zeigt sich, dass Scheitholz neben den Holzabfällen wie Sägenebenprodukten und Waldhackgut immer noch den größten Anteil aufweist. Stroh oder Energiekulturen wie Miscanthus (auch Elefantengras genannt) werden in dieser Darstellung nicht erwähnt, da ihr Anteil dementsprechend klein ist [2].

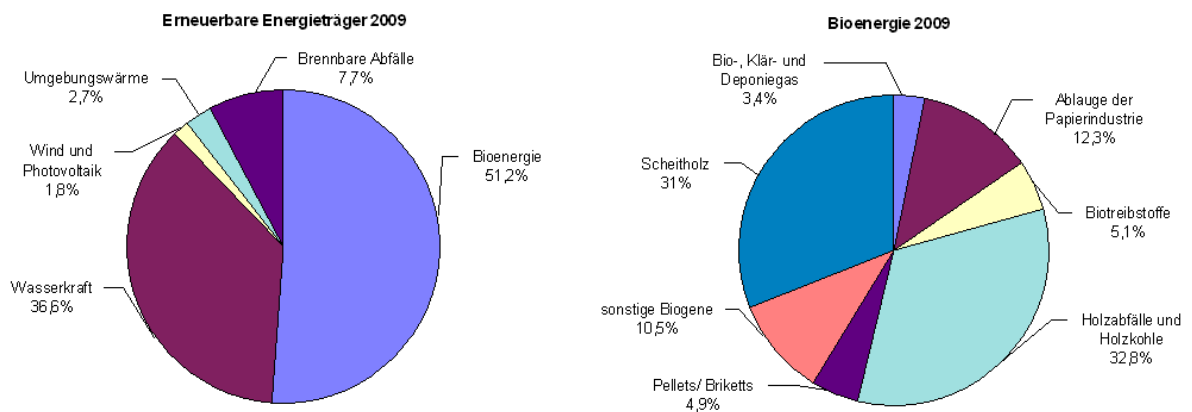


Abbildung 1.2: Erneuerbare Energieträger und Bioenergie in Österreich 2009 (nach [3])

Laut österreichischem Biomasseverband [2] ist ein Ausbau der Biomassenutzung auf 280 PJ (vgl. Abbildung 1.3) bis 2020 möglich, um zusätzlich zu einer Steigerung der Energie aus Wasserkraft, Windkraft, Photovoltaik und Geothermik die geforderte Erhöhung von 34 % zu erreichen.

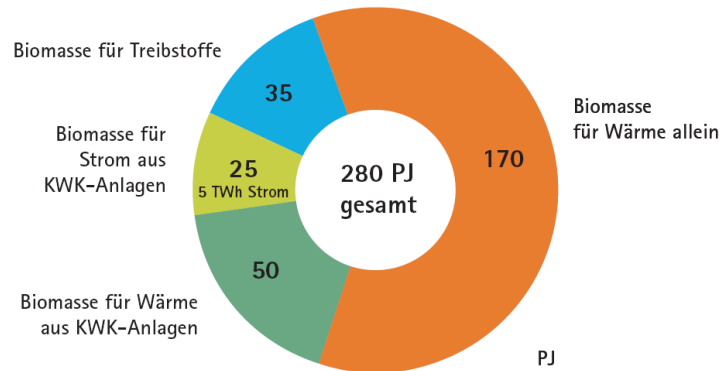


Abbildung 1.3: Ziele und Potenziale für Energie aus Biomasse bis 2020 [2]

Neben einer besseren Nutzung des Holzzuwachses aus dem Wald und des Holzangebots im Nichtwaldgebiet, ist es dafür auch notwendig, stillgelegte Flächen für die Produktion von Energiepflanzen zu nutzen. Ebenso müssen landwirtschaftliche Reststoffe wie Stroh zur Energiegewinnung verwendet werden, damit eine Erhöhung von Biomasseenergie möglich ist.

Beim Einsatz von landwirtschaftlichen Reststoffen und Energiepflanzen zur thermischen Verwertung gibt es jedoch einige Schwierigkeiten und Probleme, wie zum Beispiel ein hoher Aschegehalt oder ein niedriges Ascheschmelzverhalten.

1.2 Aufgabenstellung

Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist einerseits die Untersuchung oben genannter Fragestellungen und andererseits zu deren Lösung beizutragen. Untersucht werden dabei der landwirtschaftliche Reststoff Weizenstroh, sowie Weizenschalen und Miscanthus als Vertreter für Energiepflanzen.

Die meisten Schwierigkeiten bei der thermischen Verwertung dieser Brennstoffe bereiten das niedrige Ascheschmelzverhalten und der hohe Asche- und Stickstoffgehalt. Durch Ascheschmelzversuche mit einem Erhitzungsmikroskop wird das Schmelzverhalten analysiert und der Einfluss von Zusatzstoffen darauf beobachtet. Die gewählten Zusatzstoffe sollen eine Erhöhung der Erweichungs- und Sintertemperatur bewirken. Als Additiva werden dafür Melasse, Hochofenschlacke und Kalkmehl verwendet. Diese haben jedoch auch einen Einfluss auf den Aschegehalt, sowie den Heizwert und das Entgasungsverhalten des Brennstoffes. Daher werden zusätzlich der Aschegehalt und der Brennwert mit Hilfe eines Bombenkalorimeters bestimmt. Für die Analyse des Entgasungsverhaltens mit und ohne Zusatzstoffe werden Pyrolyseversuche mit einer Thermogravimetrischen Apparatur (TGA) und einem Strömungskalorimeter (DSC) bei einer Temperatur von 800°C durchgeführt. Darüber hinaus wird der Einfluss der Pyrolysetemperatur bei 600°C und 900°C untersucht. Dabei werden der Masseverlust der Probe, der Energieinhalt der Flüchtigen, der stöchiometrische Sauerstoffbedarf

für die Verbrennung des Pyrolysegases, sowie dessen Heizwert in Abhängigkeit der Pyrolysezeit bestimmt. Anschließend werden Versuche mit einer Teerfalle durchgeführt, um den Einfluss des Teers auf die Reaktionswärme zu messen. Bei den Teerfalleversuchen mit Zusatzstoffen wird beobachtet, ob diese einen Einfluss auf sekundäre Pyrolysereaktionen haben und ein Cracken des Teers begünstigen.

Entgasungsversuche sind vor allem deshalb wichtig, da auf Grund des niedrigen Ascheschmelzverhaltens Temperaturspitzen während einer Verbrennung verhindert werden sollten und die Pyrolyse ein wichtiger Teilschritt während der Verbrennung von Biomassebrennstoffen ist. Es werden dabei bis zu 85 % des Brennstoffes umgesetzt.

Zusätzlich werden Verbrennungsversuche von Weizenstrohpellets bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um das schlechte Ausbrandverhalten bei der thermischen Umsetzung in einem Pelletsofen zu analysieren. Die Ergebnisse werden mit jenen von Holzpellets verglichen.

2 Literaturübersicht und Stand der Technik

2.1 Vorkommen und Verfügbarkeit alternativer Biomasse in Europa

Als alternative Biomasse werden beispielsweise pflanzliche Reststoffe aus landwirtschaftlichen Betrieben bezeichnet. Dazu zählen alle Pflanzen, die auf landwirtschaftlichen Flächen wachsen, sowie Abfall- und Nebenprodukte aus der Landwirtschaft, die energetisch verwertbar sind, wie zum Beispiel Stroh.

Stillgelegte Flächen, auf denen keine Pflanzen für die Futter und Nahrungsmittelproduktion angebaut werden, können zur Energiepflanzenproduktion genutzt werden. Aufgrund des sinkenden Viehbestandes wird weniger Grünlandfläche zur Futtergewinnung benötigt und folglich steht mehr Fläche zur Erzeugung von erneuerbarer Energie zur Verfügung. Energiepflanzen werden speziell für die Energiegewinnung gezogen. Zu diesen Pflanzen zählen beispielsweise Miscanthus, Klee gras, Silomais, Sonnenblumen, Triticale usw. [4].

Für die Abschätzung der möglicherweise zur Verfügung stehenden Energie ist es notwendig, das Potenzial von alternativer Biomasse zu bestimmen. Es gibt ein theoretisches Potenzial, das die theoretisch nutzbare Energie beinhaltet. Das ist jene Energie, die eine Pflanze speichert. Für die Beschreibung der tatsächlichen Verfügbarkeit wird das sogenannte technische Potenzial verwendet, welches die strukturellen und ökologischen Einschränkungen sowie gesetzliche Vorgaben berücksichtigt [5].

Für die Bestimmung des technischen Potenzials zum Anbau von Energiepflanzen werden vorerst die gegenwärtig stillgelegten Flächen betrachtet. Es kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, dass alle Flächen für den Anbau dieser Pflanzen geeignet sind. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Einerseits können agrar- ökonomische Rahmenbedingungen und andererseits durch frühere extensive Bewirtschaftungen ausgelaugte Böden einen Anbau verhindern. Durch diese unterschiedlichen Gegebenheiten ist es sehr schwierig, eine realistische Einschätzung des verfügbaren nutzbaren Brachlandes zu machen. Noch komplizierter wird es bei der weltweiten Betrachtung, da in den Entwicklungsländern die theoretisch verfügbare Fläche meist deutlich höher ist. Es gibt jedoch Unsicherheiten durch klimatische oder auch politische Risiken hinsichtlich der Landnutzung beziehungsweise der Landrechte [5].

Wird davon ausgegangen, dass 10 % der weltweiten landwirtschaftlichen Nutzflächen von etwa 50 Mio.km² zum Anbau von Energiepflanzen zur Verfügung steht und ein Mix aus diesen stand-

ortabhängig eingepflanzt wird, kann ein technisches Energiepotenzial von rund 37,4 EJ/a erwartet werden. Tabelle 2.1 zeigt, dass das höchste Potenzial dabei in Afrika liegt. Jenes von Europa ist eher eingeschränkt und in Asien ist nur wenig Potenzial zum Anbau von Energiepflanzen vorhanden, da dort kaum frei nutzbare Flächen verfügbar sind [5].

Tabelle 2.1: Technisches Biomassepotenzial von Energiepflanzen im Vergleich zu Holz nach Regionen unterteilt [5]

| | Nord- amerika | Lateinamerika und Karibik | Asien | Afrika | Europa und Eurasien | Mittlerer Osten | <i>Summe</i> |
|-----------------|------------------|------------------------------|-------|--------|------------------------|--------------------|--------------|
| | [EJ/a] | | | | | | |
| Energiepflanzen | 4,1 | 12,1 | 1,1 | 13,9 | 6,2 | 0,0 | 37,4 |
| Holz | 12,8 | 5,9 | 7,7 | 5,4 | 9,4 | 0,4 | 41,6 |

Im Vergleich zu Holz liegt das weltweit gesamte energetische Potenzial von Energiepflanzen theoretisch im gleichen Größenbereich. Größere Unterscheidungen ergeben sich, wenn die Regionen einzeln betrachtet werden. So ist das Potenzial von Holz in Nordamerika dreimal so groß wie jenes der Energiepflanzen. Europa und Eurasien haben ein Potenzial von Holz, das um etwa ein Drittel größer ist. In jenen Gebieten, wo das Potenzial für Energiepflanzen eher hoch liegt, ist im Gegensatz dazu jenes von Holz eher gering.

Möglichkeiten, in Österreich Energiepflanzen anzubauen, sind auch hier die Stilllegungsflächen des Landes. Diese sind in Österreich überall dort zu finden, wo Ackerbau betrieben wurde. Es werden etwa 40% der landwirtschaftlichen Nutzfläche für Ackerbau verwendet. In Abbildung 2.1 sind die Anteile der Stilllegungsflächen an der gesamten landwirtschaftlichen Nutzfläche Österreichs dargestellt [6].

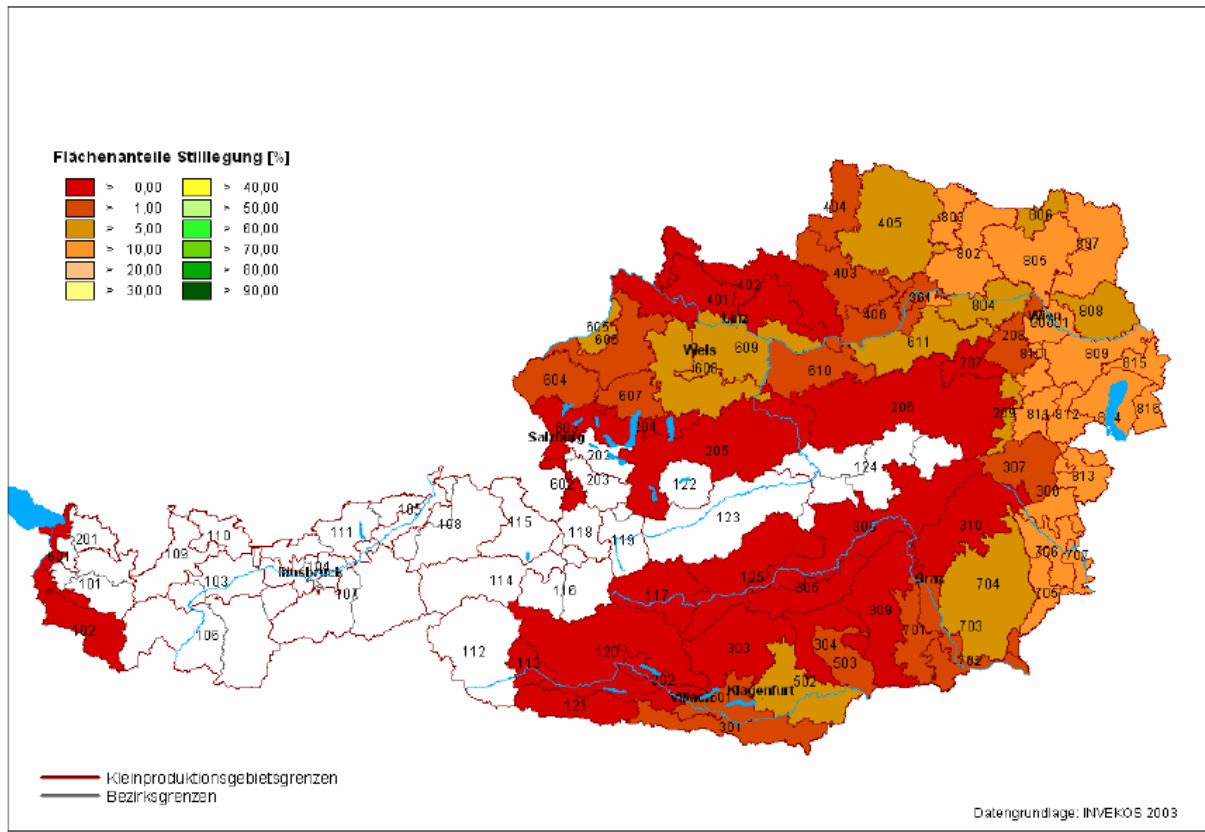


Abbildung 2.1: Anteil der stillgelegten Fläche [%] an der gesamten landwirtschaftlichen Nutzfläche Österreichs [6]

In Abbildung 2.1 ist erkennbar, dass der größte Anteil an stillgelegter Fläche im Burgenland zu finden ist. Auch im Norden und Osten Niederösterreichs ist ein Anteil von mehr als 10 % verfügbar. Etwas niedriger ist dieser im Oberösterreichischen Zentralraum sowie im östlichen Kärntner Becken. Im Oststeirischen Hügelland nehmen die stillgelegten Flächen immerhin 5 bis 10 % der dortigen landwirtschaftlichen Nutzfläche ein [6].

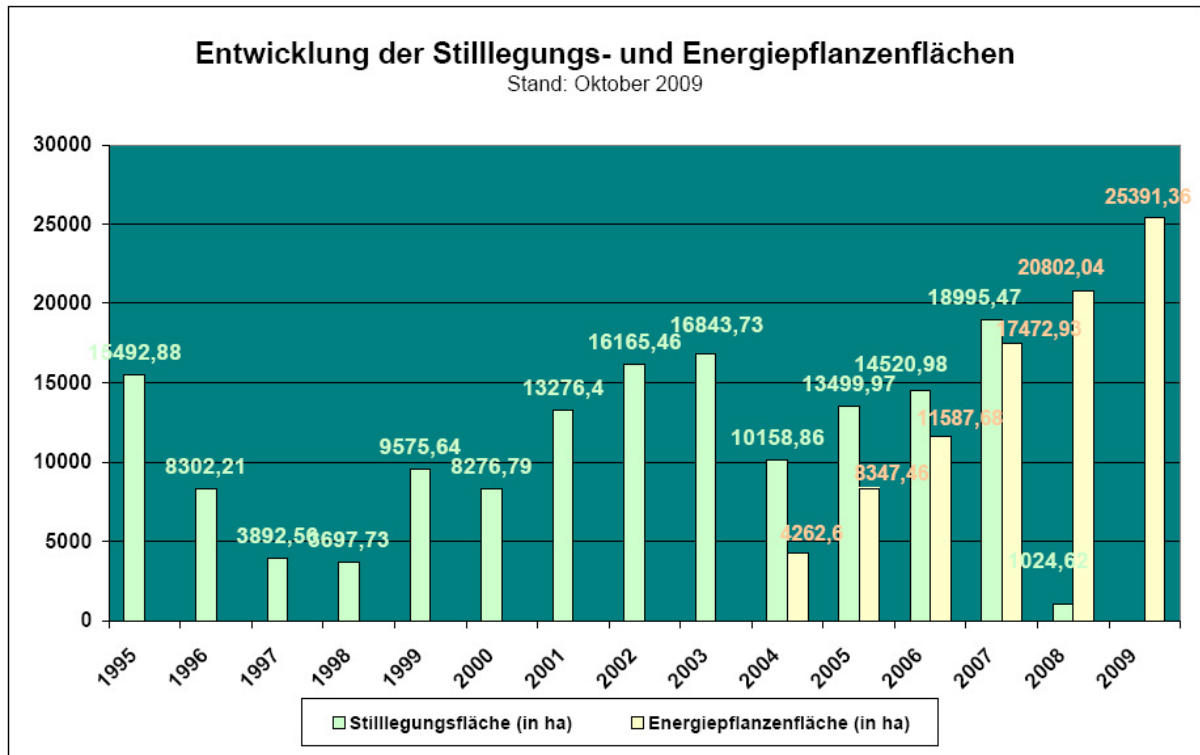


Abbildung 2.2: Entwicklung der Stilllegungs- und Energiepflanzenflächen in Österreich, Stand: Oktober 2009 [7]

Bei Betrachtung der Entwicklung der Stilllegungs- und Energiepflanzenflächen in Österreich (siehe Abbildung 2.2) mit Stand Oktober 2009 ist zu sehen, dass sich der Anteil an Stilllegungsflächen verringerte und jener, der zur Nutzung für Energiepflanzen verwendet wurde, stetig anstieg. Dabei sind zwei Punkte zu beachten. Einerseits wurde im Antragsjahr 2009 die Verpflichtung von Stilllegungsflächen von der Europäischen Kommission aufgehoben. Andererseits konnte in diesem Jahr auch das letzte Mal die Prämie für den Anbau von Energiepflanzen, beschränkt auf eine gewisse Höchstfläche von 2 Mio.ha innerhalb der EU, beantragt werden [7].

Für die weitere Entwicklung des Energiepflanzenpotenzials sind verschiedene Einflussfaktoren ausschlaggebend. Ein Hauptfaktor dabei ist sicherlich das Bevölkerungswachstum und der damit verbundene Nahrungsmittelverbrauch. Einen weiteren Einfluss hat der Pro-Kopf-Verbrauch vor allem an tierischen Lebensmitteln. Zum Beispiel hat dieser Verbrauch in den Entwicklungsländern von 1970 bis 2000 um den Faktor 2 zugenommen. Bei Annahme einer Anpassung der Ernährungsgewohnheiten dieser Länder an die Industrienationen würde das einen Flächenmehrverbrauch von 18 bis 28 % ergeben. Dabei würde sich die Fläche für Energiepflanzen wieder verringern, jedoch die Ausbeute an landwirtschaftlichen Abfällen wie Stroh vermehren. Weitere Einflussfaktoren sind sicherlich das Klima oder auch eine Verbesserung der Pflanzenzüchtung und Produktionstechnik, wodurch wiederum eine Erntesteigerung möglich ist [5].

Zu den Abfall- und Nebenprodukten in der Landwirtschaft zählen neben Stroh auch Bagasse und Reisspelzen. Letztere Nebenprodukte sind in Europa nicht so sehr von Bedeutung, diese kommen eher in Asien beziehungsweise Bagasse auch in Südamerika vor, wie in Abbildung 2.3 ersichtlich ist.



Abbildung 2.3: Technische Potenziale von Rückständen und Nebenprodukten aus der Landwirtschaft [5]

Ebenfalls gut erkennbar ist, dass das Hauptpotenzial von Europa bei den halmgutartigen Rückständen liegt. Zusammen mit den landwirtschaftlichen Nebenprodukten hat Europa ein technisches Potenzial von rund 1,6 EJ/a. Insgesamt ist weltweit ein technisches Potenzial für Halmgutrückstände und Nebenprodukte von 17,2 EJ/a gegeben. Verglichen mit dem Potenzial von Energiepflanzen (37,4 EJ/a) ist dieser Wert eher gering. Wie vorher erwähnt, ist dieses Potenzial jedoch in Zukunft abhängig von den Änderungen der Ernährungsgewohnheiten, vor allem jener der Entwicklungsländer.

Tabelle 2.2: Technische Biomassepotenziale der Mitgliedsländer EU - 15 2000/2001

| EU -Land | Stroh ^a | landwirtschaftl. ^a Nebenprodukte | Energiepflanzen ^a | Energiepflanzen 2020 ^b | |
|-----------------|--------------------|--|------------------------------|-----------------------------------|------|
| | | | | min | max |
| Angaben in PJ/a | | | | | |
| EU - 15 | 915 | 183 | 935 | | |
| Österreich | | 25 | 16 | 23 | 82 |
| Deutschland | | 276 | 171 | 486 | 1274 |
| Frankreich | | 336 | 295 | 888 | 2281 |
| Italien | | 98 | 98 | 0 | 0 |
| Spanien | | 95 | 104 | 390 | 1733 |

^a[8], ^b(nach [9] aus [5])

Bei näherer Betrachtung einzelner Mitgliedsländer der Europäischen Union in Tabelle 2.2, ist ersichtlich, dass Frankreich und Deutschland im EU- Vergleich ein sehr hohes Potenzial an Stroh und landwirtschaftlichen Abfällen haben. Frankreich hat dabei einen Anteil von 31 % und Deutschland von 25 % am gesamten technischen Potenzial innerhalb der EU. Im Vergleich dazu ist der Anteil von Österreich eher gering.

Das Strohpotenzial der EU von 915 PJ/a errechnet sich daraus, dass im Jahr 2001 etwa 200 Millionen Tonnen Getreide produziert wurden und angenommen wird, dass 30 % des Getreidestrohs für die Energiegewinnung zur Verfügung stehen. Zu den landwirtschaftlichen Nebenprodukten werden Früchte, Schalen und Hülsen gezählt. Die für diese Stoffe in Tabelle 2.2 angegebenen Potenziale sind nur für deren Verbrennung und Vergasung ermittelt, nicht für die Erzeugung von Biogas. Für die Berechnung wird ein durchschnittlicher Heizwert von 17,2 MJ/kg für Stroh und 17,0 MJ/kg für landwirtschaftliche Reststoffe verwendet [8].

Energiepflanzen haben 2001 in der Europäischen Union ein technisches Potenzial von 935 PJ/a erreicht. Dabei werden 10 % der Ackerfläche (7,4 Mio.ha) für den Anbau dieser Pflanzen angenommen und ein durchschnittlicher Heizwert von 17,7 MJ/kg verwendet. Das größte Energiepotenzial für Energiepflanzen hat Frankreich mit einem Anteil von 32 %. Darauf folgen Deutschland mit 18 % und Spanien mit 11 %, während der Anteil Österreichs nur etwa 1,7 % beträgt. Österreich ist flächenmäßig auch viel kleiner als Deutschland und Frankreich und von alpinen, schwer zugänglichen Regionen geprägt, was den Anbau von Energiepflanzen oder Getreide erschwert. Das großteils raue Klima von Österreich wirkt sich zusätzlich schlecht auf die Ernte von diesen Pflanzen aus. Daher ist die voraussichtliche Potenzialsteigerung bis zum Jahr 2020 ebenfalls nicht sehr hoch. Die beiden verschiedenen Werte minimal und maximal aus Tabelle 2.2 ergeben sich durch zwei unterschiedliche Betrachtungen. Für den maximalen Wert wurde eine Beibehaltung der gegenwärtigen agrar- und umweltpolitischen Bedingungen angenommen und für den minimalen Wert zukünftige Umweltauflagen für die Agrarpolitik. Eine große Potenzialsteigerung für Energiepflanzen wird für die Länder Deutschland, Frankreich und Spanien erwartet. Dies ergibt sich durch große

landwirtschaftliche Nutzflächen, ein hohes Ertragsniveau und einer in Zukunft zu erwartenden Zunahme des Flächenpotenzials. In Spanien wird weiters mit einer hohen Flächenfreisetzung gerechnet und vor allem einer kräftigen Steigerung des Ertrags. Bei der Betrachtung von Italien ist erkennbar, dass dieses Land kaum eine Rolle für die Energiegewinnung aus Biomasse spielt und in Zukunft diese noch geringer zu werden scheint [5, 8].

2.2 Eigenschaften der verfügbaren Biomasse

Einige Eigenschaften alternativer Biomasse aus der Landwirtschaft bereiten während einer thermischen Verwertung Schwierigkeiten. Dazu zählen im Wesentlichen:

- hoher Aschegehalt
- niedriger Ascheschmelzbereich
- geringe Dichte
- schnelles Entweichen der Flüchtigen
- hoher Gehalt an Stickstoff, Schwefel und Chlor

Aufgrund des Aschegehalts und der niedrigen Erweichungstemperatur dieser Aschen, verursacht durch deren Zusammensetzung, kommt es zu folgenden Problemen:

- Behinderung beim Ascheaustrag (Verklumpen)
- unvollständiger Ausbrand
- erhöhte Feinstaub- Emissionen

Untersuchungen zur Entwicklung von Feinstaub- Emissionen wurden im Zuge der Dissertationsarbeit von Hammer [10] während der Verbrennung alternativer Biomassen in einem Pelletsofen durchgeführt.

Weitere Schwierigkeiten bereitet die geringe Dichte des Brennstoffs. Dies betrifft im Speziellen dessen Transport und Lagerung. Die meisten landwirtschaftlichen Reststoffe werden daher vor dem Transport verdichtet. Die Abriebfestigkeit in gepresster Form ist wiederum eher gering und es kann daher zur Bildung eines großen Feinanteils kommen.

Durch das schnelle Entweichen der Flüchtigen kommt es bei der Verbrennung ebenfalls zu Problemen, da aufgrund dessen Biomassebrennstoffe leicht entzündbar sind, somit schnell verbrennen und folglich die Verbrennung schwer kontrollierbar wird. Wie in Abbildung 2.4 und 2.5 ersichtlich ist, beinhalten landwirtschaftliche Abfälle außerdem einen hohen Gehalt an Stickstoff, Schwefel und Chlor.

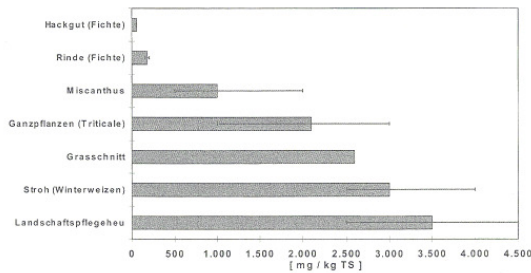


Abbildung 2.4: Chlorgehalt von Biomasse - Brennstoffen (nach [11, 12, 13, 14, 15] aus [16])

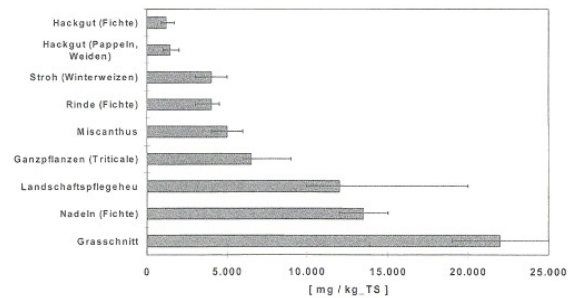


Abbildung 2.5: Stickstoffgehalt von Biomasse - Brennstoffen (nach [11, 12, 13, 14, 15] aus [16])

Es kommt dadurch zur Bildung schädlicher Gase wie SO_2 , NO_x , N_2O , HCl und teilweise auch zur Bildung von Dioxinen und Furanen. Salzsäure, Kaliumchlorid oder niedrig schmelzende Silikate können durch Ascheablagerungen an kalten Oberflächen Korrosionsschäden und Abnutzungen von Metallen verursachen. Ebenso kondensiert ein Teil des Schwefels in Form von Alkali- und Erdalkalisulfaten an den Rohrwänden. Ein Vorteil der Schwefelemissionen ist jedoch, dass es für diese behördlich keine Grenzwerte gibt [17, 18].

Die Bildung von NO - Verbindungen kann auf drei verschiedene Arten erfolgen: durch Radikalreaktion (prompt gebildetes NO_x), thermisch und durch Verbrennung des Brennstoffstickstoffs. Die beiden ersten Mechanismen erfolgen nur bei Temperaturen über 1000°C . Da diese Temperaturen bei Biomasseverbrennungen normalerweise nicht vorkommen, ist nur das Brennstoff NO von Bedeutung. Es gibt die Möglichkeit den Stickstoff durch Waschen aus dem Brennstoff zu entfernen. Dadurch werden auch der Chlor- und Schwefelgehalt reduziert. Das Auswaschen und anschließende Trocknen ist jedoch mit Kosten verbunden. Im Fall von Stroh könnte dieses durch Regen ausgewaschen werden, indem es länger am Feld liegen bleibt. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Minimierung von NO_x - Emissionen ist durch Primärmaßnahmen während der Verbrennung gegeben. Dafür sollten im Feuerraum zwei räumlich getrennte Verbrennungszonen vorhanden sein, denen Primär- und Sekundärluft zugeführt werden. Sofern auf diese Weise eine Reduktion zum gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzwert nicht mehr möglich ist, müssen Sekundärmaßnahmen wie das SCR- und SNCR- Verfahren eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um Reduktionsschritte mit Ammoniak, die einerseits katalytisch (SCR) und andererseits ohne Katalysator (SNCR) durchgeführt werden [19, 20].

Für die thermische Nutzung verfügbare alternative Biomasse kann prinzipiell in zwei Gruppen eingeteilt werden: einerseits die Gruppe der landwirtschaftlichen Abfall- und Reststoffe und andererseits jene der Energiepflanzen. Reststoffe wie beispielsweise Stroh stammen vor allem von Halmgütern. Sie können jedoch auch bei der Weiterverarbeitung von landwirtschaftlichen Produkten anfallen, wie z.B. Bagasse. Im Fall von Stroh - ein Kuppelprodukt bei der Getreideernte - verbleibt ein Teil am Feld zur Erhaltung des Humus- und Nährstoffgehalts im Boden. Der restliche Teil, der

nicht als Futtermittel oder Einstreu verwendet wird, kann zur Energiegewinnung genutzt werden. Energiepflanzen sind Pflanzen, die speziell für die Energiegewinnung angebaut werden und können in Lignocellulosepflanzen (Ganzpflanzennutzung) und in Öl- und Stärkepflanzen (Nutzung der gewonnenen Produkte wie Öl und Ethanol) eingeteilt werden. Für die thermische Nutzung in einer Feuerung sind vor allem Lignocellulosepflanzen von Bedeutung. Diese können in der Forstwirtschaft oder in der Landwirtschaft produziert werden. In vorliegender Arbeit wird hauptsächlich auf die landwirtschaftlichen Energiepflanzen eingegangen. Zu diesen zählen Getreideganzpflanzen, wie Weizen, Roggen und Triticale, sowie mehrjährige Gräser, wie Miscanthus, Rutenhirse oder auch Futtergräser [21, 22, 23].

In den folgenden beiden Unterkapitel werden als typische Vertreter von alternativer Biomasse Weizen, Weizenstroh und Miscanthus beschrieben.

2.2.1 Weizen und Weizenstroh

Weizen gehört zu den Getreidearten der Familie der Süßgräser ebenso wie Roggen und Triticale. Im Prinzip ist die ganze Pflanze zur thermischen Verwertung geeignet, entweder als Ganzpflanze - einjährige Energiepflanze bei der sowohl Halm als auch Korn genutzt werden - oder nur das Getreidekorn oder das Stroh. Weizen stellt gegenüber anderen Getreidearten hohe Ansprüche an die Wärme- und Wasserversorgung sowie an den Boden. Um eine resistenterere und anspruchslosere Sorte zu erhalten, wurde Weizen (*Triticum*) mit Roggen (*Secale*) gekreuzt. So entstand die neue Getreidesorte Triticale, die in rauerer Klimazonen angebaut werden kann. Beim Weizen selbst wird zwischen Winter- und Sommerweizen unterschieden. Winterweizen wird im Herbst gesät und benötigt zum Abbau der Schosshemmung einen Kältereiz (Vernalisation). Im Frühjahr, bei Temperaturen von 5° bis 6°C beginnt das Streckenwachstum (Schossen). Im Gegensatz dazu benötigt der Sommerweizen keine Vegetationsruhephase und somit auch keine Vernalisation. Dieser wird möglichst am Beginn des Frühjahrs ausgesät. Die Erträge vom Sommerweizen sind jedoch in der Regel geringer als jene vom Winterweizen. Zusätzlich sind diese auch abhängig vom Standort sowie von der Düngung. Für die Grunddüngung werden meist Kalium und Phosphor unter Beimengung von Magnesium verwendet. Den größten Einfluss auf den Ertrag hat jedoch die Stickstoffdüngung. Bei der Futtergetreideproduktion ist ein hoher Proteingehalt und somit ein hoher Stickstoffgehalt des Korns gewünscht. Im Gegensatz dazu soll der Stickstoffgehalt der Pflanze für eine thermische Verwertung möglichst gering sein. In Tabelle 2.3 können verschiedene Korn- und Stroherträge von Winter- und Sommerweizen abgelesen werden. Diese sind auf Trockenmasse bezogen und abhängig von der Intensität der Stickstoffdüngung sowie der Pflanzenschutzmaßnahmen [6, 21].

Tabelle 2.3: Korn- und Stroherträge von Weizen bezogen auf die Trockenmasse (TM) [21]

| | Kornerträge | | | Stroherträge | | |
|--------------|---------------------------|-----------|-----------|---------------------------|------------|------------|
| | gering | mittel | hoch | gering | mittel | hoch |
| | [t _{TM} /(ha a)] | | | [t _{TM} /(ha a)] | | |
| Winterweizen | 4,0 - 6,0 | 6,0 - 7,5 | 7,5 - 9,5 | 4,4 - 8,4 | 6,6 - 10,5 | 8,3 - 13,3 |
| Sommerweizen | 3,0 - 5,0 | 5,0 - 6,0 | 6,0 - 8,5 | 3,3 - 7,0 | 5,5 - 8,4 | 6,6 - 11,9 |

Korn und Stroh unterscheiden sich nicht nur in ihren Erträgen, sondern auch in ihren Eigenschaften und Inhaltsstoffen, die für eine thermische Verwertung relevant sind. Prinzipiell werden die Eigenschaften des Brennstoffs für eine Verbrennung immer besser, je später die Ernte erfolgt. Bei Betrachtung des Wassergehalts kann Stroh je nach Witterung ein Restwasser von 10 bis 40 % aufweisen, im Gegensatz dazu hat Korn nur 9 bis 20 %. Stroh und Korn zeigen jedoch nicht nur beim Wassergehalt Unterschiede, sondern auch beim Asche-, Kalium-, Stickstoff- und Chlorgehalt, wie in Tabelle 2.4 zu sehen ist. Stroh weist überall einen höheren Wert auf und hat nur einen niedrigeren Stickstoffgehalt. Auffällig hoch sind vor allem der Asche- und Chlorgehalt [21].

Tabelle 2.4: Gehalt an mineralischen Inhaltsstoffen von Stroh und Korn [21]

| | Aschegehalt [%TM] | Stickstoffgehalt [%TM] | Kaliumgehalt [%TM] | Chlorgehalt [%TM] |
|-------|----------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|
| Stroh | 3 - 7,5 | 0,2 - 0,8 | 0,5 - 2,0 | 0,2 - 1,0 |
| Korn | 1,2 - 1,7 | 1,0 - 2,5 | 0,3 - 0,6 | 0,07 |

Weizenstroh ist ein ausgedroschener Ernterückstand bei der landwirtschaftlichen Produktion von Weizen für Futtergetreide oder für die Brotproduktion. Der Großteil wird als Nährstoffquelle und zum Erhalt des Humusgehalts in den Boden eingearbeitet. Zusätzlich wird Stroh zum Einstreuen verwendet oder auch als rohfaserreiches, jedoch nährstoffarmes Futtermittel. Für eine thermische Verwertung bleibt durchschnittlich nur weniger als die Hälfte des technisch nutzbaren Potenzials übrig. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, Stroh nicht in den Boden rückzuführen und trotzdem den Erhalt der Humusschicht zu gewährleisten, indem Zwischenfrüchte angebaut werden. Schwierigkeiten bereitet diese Methode bei trockenen Standorten, da ein Anbau kaum möglich ist. Zusätzlich haben Wachstums- und Erntebedingungen, im Speziellen klimatische Bedingungen Einfluss auf den Ertrag der Strohernte. Es ist notwendig, ein lagerfähiges weitgehend trockenes Produkt zu ernten. In manchen Ländern ist dies zeitweise nicht möglich, da das Stroh aufgrund von starken Regenfällen sogar oft schon am Feld verrottet. So geht man beispielsweise in Schweden davon aus, dass nur ein Fünftel des vorhandenen Strohpotenzials geerntet werden kann. Einen weiteren Aspekt stellt die räumliche Verteilung der Anbaugebiete dar. Wegen der niedrigen Brennstoffdichte von Stroh ist es sinnvoll,

geringe Entfernungen zwischen Brennstoffproduktion und Feuerung zu haben. Dies gilt speziell für größere Verbrennungsanlagen, um eine ausreichende Brennstoffversorgung zu gewährleisten. Allgemein kann innerhalb eines größeren Gebietes von einer verfügbaren Strohmenge von 10 bis 40 % für die Energiegewinnung ausgegangen werden. Eine nennenswerte energetische Nutzung von Getreidestroh ist in Europa nur vereinzelt wie beispielsweise in Dänemark, Großbritannien oder Spanien zu finden. In Österreich hat diese zum heutigen Zeitpunkt noch keine erwähnenswerte Bedeutung [22, 23].

2.2.2 Miscanthus (Elefantengras)

Miscanthus oder auch Elefantengras beziehungsweise Chinaschilf genannt, ist ein schnellwüchsiges und winterhartes Gras, das unter geringem Nährstoffverbrauch starke Zuwächse zeigt. Schon ab dem dritten Bestandsjahr wird die Pflanze bis zu vier Meter hoch. Bei Miscanthus handelt es sich um eine sogenannte C4 - Pflanze. Diese Pflanzen können durch eine CO₂ - Vorfixierung dieses besser als C3 - Pflanzen für die Photosynthese nutzen. Dadurch führen C4- Pflanzen bei Wärme und Licht eine schnellere Photosynthese durch und wachsen folglich schneller [21, 23].

Miscanthus ist eine unempfindliche Pflanze und gedeiht auf fast allen Böden. Angepflanzt wird sie auf eher leichten Böden, die frei von Unkraut sind. Später bevorzugt die Pflanze jedoch schwerere Böden mit einer besseren Wasserversorgung für ein höheres Massenwachstum. Trockenperioden mindern den Ertrag dieser Pflanze beträchtlich, daher muss für eine gleichmäßige Wasserversorgung gesorgt sein. Aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber niedrigen Bodentemperaturen werden winterhärtere Genotypen gezüchtet.

Angebaut wird die Pflanze meistens zwischen April und Mai. Die Ernte erfolgt jährlich zwischen Februar und Mitte April, da in dieser Zeit die Trockenmasse mit etwa 80 % am größten ist und lösliche Mineralstoffe wie Kalium und Chlor über den Winter ausgewaschen werden. Am ertragreichsten ist die Ernte vom dritten bis zum fünften Bestandsjahr. Die Nutzungsdauer einer Miscanthuspflanze wird auf 20 bis 25 Jahre geschätzt. Dabei muss der Boden kaum gedüngt werden, da dies aufgrund der sehr tiefen Wurzel der Pflanze mit großem Nährstoffassungsvermögen einen geringen Einfluss auf den Ertrag hat. Zusätzliche ökologische Vorteile durch eine mehrjährige Bepflanzung mit Miscanthus sind die Verringerung von Bodenerosionen, Verbesserung der Bodenfruchtbarkeit und Fixierung von Kohlenstoff im Boden [21, 24].

Aufgrund von guten Brennstoffeigenschaften im Vergleich zu anderen Halmgütern ist Miscanthus besser zur thermischen Verwertung geeignet. Der Wassergehalt ist meist gering und kann bei einem günstigen Erntezeitpunkt bei 15 % liegen. Bei einer Ernte im Frühjahr (Februar/ März) sind ebenso der Aschegehalt mit 1,5 bis 4 %, sowie der Kalium- und Chloridgehalt niedrig [24].

2.3 Möglichkeiten zur Bereitstellung der Biomasse für die thermische Umsetzung

Bei der Bereitstellung von alternativer Biomasse, vor allem von Halmgutbrennstoffen, ergeben sich Schwierigkeiten verglichen mit konventionellen Ernteprozessen. Ein Hauptproblem dabei ist der schwankende und meist hohe Wassergehalt der Probe wie beispielsweise bei Miscanthus. Ein weiteres Problem sind Verlustrisiken bei der Ernte, welche meistens bei Getreideganzpflanzen auftreten. Prinzipiell können jedoch Halmgüter mit bekannten Standardverfahren geerntet und mit den üblichen Abläufen für Energieträger bereitgestellt werden. Bei dieser Bereitstellung wird zwischen Stück- und Schüttgut unterschieden. Zum Stückgut zählen Ballen, zum Schüttgut einerseits Häckselgut und andererseits Pellets beziehungsweise Briketts. In Abbildung 2.6 ist der Ernteprozess für die Bereitstellung von Halmgütern vereinfacht dargestellt [25].

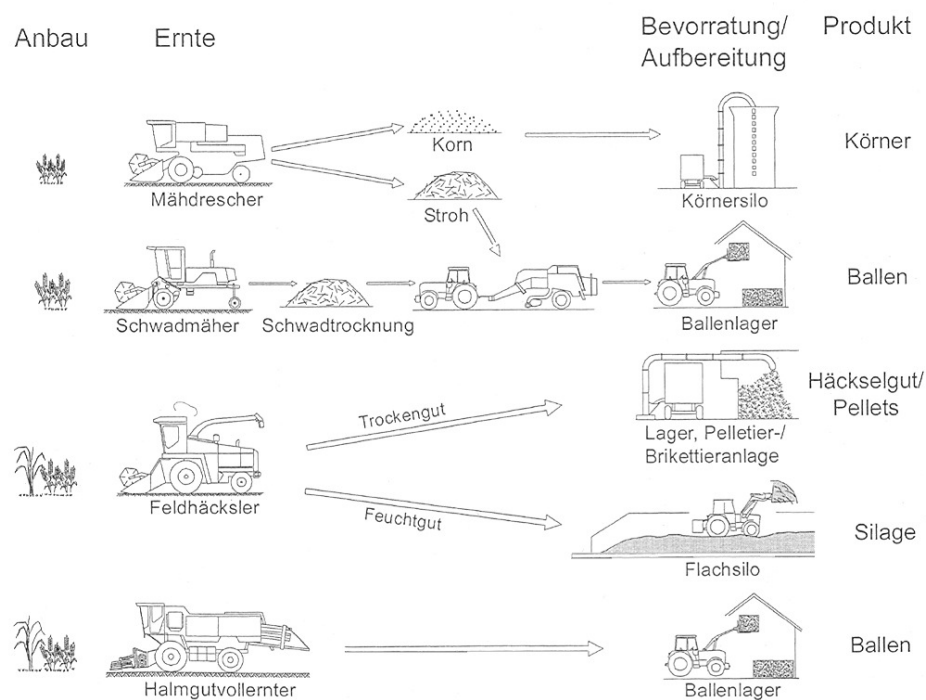


Abbildung 2.6: Vereinfachte Darstellung der Ernteprozessketten für die Bereitstellung von Halmgut (nach [26] aus [25])

Für die Verbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen sind vor allem Brennstoffe in Form von Häckselgut und von Pellets interessant.

Werden Körner verwendet, ergeben sich bei einer Verbrennung meist Probleme aufgrund der sehr niedrigen Ascheerweichungstemperatur unter 700°C (vergleiche Tabelle 2.5). Außerdem werden Körner hauptsächlich zur Ölgewinnung eingesetzt.

2.3.1 Häckselgut

Bei der Herstellung von Häckselgut erfolgt die Zerkleinerung des trockenen Halmguts mit einem Häcksler. Anschließend wird das Gut in Flachlagern oder Silos gelagert und von dort zur Feuerungsanlage transportiert. Bei kurzer Entfernung kann der Brennstoff auch über automatische Fördersysteme zur Feuerung gebracht werden. Kurze Wege innerhalb der Häckselgutkette sind von Vorteil, da sich aufgrund der sehr geringen Schüttdichte des Brennstoffs von etwa 70 kg/m^3 für luftgetrocknetes Stroh und 110 kg/m^3 für Miscanthus ein hohes Transportvolumen ergibt.

Für die Miscanthusernte direkt vom Feld werden hauptsächlich Häckselketten verwendet. Dafür können konventionelle Geräte, die auch für das Maishäckseln verwendet werden, problemlos eingesetzt werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass die minderwertige Blätter- Mulchschicht nicht mitgeerntet wird. Die restlichen Schritte wie Bergung, Lagerung und Transport können ebenso nach dem üblichen Ablauf der Häckselkette erfolgen [25].

2.3.2 Pellets

Die Pelletierung von Halmgütern ist eine sinnvolle Bereitstellung dieser Brennstoffe, weil damit die geringe Schüttdichte auf circa 500 bis 600 kg/m^3 erhöht werden kann. Das Material wird dafür als Häckselgut oder in Ballen angeliefert.

Ein weiterer Vorteil für eine gute Lagerfähigkeit und eine gute Dosierbarkeit in den Feuerungsraum ergibt sich durch die gleichmäßige Form der Pellets. Einzig die geringe Abriebfestigkeit von Halmgutpellets verursacht Schwierigkeiten. Diese kann durch Zugabe von Bindemitteln wie Melasse verbessert werden.

Grundsätzlich werden bei der Pelletierung folgende Arbeitsschritte durchlaufen:

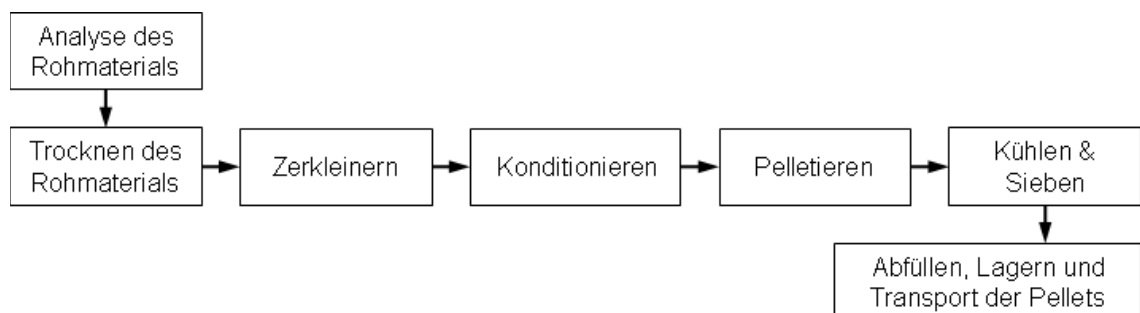


Abbildung 2.7: Prozesskette und Arbeitsschritte bei der Pelletierung (nach [27])

Wichtige Parameter für den Pelletierprozess sind vor allem der Wassergehalt und die Form des Rohstoffes sowie dessen Faserstruktur. Bevor das Material zerkleinert werden kann, muss es meistens getrocknet werden. Dies geschieht üblicherweise in direkt oder indirekt befeuerten Trommel- oder

Bandtrocknern. Im Fall von Stroh oder Getreidepflanzen ist auch eine natürliche Trocknung durch Aufschütten des Materials und regelmäßiges Wenden möglich. Sofern das Rohmaterial bei der Anlieferung im optimalen Wassergehaltsbereich liegt, kann auf eine Trocknung verzichtet werden. Nach der Trocknung wird der Rohstoff zerkleinert. Dabei muss zuerst das Material von Störstoffen wie Steinen gereinigt werden, um Verschleiß und Defekte an den Schneidwerkzeugen zu verhindern. Die Zerkleinerung von Biomasse erfolgt normalerweise mit Hammermühlen. Diese haben sich für Holz am geeignetsten erwiesen. Eine weitere Möglichkeit zur Zerkleinerung stellen Schneidemühlen dar. Diese kommen vor allem bei nassem Probengut zum Einsatz. Durch ein Aufmahlen der Probe soll eine gleichmäßige Korngrößenverteilung und eine Größe um mindestens 1 mm kleiner als der gewünschte Pelletsdurchmesser erreicht werden. In Österreich haben Pellets üblicherweise einen Durchmesser von 6 mm, dafür wird eine Soll- Korngröße von <4 mm angegeben [27, 28, 29].

Sofern das Material nach der Zerkleinerung einen Wassergehalt von $<10\%$ aufweist, muss dieses im Konditionierer befeuchtet werden. Um eine bessere Bindung zu erreichen, werden meist Presshilfsmittel zugesetzt. Dies sind üblicherweise Mittel aus Stärke, wie Weizen- oder Maisstärke, pflanzliche Paraffine oder Melasse. Im Fall von Halmgütern kann zur Verbesserung der niedrigen Ascheerweichung zusätzlich Kalk beigegeben werden. Kalkzusätze können zwar den Ascheerweichungspunkt erhöhen, haben jedoch einen negativen Effekt auf die Festigkeit der Pellets. Abschließend wird das Material zu zylindrischen Pelletsformen mit einem üblichen Durchmesser von 6 bis 8 mm gepresst. Dafür werden in der Regel Kollergangpressen mit Lochmatrizen eingesetzt. In Abbildung 2.8 ist eine Kollergangpresse mit Ringmatrize zu sehen.

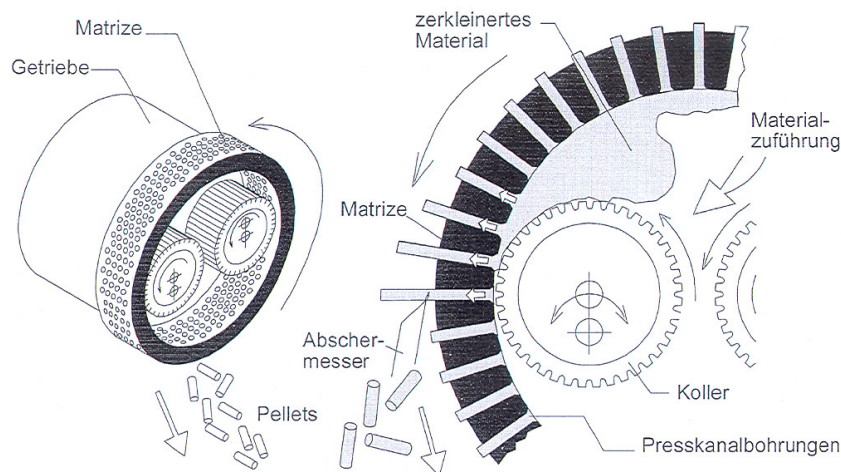


Abbildung 2.8: Kollergangpresse mit Ringmatrize [27]

Dabei wird durch die Bewegung der Matrize und zwei starren Rollen (*Koller*) das Material durch die ringförmige Matrize gedrückt. Außerhalb der Matrize wird der Pressling auf die gewünschte Länge abgeschert. Zum Schluss der Pelletierung müssen die Presslinge, welche eine Temperatur von etwa

80° bis 130°C aufweisen, auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Feinanteil abgesiebt werden. Danach können die Pellets abgefüllt und gelagert werden [27].

Für Holzpellets gibt es seit 2010 eine einheitliche europäische Norm für die Qualitätsanforderungen, *DIN EN 14961-2* [30]. Davor galt in Österreich *Önorm M 7135*. Allgemein ist für Halmgüter derzeit in Österreich noch keine Norm vorhanden. Es gibt jedoch einen Entwurf für Strohpellets - *Önorm C 4002: Anforderungen und Prüfbestimmungen*. Dies ist eine Ergänzung zur Vornorm *Önorm CEN/TS 14961: Feste Biobrennstoffe - Brennstoffspezifikationen und -klassen*, welche auch die Vornormen *Önorm C 4000* für Miscanthus Pellets und *Önorm C 4001* für Miscanthushäckselgut, sowie Vornorm *Önorm M 7139* für Energiekorn beinhaltet.

2.4 Thermische Umsetzung von Biomasse

2.4.1 Vorgänge bei der thermischen Umsetzung

Wie Abbildung 2.9 zeigt, werden während einer thermischen Umsetzung mehrere Teilschritte durchlaufen:

- Trocknung
- Entgasung/ Pyrolyse
- Vergasung
- Oxidation

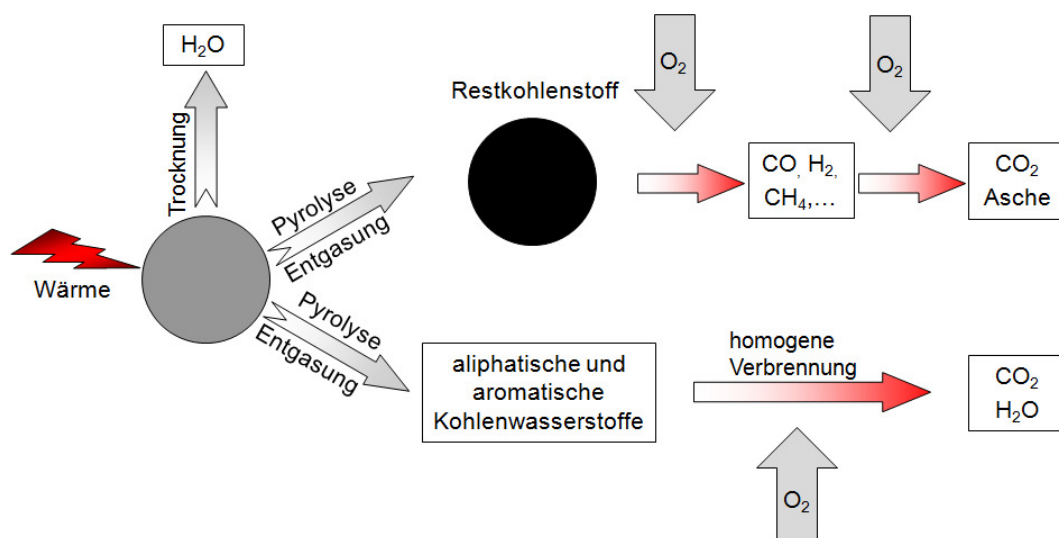


Abbildung 2.9: Thermische Zersetzung eines Brennstoffpartikels (nach [31])

Zuerst wird das Brennstoffpartikel aufgeheizt, dabei verdampft das gebundene Wasser in einem Temperaturbereich bis 150°C und das Partikel wird getrocknet. Anschließend erfolgt die Entgasung des Brennstoffes, die sogenannte Pyrolyse. Das Partikel wird bei einer Temperatur von 150 - 600°C thermisch zersetzt, wobei flüchtige Bestandteile wie aliphatische und aromatische Verbindungen entweichen und ein Aschekohlenstoffgerüst übrig bleibt. Im folgenden Teilschritt wird dieser Restkohlenstoff entweder sofort verbrannt oder es kommt zu einem Zwischenschritt, der Vergasung. Dabei wird der Kohlenstoff unter unterstöchiometrischen Sauerstoffbedingungen im Temperaturbereich zwischen 700° und 900 °C unvollständig umgewandelt und es entstehen brennbare Gase wie Kohlenstoffmonoxid (CO), Wasserstoff (H₂) und Methan (CH₄). Zum Schluss der thermischen Umsetzung findet eine homogene und heterogene Verbrennung statt, wobei alle entstandenen Gase und die restlichen Kohlenstoffbestandteile zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasserdampf (H₂O) oxidiert werden. Übrig bleiben nicht brennbare mineralische Bestandteile, die sogenannte Asche [31, 32, 33].

Bei der thermischen Umsetzung von Biomasse ist vor allem der Teilschritt der Pyrolyse relevant, da in dieser Phase bis zu 85 % des Feststoffs umgesetzt werden. Die Pyrolyse des Brennstoffs findet auch unter Sauerstoffausschluss statt. Obwohl Sauerstoff in der Umgebung des Brennstoffpartikels vorhanden ist, kann dieser aufgrund der ausströmenden Gase nicht an das Partikel gelangen. Nach der Zerstörung erster Makromoleküle wird ab einer Temperatur von 200°C das Brennstoffpartikel während der Verschmelungsphase pyrolytisch zersetzt. Dabei entstehen kondensierbare (Teere) und nicht kondensierbare Gase wie beispielsweise CO₂, CO, H₂O, CH₄ oder H₂. Bei Temperaturen über 500°C werden die entstandenen länger-kettigen Pyrolysegase weiter aufgespalten und es kommt vor allem zur Bildung von CO und H₂. Nach einer vollständigen Pyrolyse bleibt ein Asche- Kohlenstoffgerüst übrig. In Abbildung 2.10 ist der thermische Abbau anhand von Buchenholz dargestellt [32, 33, 34].

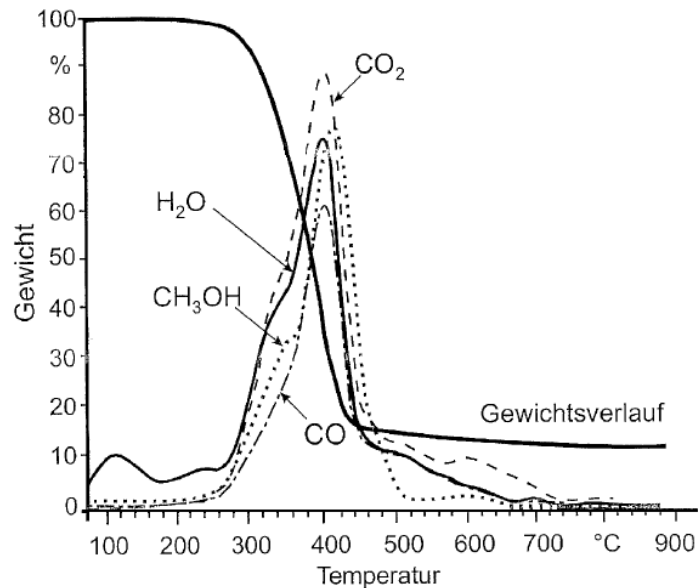


Abbildung 2.10: Thermischer Abbau von trockenem Buchenholz [33]

In der Anfangsphase der Pyrolyse wird H₂O gebildet. Ein Maximum der entstehenden Gase ist bei etwa 400°C zu beobachten. In diesem Temperaturbereich findet der Abbau der Cellulose statt. Das Maximum der Zersetzung von Hemicellulose ist schon bei Temperaturen zwischen 320° und 350°C zu beobachten. Lediglich Lignin wird erst bei etwas höheren Temperaturen abgebaut und ist circa bei 700°C vollständig zersetzt. Diese drei Komponenten bestimmen maßgeblich die Zusammensetzung der Pyrolysegase von Biomassebrennstoffen. Dabei unterscheidet sich die pyrolytische Zersetzungskurve von Holz kaum von jener von Stroh in gemahlener Form [32, 33, 34].

2.4.2 Verfahren zur thermischen Umsetzung

2.4.2.1 Verbrennung

Bei der Verbrennung handelt es sich um eine vollständige thermische Umsetzung des Brennstoffs bei Temperaturen zwischen 800° und 1300°C unter stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Sauerstoffbedingungen. Im Allgemeinen ist dabei vor allem der Teilschritt der Oxidation von Bedeutung.

Bei genauerer Betrachtung der Oxidation des Pyrolysekokspartikels können folgende Vorgänge beobachtet werden (vgl. Abbildung 2.11)

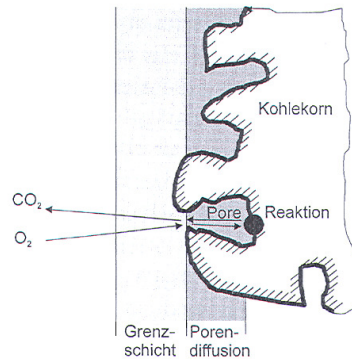


Abbildung 2.11: Verbrennung des Pyrolysekoks [33]

Das Verbrennungsgas Sauerstoff und eventuell auch Wasserdampf strömen an die Reaktionszone des Brennstoffpartikels und diffundieren durch die an der Oberfläche gebildete Gasgrenzschicht in die Poren des Partikels. In den Poren kommt es zur Reaktion des Feststoffes mit dem Oxidationsmittel unter Bildung von Wärme. Die dabei entstandenen Gase diffundieren aus den Poren des Partikels weiter durch die Grenzschicht zur Reaktionszone. Dort werden die flüchtigen Stoffe mit Sauerstoff oxidiert und es entsteht vor allem CO_2 . Der Verbrennungsprozess wird hauptsächlich von der Korngröße und -oberfläche des Partikels beeinflusst [33].

2.4.2.2 Vergasung

Bei der Vergasung wird der Brennstoff mit Hilfe eines Vergasungsmittels, Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf, unterstöchiometrisch zu einem Vergasungsgas mit chemisch gespeicherter Energie umgewandelt. Es handelt sich dabei um eine unvollständige Oxidation mit einer Luftüberschusszahl λ von $0 < \lambda < 1$ bei Temperaturen zwischen 700° und 900°C . Typische Größen für λ sind Werte um 0,2 bis 0,3. Bei den während der Umsetzung entstehenden Brenngasen handelt es sich üblicherweise um Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Wasserdampf, Methan und Luftstickstoff im Fall einer Vergasung mit Luft.

Während der Vergasung werden folgende Schritte durchlaufen:

- Trocknung
- Pyrolyse
- Teil - Oxidation
- Reduktion

Das bei der Teil- Oxidation gebildete CO_2 wird in der nachfolgenden Reduktionszone mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid reduziert (Boudouard Reaktion). Dies ist ein wichtiger Teilschritt der autothermen Vergasung. Prinzipiell kann zwischen autothermer und allothermer Vergasung unterschieden werden.

Bei der autothermen Vergasung wird meistens Luft oder auch Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Die Anwendung von Luft als Vergasungsmittel stellt im Gegensatz zu Sauerstoff eine einfache Variante dar, ergibt jedoch einen geringeren Heizwert des produzierten Gases aufgrund des hohen Anteils an Luftstickstoff. Mit Sauerstoff kann ein stickstoffarmes und heizwertreiches Brenngas hergestellt werden. Nachteile bei der Verwendung von Sauerstoff ergeben sich beim Anlagenbau, da zusätzliche Komponenten erforderlich werden.

Die für die autotherme Vergasung notwendige Energie wird bei der Teil- Oxidation des Brennstoffs freigesetzt.

Im Fall der allothermen Vergasung wird diese Wärmeenergie indirekt durch Wärmeübertrager oder bei Wirbelschichtverfahren über ein erwärmtes Bettmaterial eingebracht. Als Vergasungsmittel wird Dampf eingesetzt, wodurch höhere Heizwerte des Vergasungsgases durch einen hohen Wasserstoffgehalt erreicht werden können. Ebenso wie mit Sauerstoff sind jedoch bei der allothermen Vergasung mit Dampf zusätzliche Anlagenkomponenten nötig, da die externen Wärmeträger vorgewärmt werden müssen. Somit handelt es sich dabei um eine technisch sehr anspruchsvolle Variante, die im Fall von kleinen und mittleren Leistungsbereichen kaum sinnvoll ist.

Im kleineren und mittleren Leistungsbereichen bis 10 MW kommen vor allem Festbettvergaser zum Einsatz, ab 10 MW werden hauptsächlich stationäre und zirkulierende Wirbelschichtvergaser verwendet.

Das erzeugte Produktgas findet einerseits Anwendung bei Zufeuerungen und andererseits nach einer Gasreinigung bei Gasturbinen oder Verbrennungsmotoren zur Stromerzeugung. Weiters wird es bei der Synthese zur Kraft- und Treibstoffherstellung eingesetzt [32, 33, 35].

2.4.2.3 Pyrolyseverfahren

Wird die Pyrolyse als eigenständiges Verfahren eingesetzt, können damit Brenngas, kondensierbare Kohlenwasserstoffen (Pyrolyseöle) oder Pyrolysekoks hergestellt werden. Es wird dabei zwischen langsamer und schneller Pyrolyse (Flashpyrolyse) unterschieden. Die langsame Pyrolyse wird hauptsächlich für die Herstellung von Holzkohle und für die Torrefizierung angewendet. Sie findet bei niedrigen Temperaturen mit geringen Aufheizraten und langen Verweilzeiten statt. Bei der Flashpyrolyse kommt es zur Bildung von Pyrolyse- oder Bioölen. Dafür sind Temperaturen von 450° bis 600°C, hohe Aufheizraten und kurze Verweilzeiten am geeignetsten [32, 36, 37, 38].

Wesentlichen Einfluss auf die Pyrolyse und auf die Produktgaszusammensetzung sowie -ausbeute haben Prozessparameter wie:

- Aufheizrate
- Reaktionsdruck
- Temperatur

- Verweilzeit im Reaktionsbereich
- Entgasungsatmosphäre

Ebenso beeinflusst der Brennstoff selbst durch seine Struktur, die Partikelgröße und -form, und seinen Feuchtegehalt den Vorgang der Pyrolyse. In Abbildung 2.12 ist der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung von Pyrolysegas, -koks und flüssigen Pyrolyseprodukten im Fall von Mandelschalen dargestellt. Mandelschalen haben eine ähnliche Elementarzusammensetzung wie Sägemehl [34].

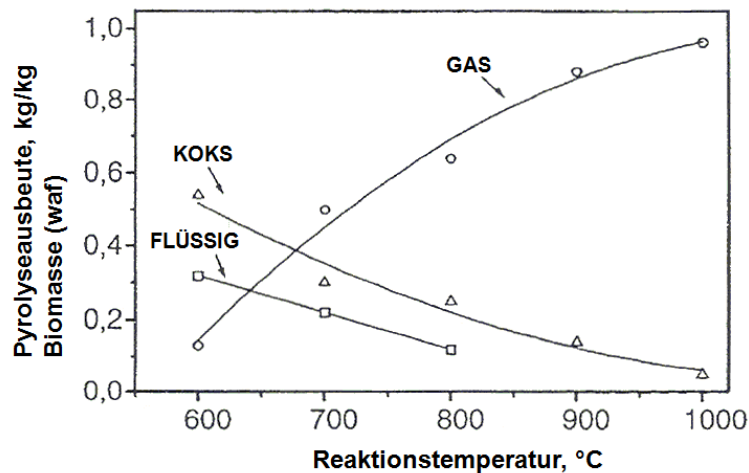


Abbildung 2.12: Produkte bei der Pyrolyse von Mandelschalen im Flugstromverfahren in Abhängigkeit der Temperatur [34]

Im Diagramm ist erkennbar, dass bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen eher Koks und flüssige Produkte gebildet werden. Im höheren Temperaturbereich steigt der Anteil an Pyrolysegas stetig an, während kaum noch Kohlenwasserstoffe kondensieren [34].

Bei der Herstellung von Pyrolysegas für eine weitere Vergasung oder Verbrennung sind kondensierbare Kohlenwasserstoffe - sogenannte Teere - nicht erwünscht. Teere werden an kalten Oberflächen flüssig und können somit Leitungen oder Rohre verstopfen oder Ofenräume verschmutzen. Es gibt mehrere Möglichkeiten den Teergehalt zu reduzieren beziehungsweise Teer aus dem Pyrolysegas zu entfernen:

- Physikalische Teerentfernung
- Katalytische Teerentfernung
- Thermische Teerentfernung

Meistens werden physikalische Methoden eingesetzt. Dafür werden üblicherweise Wäscher, Elektrofilter oder Filter mit Filtermedium verwendet. Ein Nachteil dieser Methoden ist, dass für die Auskondensierung und Abscheidung des Teers das Pyrolysegas abgekühlt werden muss. Bei der

katalytischen Entfernung ist es nicht notwendig das Gas abzukühlen, da diese in einem Temperaturbereich von 800° bis 950°C am effektivsten ist. Meistens werden Katalysatoren aus unempfindlichen nicht metallischen Materialien (z.B. Dolomit oder Kalkspat) oder aus Metallen wie Nickel eingesetzt. Teer wird dabei katalytisch in kürzere Kohlenwasserstoffverbindungen gespalten. Probleme gibt es bei dieser Methode durch Koksablagerungen am Katalysator, da kürzere Kohlenwasserstoffketten spezifisch mehr Wasserstoff benötigen als Teer. Die dritte Methode zur Teerentfernung ist das thermische Cracken des Teers in kurz-kettige nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe. Dies kann als Zwischenschritt nach der Pyrolyse durch eine partielle Oxidation mit Luft oder Sauerstoff geschehen [39].

Eine weitere Möglichkeit der thermischen Entfernung ist das Cracken des Teers durch sekundäre Pyrolysereaktionen. Dabei werden die Gase, die aus dem Brennstoffpartikel austreten, entweder an der heißen Oberfläche des Asche- Koksgerüsts gespalten oder sie reagieren bei höheren Temperaturen miteinander zu kürzeren Kohlenwasserstoffketten und Wasserstoff. Ein Vorteil dieser Methode gegenüber der physikalischen Teerentfernung ist die Nutzung der Energie des Teers. Teer hat im Fall von Biomasse einen hohen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (siehe Abbildung 2.13), daher ist es sinnvoll, diese Energie zu nutzen [34].

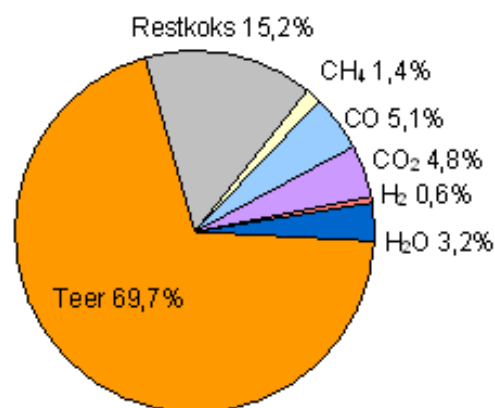


Abbildung 2.13: Teeranteil an den flüchtigen Bestandteilen von Fichtenholz [40]

Im kommenden Abschnitt wird das Entgasungsverhalten am Beispiel von Stroh näher betrachtet.

Entgasungsverhalten von Stroh

Di Blasi und Lanzetta [41] untersuchten das Entgasungsverhalten von Stroh. Im Vergleich zu Holz ist bei einer Flashpyrolyse von Stroh eine höhere Ausbeute an Gas und Pyrolysekoks zu beobachten. Dies lässt sich einerseits eventuell durch einen eingeschränkten Wärmetransport aufgrund der kleineren Strohpartikel erklären und andererseits durch den katalytischen Effekt der kaliumoxidreichen Asche,

die die Bildung von Koks fördert. Auch Stenseng [42] stellte bei seinen Versuchen fest, dass die enthaltenen Salze der Strohasche eine katalytische Wirkung auf die Pyrolysekoksbildung haben. Es wurden dabei die Ergebnisse von gewaschenem Stroh mit jenen von ungewaschenem Stroh verglichen. Prinzipiell kann die Pyrolyse von Stroh bei höheren Temperaturen in zwei Schritte eingeteilt werden. Im ersten Reaktionsschritt ist der Abbau größer als im Zweiten und es kommt dabei zur Bildung von Flüchtigen und einem festen Zwischenprodukt. Im Zweiten wird der Feststoff weiter entgast und zurück bleibt ein kohlenstoffhaltiger Rückstand.

Di Blasi [43] verglich ebenso das Entgasungsverhalten von nicht gewaschenem Stroh mit Gewaschenem. Hinsichtlich des Ascheschmelzverhaltens und auftretender Korrosionsschäden bei der Verbrennung alternativer Biomasse ist es sinnvoll, Stroh auszuwaschen. Die Ergebnisse der Versuche von Di Blasi zeigen ebenfalls, dass die Reaktivität während der Verbrennung bei gewaschenem Stroh geringer ist gegenüber jener von Unbehandeltem. Bei der Betrachtung der hauptsächlich entstehenden Gase CO_2 , CO und CH_4 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur ist erkennbar, dass der CO_2 - Gehalt für unbehandeltes Stroh höhere Werte aufweist als für Gewaschenes (vgl. Abbildung 2.14). Dies lässt sich aufgrund des höheren Anteils an Koks erklären. Bei etwas höheren Temperaturen (750 - 1000 K) ist eine größere Steigerung des CO - Gehalts bei gewaschenem Stroh erkennbar. Die CH_4 - Bildung zeigt genauso wie die anderen Gasprodukte (H_2 , C_2H_4 und C_2H_6) kaum einen Unterschied zwischen Stroh in gewaschener und ungewaschener Form.

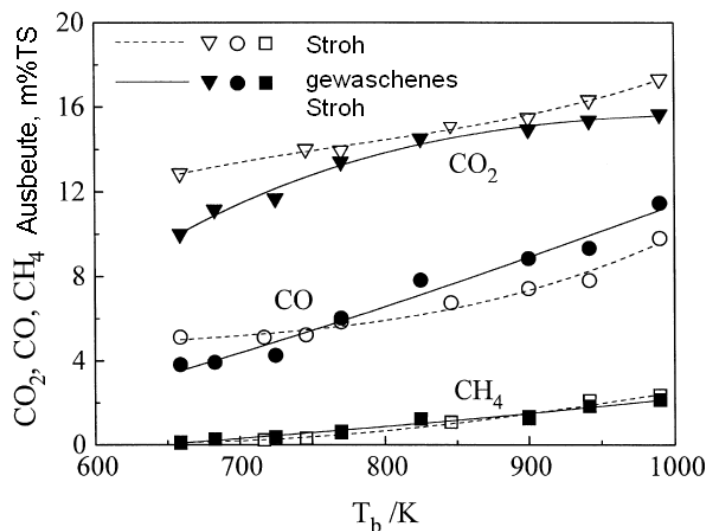


Abbildung 2.14: Vergleich der Gasausbeute bei der Pyrolyse von Stroh und gewaschenem Stroh [43]

Die entstehenden Pyrolysegase zeigen bei noch höheren Temperaturen bis zu 1200°C (siehe Abbildung 2.15), dass der H_2 - sowie der CO - Gehalt exponentiell mit Erhöhung der Temperatur ansteigen.

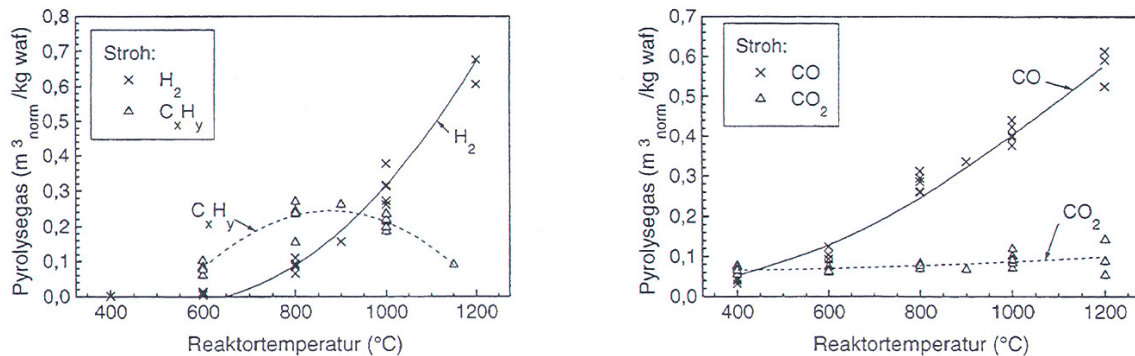


Abbildung 2.15: Pyrolysegas von Stroh in Abhängigkeit der Temperatur [34]

Dies lässt sich einerseits aufgrund der heterogenen Boudouard Reaktion (2.1), bei der das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen auf der Seite von CO liegt und andererseits durch die Entstehung von H₂ und CO aufgrund der heterogenen Wassergasreaktion (2.2) erklären. Ein Ansteigen des H₂-Gehalts ergibt sich zusätzlich durch das Cracken von Kohlenwasserstoffen bei höheren Temperaturen aufgrund von sekundären Pyrolysereaktionen unter Freisetzung von Wasserstoff (z.B. Zersetzung von Methan (2.3)).



Kohlenwasserstoffe werden zumeist im Temperaturbereich von 800° bis 900°C gebildet. Bei höheren Temperaturen sinkt der Gehalt wieder ab. Die Bildung von Kohlendioxid ist über den gesamten Temperaturbereich konstant [34].

2.5 Ascheschmelzverhalten

2.5.1 Schmelzverhalten von Biomasseaschen

Das Ascheschmelzverhalten von Biomasse, vor allem von landwirtschaftlichen Reststoffen wie Stroh, bereitet teilweise große Schwierigkeiten während deren Verbrennung. Es kann dabei zum Erliegen der Verbrennung kommen bis hin zur Zerstörung von Anlageteilen. Durch ein Schmelzen der Flugasche können die Wände des Feuerraums sowie des Wärmetauschers verunreinigt werden, wodurch die Funktion aufgrund eines schlechteren Wärmeübergangs eingeschränkt wird. Außerdem ist es schwierig, diese Ablagerungen zu entfernen.

Das Ascheschmelzverhalten ist im Wesentlichen abhängig von der Zusammensetzung der Asche. Die Asche besteht aus vielen anorganischen Verbindungen, die entweder einen positiven oder negativen Einfluss auf deren Schmelzverhalten zeigen. Die häufigsten vorkommenden Elemente dabei sind Silizium (Si), Kalium (K), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Phosphor (P) und Natrium (Na). Calcium und teilweise Magnesium wirken sich positiv auf das Ascheschmelzverhalten aus und erhöhen meistens den Ascheschmelzpunkt. Im Gegensatz dazu haben vor allem Kalium, Natrium und Silicium durch die Bildung von niedrig schmelzenden Alkalisilikaten einen umgekehrten Einfluss auf den Schmelzpunkt. Im Fall von Magnesium wird gelegentlich auch ein gering senkender Einfluss beobachtet (siehe Formel 2.4 und 2.5) (nach [44] aus [17], [45]).

Abbildung 2.16 zeigt durchschnittliche Aschezusammensetzungen von Biomasse im Vergleich zu Kohle.

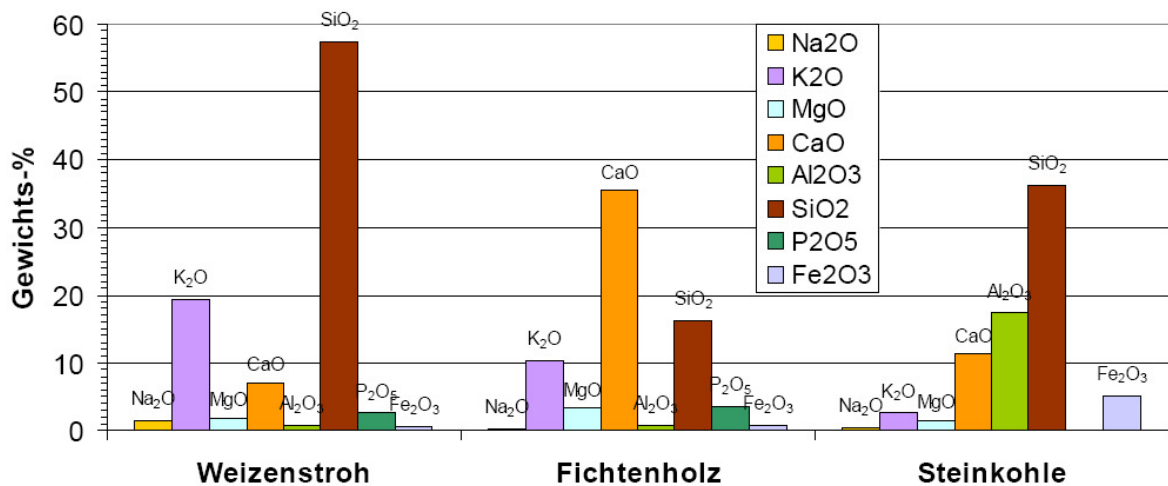


Abbildung 2.16: Durchschnittliche Aschezusammensetzung von Weizenstroh, Fichtenholz und Kohle angegeben in Oxiden [46]

Beim Vergleich von Weizenstroh mit Fichtenholz ist zu sehen, dass die Gehalte der meisten Komponenten unterschiedlich sind. Dabei sind vor allem Erdalkalimetalle (Ca und Mg) und Alkalimetalle (K und Na) sowie Silicium gegensätzlich vorhanden. Die Konzentration an Calcium ist im Fall von Holz asche viel höher als jene von Stroh. Umgekehrt ist der Kaliumgehalt bei der Asche von Stroh größer. Ebenso hat Weizenstrohasche einen viel höheren Anteil an Silicium, während der Magnesiumgehalt kaum Unterschiede aufweist.

Im Allgemeinen ist der Anteil an Elementen, die den Ascheschmelzpunkt erniedrigen, in der Asche von Weizenstroh höher. Dadurch lassen sich die niedrigen Sinter- und Erweichungstemperaturen gegenüber von Holz asche erklären. In Tabelle 2.5 sind typische Temperaturen des Schmelzens von unterschiedlichen Biomasseaschen angeführt [16, 17].

Tabelle 2.5: Schmelzverhalten unterschiedlicher Biomasseaschen

| | Sinter- temperatur [°C] | Erweichungs- temperatur [°C] | Halbkugel- temperatur [°C] | Fließ- temperatur [°C] | Quelle |
|-------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------|
| Buchenholz | 1140 | 1260 | 1310 | 1340 | [16] |
| Fichtenholz | 1110 - 1340 | 1410 - 1640 | 1630 - >1700 | >1700 | [16] |
| Miscanthus | 820 - 980 | 820 - 1160 | 960 - 1290 | 1050 - 1270 | [16] |
| Winterweizenstroh | 800 - 860 | 860 - 900 | 1040 - 1130 | 1080 - 1120 | [16] |
| Winterweizenganzpflanze | 970 - 1010 | 1020 | 1120 - 1170 | 1180 - 1220 | [16] |
| Weizenkörner | - | 687 | 887 | 933 | [17] |

Anhand der verschiedenen Ascheschmelztemperaturen ist erkennbar, dass Asche von Holz später erweicht als jene von alternativer Biomasse. Egal ob Ganzpflanzen wie Miscanthus, Weizen oder dessen Stroh, die Aschen dieser Brennstoffe beginnen sehr früh zu sintern und haben meist eine Erweichungstemperatur unter 1000°C. Weizenkörner zeigen ein wesentlich schlechteres Ascheschmelzverhalten mit einer Fließtemperatur unter 1000°C. Bei der Verbrennung von Stroh oder Ganzpflanzen sind daher Feuerraumtemperaturen von maximal 800° bis 900°C möglich. Zusätzlich macht es Sinn, den Rost und den Feuerraum zu kühlen.

Eine Abschätzung der Erweichungs- (DT) und Fließtemperatur (FT) ist mit Hilfe des Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalts durch folgende Formeln (2.4 und 2.5) möglich [17].

$$DT = 1172 - 53,9 K + 252,7 Ca - 788,4 Mg \quad (2.4)$$

$$FT = 1369 - 43,4 K + 192,7 Ca - 698 Mg \quad (2.5)$$

Eine weitere Möglichkeit einer annähernden Ermittlung der Erweichungstemperatur kann mittels Phasendiagramme erfolgen. Phasendiagramme gibt es von reinen Stoffen sowie von Mehrkomponentensystemen. Anhand dieser Diagramme lassen sich die verschiedenen Phasen wie fest, flüssig, gasförmig oder Mischphasen ablesen, die zwei oder mehrere Stoffe bei einer bestimmten Zusammensetzung und Temperatur miteinander bilden (siehe Abbildung 2.17).

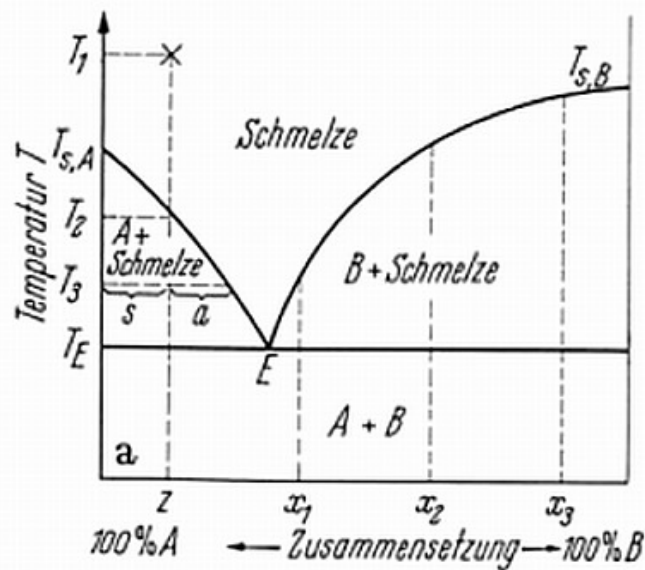


Abbildung 2.17: Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems AB [47]

Durch eine Mischung von Stoffen wird immer der Schmelzpunkt T_S der Reinelemente herabgesetzt. Es können sich bei bestimmten Zusammensetzungen sogenannte Eutektika E bilden. Bei der eutektischen Zusammensetzung schmilzt ein Feststoff bei der niedrigst möglichen Temperatur T_E komplett wie eine Reinsubstanz.

2.5.2 Zusätze zur Erhöhung des Schmelzpunkts

Für eine Erhöhung der Ascheerweichungstemperatur von alternativer Biomasse können Zusatzstoffe beigegeben werden, die einen hohen Anteil an Erdalkalimetallen wie Calcium und Magnesium besitzen sollten. Verwendet werden dafür meist Stoffe wie Kalkmehl, Dolomitkalkmehl oder Melasse. Ergebnisse aus der Literatur [28, 48, 49] zeigen, dass die Ascheerweichungstemperatur durch Kalkzusätze erhöht wird. Diese inerten Zusatzstoffe haben jedoch negative Auswirkungen auf die Abriebfestigkeit, den sowieso schon höheren Aschegehalt und den Heizwert des Brennstoffs. Melasse wurde in der Literatur nur als Bindemittel getestet, wobei eine Erhöhung der Festigkeit festgestellt werden konnte.

Bei den Untersuchungen für diese Arbeit wurden als Zusatzstoffe Kalkmehl, Hochofenschlacke und Melasse aufgrund ihrer hohen Erdalkalimetallgehalte eingesetzt.

2.5.2.1 Hochofenschlacke

Hochofenschlacke ist mengenmäßig das wichtigste Nebenprodukt bei der Stahlproduktion im Hochofenprozess, wobei circa 280 kg Schlacke pro Tonne flüssigen Stahl anfallen. Unter Schlacke wird

ein amorph oder kristallin erstarrter Rückstand aus dem Schmelzvorgang bezeichnet. Die Hauptbestandteile sind dabei basische (CaO , MgO) und saure (SiO_2 , Al_2O_3) Oxide, die mehr als 95 % der Schlackenkomponenten ausmachen. Tabelle 2.6 zeigt Mittelwerte für die chemische Zusammensetzung einer Stahlroheisenschlacke und der für die Versuche verwendeten Hochofenschlacke.

Tabelle 2.6: Chemische Zusammensetzung von Hochofenschlacke

| | Stahlroheisenschlacke [50] [%] | Hochofenschlacke [%] |
|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| SiO_2 | 33,2 - 38,4 | |
| Al_2O_3 | 9,1 - 12,0 | |
| CaO | 35,6 - 41,7 | 34,33 |
| MgO | 7,0 - 12,2 | 8,58 |
| Fe ges. | 0,2 - 0,6 | |
| Mn ges. | 0,2 - 0,7 | |
| Na_2O | 0,3 - 0,6 | |
| K_2O | 0,6 - 0,8 | 1,13 |
| S ges. | 1,1 - 2,0 | |
| TiO_2 | 0,5 - 2,7 | |

Es ist zu sehen, dass die verwendete Hochofenschlacke einen geringen CaO - Gehalt und einen höheren K_2O - Gehalt gegenüber den Durchschnittswerten einer Stahlschlacke besitzt. Grundsätzlich hat Schlacke aus der Stahlproduktion einen großen Anteil an CaO - und MgO - Verbindungen, welche einen positiven Effekt auf das Ascheschmelzverhalten ausüben. Der Kaliumgehalt ist verhältnismäßig gering. Die Schmelztemperatur von Hochofenschlacke liegt bei etwa 1250° bis 1350°C .

Verwendung findet Hochofenschlacke nach ihrer Aufbereitung im Straßen- oder Wegebau oder als Düngemittel in der Land- und Forstwirtschaft. Meistens wird Hochofenschlacke jedoch granuliert zu Hüttensand und als Zuschlagstoff in der Zementherstellung eingesetzt. Auf jeden Fall wird versucht, eine Deponierung der Schlacke aufgrund hoher Kosten zu vermeiden [50, 51, 52].

2.5.2.2 Melasse

Melasse ist ein Nebenprodukt der Zuckerproduktion aus Zuckerrohr oder Zuckerrüben. Ihre Konsistenz ist zähflüssig - ein dunkelbrauner Zuckersirup, in dem noch ein Teil des Zuckers (circa 48 %) gebunden ist. Bei der Produktion aus Zuckerrohr fallen pro Tonne Rohstoff etwa 47,5 kg Melasse an, bei Zuckerrüben sind es etwa 32,5 kg. Neben dem Zucker enthält Melasse circa 10 % lösliche anorganische Verbindungen, welche in Tabelle 2.7 angeführt sind.

Tabelle 2.7: Anorganische Gehalte von Melasse aus Zuckerrüben und Zuckerrohr [53]

| | Zuckerrübe [% TM] | Zuckerrohr [% TM] |
|----|----------------------|----------------------|
| Mg | 0,05 | 0,40 |
| P | 0,04 | 0,10 |
| Ca | 0,40 | 0,60 |
| Na | 1,00 | 0,20 |
| Cl | 1,20 | 1,30 |
| K | 3,50 | 3,50 |
| N | 1,6 - 2,0 | 0,2 - 0,8 |

Dabei ist zu sehen, dass der Kaliumgehalt bei beiden Produkten relativ hoch liegt. Im Fall von Zuckerrohr ist jedoch der Calcium- und vor allem der Magnesiumgehalt höher als bei Zuckerrübenmelasse.

Melasse wird in verschiedenen Gebieten eingesetzt. Dies ist einerseits in der Fermentationsindustrie zur Herstellung von beispielsweise Ethanol oder Zitronensäure. Andererseits wird Melasse auch direkt als Lebensmittel oder auch als Futtermittel für Tiere verwendet. Eine weitere Anwendung von Melasse ist jene als Bindemittel. Dies geschieht zum Beispiel in der Zementindustrie oder in der Kohleindustrie bei der Herstellung von Briketts. Die Verbrennung von Melasse ist zusätzlich umweltfreundlich, da nur Wasserdampf und Kohlendioxid freigesetzt werden. Für Anwendungen mit nachfolgender Verbrennung wird aufgrund des niedrigeren Stickstoffgehalts hauptsächlich Zuckerrohrmelasse als Zuckerrübenmelasse verwendet [53].

2.5.2.3 Kalkmehl

Bei Kalkmehl handelt es sich um einen fein gemahlene Kalkstein, der hauptsächlich aus CaCO_3 besteht. Für die Untersuchungen mit Zusatzstoffen wurde Kalkmehl mit einem Anteil an CaCO_3 von $\geq 95\%$ und an MgCO_3 von $\geq 4\%$ verwendet. Bei den restlichen 1% handelt es sich um Verunreinigungen, die meistens von Ton stammen.

Die Gewinnung des Kalksteins erfolgt hauptsächlich im Tagebau, wobei dieser aus dem Steinbruch gesprengt oder gebrochen wird und anschließend bis zur gewünschten Korngröße aufbereitet wird.

Erhitzt man Calciumcarbonat auf Temperaturen von 900° bis 1200°C , erfolgt das sogenannte Kalkbrennen, indem sich Calciumcarbonat zu Calciumoxid und Kohlendioxid zersetzt (2.6).



Verwendung findet Kalkstein vor allem in der Bauindustrie als Werkstoff oder Schotter sowie in seiner gebrannten Form für Mörtel und Zement. Ebenso wird Kalkmehl zur Herstellung von beispielsweise Soda, Düngemittel oder zur Rauchgasentschwefelung eingesetzt sowie in der Metallurgie als Entschwefelungs- und Schlackenbildungsmittel [54].

2.6 Thermischer Einsatz von Biomasse - Stand der Technik

Für die thermische Verwertung von Biomasse im Zuge einer Verbrennung gibt es mehrere Möglichkeiten, wobei der Brennstoff die Vorgehensweise bestimmt. Feuerungstechniken für Holz sind nicht immer auch für alternative Biomasse wie landwirtschaftliche Reststoffe oder Ganzpflanzen geeignet. Die Wahl der richtigen Feuerungstechnik ist von der Art, Form, Korngröße, Zusammensetzung etc. des Biomassebrennstoffs sowie von der geforderten Anlagengröße abhängig. In Tabelle 2.8 ist ein Überblick über die geeigneten Fördersysteme und Feuerungstechnologien in Abhängigkeit dieser Parameter aufgelistet.

Tabelle 2.8: Geeignete Fördereinrichtungen und Feuerungstechnologien für Biomassebrennstoffe [16]

| Form | max. Partikelgr. | geeignete Fördereinrichtung | geeignete Feuerungstechnologie | Anlagenleistung [55] |
|----------------------------|------------------|---|--|--|
| Schüttgut | <5 mm | Einblasvorrichtung | Einblasfeuerung, Muffelfeuerung, zirkulierende FB | 0,5 - 10 MW 0,5 - 10 MW 30 - 100 MW |
| Schüttgut | <50 mm | Schneckenförderer | Unterschubfeuerung, Rostfeuerung, stationäre FB, zirkulierende FB | 0,01 - 2,5 MW 0,015 - 60 MW 5 - 50 MW 30 - 100 MW |
| Schüttgut | <100 mm | Vibrationsrinnen, Trogkettenförderer | Rostfeuerung, stationäre FB | 0,015 - 60 MW 5 - 50 MW |
| Schüttgut | <500 mm | Schubböden, Stückholzbesicker | Rostfeuerung, stationäre FB | 0,015 - 60 MW 5 - 50 MW |
| vorzerkleinerte Ballen | <50 mm | Ballenzerreißer Einblasvorrichtung oder Förderschnecken | Einblasfeuerung, Rostfeuerung, stationäre FB, zirkulierende FB | 0,5 - 10 MW 0,015 - 60 MW 5 - 50 MW 30 - 100 MW |
| Ballen, Ballenschnitten | Ganzballen | pneumatische Ballenförderer | Rostfeuerung, Zigarrenfeuerung | 0,015 - 60 MW ≥3 MW |
| Pellets | <30 mm | Schneckenförderer | Unterschubfeuerung, stationäre FB zirkulierende FB | 0,01 - 2,5 MW 5 - 50 MW 30 - 100 MW |
| Briketts | <120 mm | Schubböden, Stückholzbesicker | Rostfeuerung, stationäre FB | 0,015 - 60 MW 5 - 50 MW |

Zur Verbrennung alternativer Biomasse werden hauptsächlich Rostfeuerungen sowie stationäre und zirkulierende Wirbelschichten verwendet. Im Fall von Halmgut kommt oft die Zigarrenfeuerung zum Einsatz. Die Unterschubfeuerung ist aufgrund des hohen Aschegehalts dieser Brennstoffe nicht geeignet. Schwierigkeiten bei der Verbrennung können zusätzlich das niedrige Ascheschmelzverhalten und die erhöhten Gehalte an Kalium, Chlor und Stickstoff bereiten [16, 56].

2.6.1 Zigarrenabbrandfeuerung

Bei der in Dänemark entwickelten Zigarrenabbrandfeuerung werden Halmgutballen stirnseitig abgebrannt. Dies funktioniert durch ein kontinuierliches Einbringen der Ballen mit Hilfe eines hydraulischen Schiebers (siehe Abbildung 2.18). Ein Zurückbrennen wird durch eine Wasserkühlung, eine Rückbrandklappe und die Zufuhr der Ballen mit einer Mindestgeschwindigkeit verhindert.

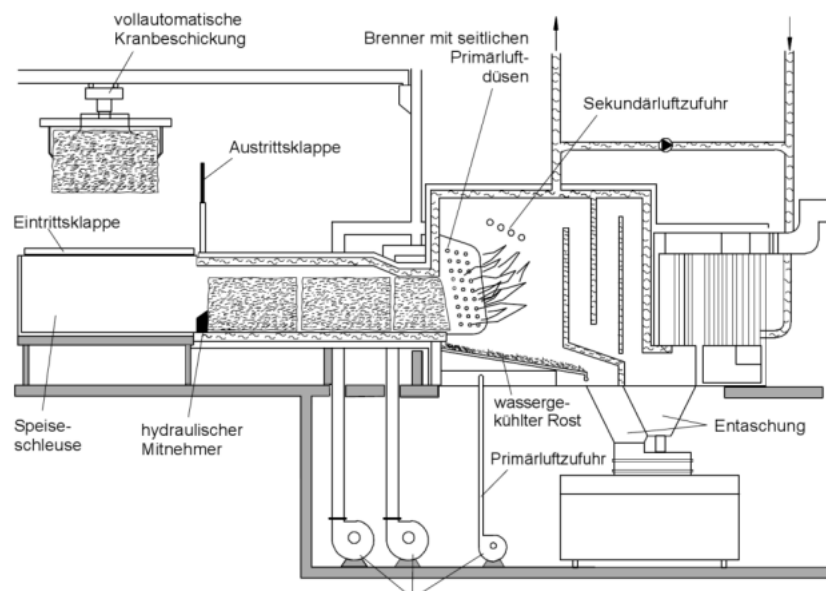


Abbildung 2.18: Darstellung der Zigarrenabbrandfeuerung zur thermischen Nutzung von Stroh [55]

Nach dem Eintreten des Strohballens in den Feuerungsraum kommt es zu einer sofortigen Vergasung, bei der etwa 80 % des Brennstoffes umgesetzt werden. Die restliche Biomassekohle und -asche fällt auf einen wassergekühlten Schrägrost. Somit handelt es sich bei der Zigarrenabbrandfeuerung um eine spezielle Form der Rostfeuerung. Am Rost wird die Biomassekohle durch zusätzlich zugeführte Primärluft vollständig ausgebrannt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Feuerraumtemperatur 900°C nicht überschreitet, um Ascheverschmelzungen zu verhindern. Die Feuerraumwände werden dafür mit Wasser oder durch Rauchgasrezirkulierung gekühlt. Die gebildeten Brenngase werden mit Sekundärluft nachverbrannt und die anfallende Asche gelangt durch einen Trichter am Ende des

Rostes in einen Sammelbehälter. Häufig handelt es sich dabei um eine Nassentaschung, wobei der Behälter mit Wasser gefüllt wird [57, 55].

Nachteilig erweist sich bei dieser Feuerungsart, dass ein Brennstoffvortrocknen kaum möglich ist und daher Brennstoffe über 20 % Wassergehalt nicht dafür geeignet sind. Probleme gibt es auch beim Ballenwechsel. Es kommt dabei zu einer deutlichen Abkühlung der Verbrennungstemperatur, wodurch instationäre Zustände vorliegen und der Kohlenmonoxidgehalt im Abgas erhöht wird [55].

Ein Vorteil dieser Methode ist das Wegfallen der Brennstoffaufbereitung.

Eine mögliche Feuerungstechnologie, mit der zerkleinertes Stroh verbrannt werden kann, ist die Schüttgutfeuerung. Dabei werden durch eine kontinuierliche Beschickung die Schwierigkeiten eines Ballenwechsels vermieden.

Eingesetzt wird diese Feuerung für eine thermische Mindestleistung von circa 3 Megawatt [16, 55, 56].

2.6.2 Rostfeuerung

Die Rostfeuerung eignet sich weitgehend für alle Brennstoffe, da sie unempfindlich gegenüber einem hohen Wassergehalt sowie einer ungleichmäßigen Korngrößenverteilung ist. Lediglich die untere Grenze der Korngröße ist durch die Spaltenbreite der Rostelemente limitiert. Es gibt verschiedene Varianten der Rostfeuerung, die sich durch ihre Neigung und Bewegungsart unterscheiden. Dies sind beispielsweise der Vorschub-, Wander-, oder Walzenrost.

Die thermische Umsetzung bei einer Rostfeuerung ist in verschiedene Zonen aufgeteilt. Am Beginn erfolgt das Trocknen und Aufheizen des Brennstoffs. Anschließend wird dieser pyrolytisch zersetzt und vergast bis im letzten Bereich die entstandene Kohle ausgebrannt wird. Die Asche wird in einem Behälter aufgefangen und meistens mittels Schneckenaustrag weitertransportiert. Mit Hilfe einer entsprechenden Primärluftführung ist es möglich, eine optimale thermische Umsetzung zu erreichen. Durch unterstöchiometrische Bedingungen wird eine effiziente NO_x -Reduktion erzielt. Die Primärluft wird zwischen den Roststäben zugeführt, wodurch eine Kühlung des Rostes ermöglicht wird. Meist ist es jedoch notwendig, um Ascheschmelzen zu vermeiden, die Rostelemente zusätzlich mit Wasser zu kühlen. Ebenso ist es wichtig, eine gleichmäßige Aufteilung des Brennguts am Rost zu erreichen. Dies ist durch eine dementsprechende Aufgabe des Brennstoffs am Rost und eine kontinuierliche langsame Rostbewegung möglich. Prinzipiell finden Ascheverschlackungen und -agglomerationen bei Rostfeuerungen weniger oft statt als bei Wirbelschichtfeuerungen.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode sind die geringen Investitionskosten für kleine Anlagen. Nachteilig für den Wirkungsgrad der Feuerung erweist sich die schlechte Durchmischung von Brennstoff, Rauchgas und Verbrennungsluft [16, 55, 56, 57, 58].

Bei biogenen Brennstoffen wird hauptsächlich der Vorschubrost verwendet. Neuere Vorschubroste sind in mehrere Rostzonen unterteilt, die neben der Primärluftzuführung einzeln regelbar sind (siehe Abbildung 2.19), wodurch eine optimale Verbrennung gewährleistet werden kann. Für die Feuerung

von trockenen Brennstoffen und Brennstoffen mit einem niedrigen Ascheschmelzverhalten, wie zum Beispiel Stroh und Ganzpflanzen, wird eine Gleichstromfeuerung eingesetzt.

Die Sekundärluft wird entweder oberhalb des Rostes oder erst vor der Brennkammer eingeblasen, um einen vollständigen Ausbrand zu gewährleisten [16, 55, 56, 57, 58].

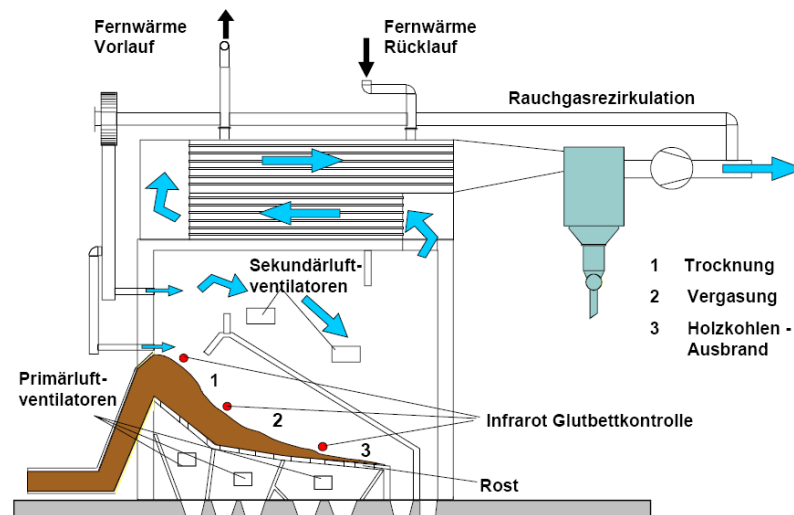


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung einer Schrägvorschubrostfeuerung mit dreifach geteiltem Rostbereich und Primärluftzufuhr [56]

Ein weiterer, oft wichtiger Rost ist der Wanderrost. Dabei bleibt während des Verbrennens das Brennstoffbett in Ruhe. Dies bewirkt zwar eine schlechte Durchmischung des Brennstoffs, jedoch kommt es dadurch auch kaum zu Aufwirbelungen von unverbrannten Partikeln und Flugasche. Außerdem lässt sich die thermische Umsetzung bei dieser Variante gut regeln. Durch die Primärluftzuführung durch die Schlitze des Rostes wird der Rost zusätzlich gut gekühlt, vor allem bei der Rückbewegung der Rostglieder [16, 56, 57, 58].

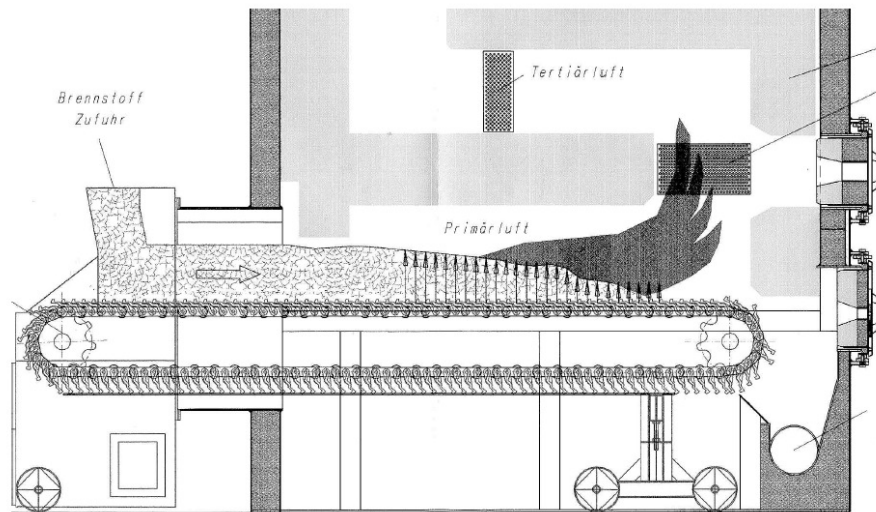


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung eines Wanderrostes [16]

2.6.3 Wirbelschichtfeuerung

Bei der Wirbelschichtfeuerung wird zwischen stationärer und zirkulierender Wirbelschicht unterschieden. Beide Arten sind für die Verbrennung von Biomasse geeignet. In beiden Fällen wird der Brennstoff im heißen Bettmaterial umgesetzt, wofür üblicherweise Silikatsand verwendet wird. Zuerst wird das Bettmaterial, das etwa 98 - 99 % des Gemisches ausmacht, vorgeheizt und anschließend wird die Biomasse direkt ins Bett aufgegeben, was aufgrund der hohen Reaktivität der Biomasse notwendig ist. Durch den sogenannten Anströmboden wird die Primärluft über den gesamten Querschnitt eingeblassen und das Bett in Schwebelage gehalten. Im Wirbelbett herrscht während der Verbrennung eine homogene Temperaturverteilung, da das Bettmaterial die freiwerdende Verbrennungswärme aufnimmt. Ein weiterer Vorteil bei dieser Verbrennung ist die Unempfindlichkeit in Bezug auf den Wasser- sowie Aschegehalt. Außerdem ist eine Zugabe von Additiven wie beispielsweise Kalkmehl zur Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens leicht durchführbar.

Die Betttemperatur bei Wirbelschichtfeuerungen beträgt normalerweise zwischen 800° und 900°C. Es ist erforderlich, die Feuerraumtemperatur genau zu regeln, damit es zu keinen Ascheerweichungen und Agglomerationen mit dem Bettmaterial kommt und infolgedessen das Wirbelbett zusammenbricht [16].

Stationäre Wirbelschichten werden bei einer thermischen Leistung von circa 5 bis 50 MW eingesetzt. Die Gasgeschwindigkeit beträgt dabei 1 - 2 m/s, um das Bett in Schwebelage zu halten. Ein erheblicher Vorteil der stationären Wirbelschicht gegenüber der Zirkulierenden ist die Flexibilität in Bezug auf die Korngröße. Es können Brennstoffstücke bis zu circa 100 mm eingesetzt werden. Nachteilig wirkt sich die hohe Staubbelastung des Rauchgases aus. Ein Großteil der Asche geht als Flugasche in die notwendige Entstaubungseinrichtung im Abgasstrom [16, 55].

Zirkulierende Wirbelschichten werden aus ökonomischen Gründen ab einer thermischen Leistung von etwa 30 MW eingesetzt. Die Anströmgeschwindigkeit wird gegenüber der stationären Wirbelschicht auf bis zu 5 bis 10 m/s gesteigert. Diese bewirkt eine vermehrte Austragung von Bettmaterial und Brennstoff und eine Rückführung ins Wirbelbett ist notwendig (siehe Abbildung 2.21) [16, 55].

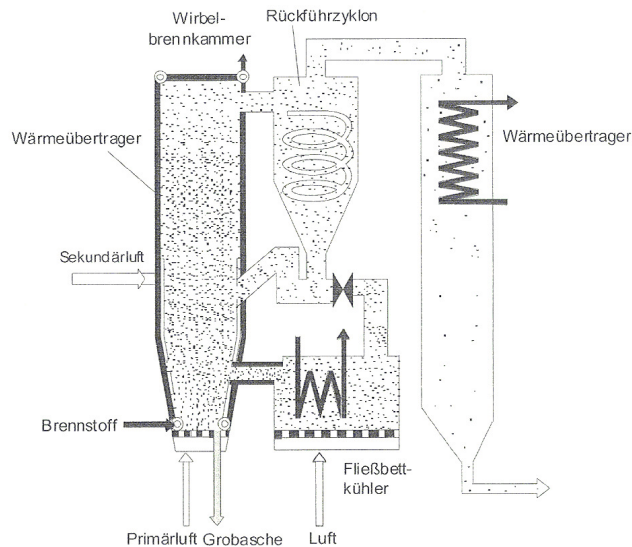


Abbildung 2.21: Zirkulierende Wirbelschicht [55]

Die Abtrennung des Bettmaterials vom Rauchgas geschieht in einem nachgeschalteten Zyklon. Durch die Rückführung des abgekühlten Materials kann die Betttemperatur gut geregelt werden. Andere Methoden zur Regelung sind wassergekühlte Wände des Feuerraums oder der Einsatz eines externen Wärmetauschers. Aufgrund der hohen Turbulenz in einer zirkulierenden Wirbelschicht kommt es zu hohen Wärme- und Stoffaustauschraten, die ideale Verbrennungsbedingungen gewährleisten. Ein Nachteil der zirkulierenden Wirbelschicht ist, wie schon erwähnt, die Limitierung der Korngröße des Brennstoffs. Diese sollte idealerweise zwischen 0,1 und 40 mm liegen, weshalb oft eine vorhergehende Brennstoffzerkleinerung erforderlich ist [16, 55, 56].

Nachteilig bei Wirbelschichtverbrennungen sind für beide Varianten die hohen Betriebskosten und im Fall der Zirkulierenden zusätzlich die hohen Investitionskosten. Eingesetzt werden diese Verfahren jedoch trotzdem aufgrund von einigen Vorteilen wie [16]:

- keine bewegten Teile in heißen Bereichen im Vergleich zu Rostfeuerungen
- flexibler Einsatz von Brennstoffen
- gute NO_x - Reduktion durch Luftstufung
- erhöhter Wirkungsgrad durch niedrigen O_2 - Überschuss
- hohe Wärmeübertragungsleistung bei zirkulierender Wirbelschicht

3 Untersuchungen zur Brennstoffcharakterisierung

Für die Charakterisierung eines Brennstoffs sind vor allem die Untersuchung der brennstofftechnischen Eigenschaften (Kurzanalyse und Heizwert) sowie die Elementaranalyse von Bedeutung. Auf europäischer Ebene wurden dafür spezielle Normen für feste Biobrennstoffe erarbeitet. Zu fester Biomasse zählen beispielsweise land- und forstwirtschaftliche Produkte, sowie pflanzliche Abfälle aus diesem Bereich.

3.1 Brennstoff Kurzanalyse

Bei der Brennstoffkurzanalyse werden der Aschegehalt, der Wassergehalt, die flüchtigen Bestandteile und der gebundene Kohlenstoffgehalt C_{fix} bestimmt.

3.1.1 Bestimmung des Aschegehalts

Der Begriff Asche ist definiert als anorganischer Rückstand nach einer vollständigen Verbrennung des Brennstoffs mit Luft unter festgelegten Bedingungen. Die Bestimmung des Aschegehalts von festen Biomassebrennstoffen erfolgt nach *Önorm CEN/TS 14775* [59]. Dabei wird die aufbereitete und zerkleinerte Probe in einer Porzellanschale eingewogen und in den Veraschungsöfen gegeben. Die Veraschungstemperatur bei festen Biomasseproben beträgt 550°C. Dafür wird der Ofen mit einem bestimmten Heizprogramm erhitzt. Zuerst wird die Ofentemperatur mit einer Aufheizrate von 4,5 bis 7,5 °C/min gleichmäßig auf 250°C erhöht und für 60 min bei dieser Temperatur gehalten. So können die Flüchtigen vor der Verbrennung der Probe entweichen. Anschließend wird mit einer Aufheizrate von 10°C/min weiter auf 550°C erhitzt. Diese Temperatur wird für mindestens 120 min gehalten, damit die Probe vollständig verascht. Sollte dies nicht der Fall sein, muss die Probe nochmals für 30 min bei 550°C in den Ofen gegeben werden.

Die Veraschungstemperatur von 550°C unterscheidet sich von jener für die Bestimmung des Aschegehalts von Kohle bei 815°C. Der Grund der niedrigen Veraschungstemperatur von Biomasse bei 550°C liegt darin, da es bei höheren Temperaturen zu einem Verlust flüchtiger anorganischer Verbindungen oder zu einer weiteren Oxidation von diesen kommen kann. Zusätzlich würden Carbonate aufgespalten und CO₂ freigesetzt werden.

3.1.2 Bestimmung des Wassergehalts

Der Wassergehalt von fester Biomasse wird laut *Önorm CEN/TS 14774* Teil 1 bis 3 [60] bestimmt. Dieser Gehalt ist nicht mit dem Feuchtegehalt zu verwechseln, denn der Wassergehalt w wird auf die Feuchtmasse bezogen (siehe Gleichung 3.1) im Gegensatz zum Feuchtegehalt u , der auf die Trockensubstanz bezogen wird (siehe Gleichung 3.2).

$$w = \frac{m_W}{m_W + m_{TM}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$u = \frac{m_W}{m_{TM}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Für die Bestimmung des Gesamtwassergehalts wird die Probe mit einer Siebgröße <30 mm bei 105°C in einem Trockenofen unter Luftzufuhr bis zur Massenkonstanz getrocknet. Beim Rückwiegen muss darauf geachtet werden, dass getrocknete Biomassebrennstoffe sehr hygroskopisch sind und daher im heißen Zustand zurückgewogen werden müssen.

3.1.3 Bestimmung der Flüchtigen

Flüchtige Bestandteile sind pyrolytische Zersetzungsprodukte, die bei definierten Bedingungen unter Luftabschluss entstehen. Durchgeführt wird die Bestimmung der flüchtigen Bestandteilen von biogenen Feststoffen nach *Önorm CEN/TS 15148* [61]. Die Probe wird in einem Tiegel mit Deckel eingewogen und anschließend in einen Ofen mit einer Temperatur von 900°C gegeben. Nach 7 min kann der Masseverlust abzüglich der gleichzeitig bestimmten Analysenfeuchte $w_{Ana.}$ nach Formel 3.3 bestimmt werden.

$$w(F_{an}) = \frac{m_{ein} - m_{aus}}{m_{ein}} \cdot 100 - w_{Ana.} \quad (3.3)$$

3.1.4 Gehalt an gebundenem Kohlenstoff C_{fix}

Der Gehalt an fixem Kohlenstoff lässt sich über die Differenz der ursprünglichen Probe und der Summe aus Wasser- und Aschegehalt sowie dem Anteil an flüchtigen Bestandteilen berechnen (siehe Gleichung 3.4).

$$C_{fix} = 100 - (w\% + a\% + w(F_{an})\%) \quad (3.4)$$

3.2 Elementaranalyse

Bei der Elementaranalyse werden die wichtigsten Elemente wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt, welche Einfluss auf den Heizwert eines Brennstoffs haben. Zusätzlich wird noch der Gehalt an Schwefel und Chlor ermittelt, jenen Elementen, welche hauptsächlich für Korrosionsschäden verantwortlich sind. Anhand der Elementaranalyse der Brennstoffasche können Aussagen über deren weitere Verwendung und über ihr voraussichtliches Ascheschmelzverhalten getroffen werden.

3.2.1 Bestimmung des Kohlenwasserstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts

Die Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgt instrumentell mit dem Analysegerät LECO 1000. Dabei wird das Gerät zuerst mit dem jeweils entsprechenden Standard für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff kalibriert. Anschließend wird die aufbereitete Probe bei 950°C in einem Verbrennungsrohr unter reiner Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Das entstandene Gas wird weitergeleitet und es werden der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt in jeweils einer Infrarotzelle über CO_2 und H_2O gemessen. Der Stickstoffgehalt wird schließlich durch eine Wärmeleitfähigkeitsmessung über die gebildeten N_2 - Verbindungen erfasst. Die bei der Verbrennung entstandenen NO_x - Verbindungen werden vor der Detektierung in einem Kupfer- und Stickstoffkatalysator zu N_2 reduziert.

3.2.2 Schwefel- und Chlorgehaltbestimmung

Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts, anorganisch und organisch gebundener Schwefel, wird in Anlehnung an *DIN 51724-1* [62] durchgeführt. Dabei wird die Probe in einem vorgeheizten Rohrofen bei 1250°C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase beziehungsweise die entstandenen Schwefeloxide werden in einer Wasserstoffperoxid Lösung absorbiert. Anschließend wird der Gehalt an Schwefel über die Titration des Schwefel- und Salzsäuregemisches mit Natronlauge ermittelt. Für eine gleichzeitige Bestimmung des Chlorgehalts in Anlehnung an *DIN 51727* [63] wird eine Quecksilber(II)-oxidcyanatlösung der neutralisierten Lösung beigegeben und diese mit Schwefelsäure titriert [64].

3.2.3 Elementaranalyse der Brennstoffasche

Die Messung erfolgt mit dem Axios wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz Spektrometer der Firma Pananalytical bei einem Glühverlust von 1000°C. Die Ergebnisse werden einerseits mit dem Kalibrationsprogramm UniQuant und andererseits mit IQ+ ausgewertet.

3.3 Brennwert- und Heizwertbestimmung

Die Bestimmung des Brennwertes und die anschließende Berechnung des Heizwertes von festen Biobrennstoffen werden nach *Önorm CEN/TS 14918* [65] unter Verwendung des IKA Bombenkalorimeters vom Typ C5000 durchgeführt. Dabei wird die Brennstoffprobe unter reiner Sauerstoffatmosphäre und hohem Druck in einer kalorimetrischen Bombe verbrannt. Die Temperaturerhöhung ΔT des Kalorimeters während der Verbrennung wird gemessen und wird ebenso wie die Wärmekapazität C_K des Kalorimeters für die Bestimmung des Brennwertes H_o (vgl. 3.5) verwendet.

$$H_o = \frac{C_K \cdot \Delta T - Q_Z}{m_{Pr}} \quad (3.5)$$

Für die Berechnung des Heizwertes wird einerseits der Wasserstoffgehalt H und andererseits die Analysenfeuchte $w_{Ana.}$ benötigt (vgl. 3.6). Der Unterschied zwischen Heizwert und Brennwert liegt darin, dass das Wasser nach der Verbrennung gasförmig vorliegt. Dieses Wasser kann entweder schon im Brennstoff vorhanden sein (Analysenfeuchte) oder während der Verbrennung von Wasserstoff entstehen (Wasserstoffgehalt).

$$H_u = H_o - 2440,9 \cdot (9 \cdot H + w_{Ana.}) \quad (3.6)$$

Für die Umrechnung auf den Heizwert der Originalsubstanz wird der Wassergehalt herangezogen, sofern sich dieser von der Analysenfeuchte unterscheidet.

3.4 Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens

Die Analyse des Ascheschmelzverhaltens von Biomasse wird nach *Önorm CEN/TS 15370-1* [66] durchgeführt. Die Asche besteht aus vielen verschiedenen anorganischen Verbindungen und hat daher keinen eindeutigen Schmelzpunkt. Der Schmelzvorgang erfolgt über einen Temperaturbereich bei dem Sinterung, Schrumpfung und Quellung vorkommen können.

Für die Analyse wird zuerst Asche nach *Önorm CEN/TS 14775* [59] hergestellt und auf eine Korngröße $<75 \mu\text{m}$ zerkleinert. Anschließend wird mit Hilfe von deionisiertem Wasser ein zylindrischer Probenkörper gepresst. Dieser Probenkörper wird mit einem Erhitzungsmikroskop analysiert.

Das Erhitzungsmikroskop (siehe Abbildung 3.1) besteht grundsätzlich aus einem Rohrofen, einer Ofensteuerung, einer Beleuchtungsquelle und einem Bildanalyse-System.

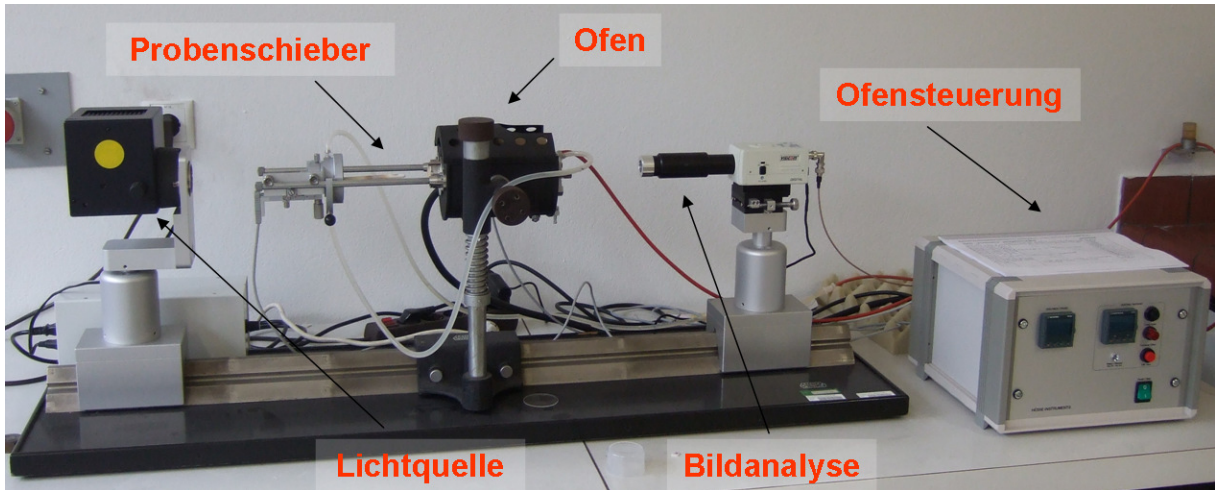


Abbildung 3.1: Leitz Erhitzungsmikroskop

Die Probe wird mit Hilfe eines Plättchens auf einem Probenschieber platziert und mit einer bestimmten Aufheizrate im Ofen erhitzt. Während der Erwärmung können Veränderungen am Probenkörper beobachtet werden. Wichtige Formen des Probenkörpers werden bei bestimmten Temperaturen, die in der Norm definiert sind, ausgebildet (vergleiche Abbildung 3.2). Zu diesen Temperaturen zählen:

- **Temperatur am Beginn des Schrumpfens (2)**
Bei dieser Temperatur besitzt der Probenkörper 95 % seiner Ausgangsfläche bei 550°C (1). Das Schrumpfen des Körpers kann aufgrund von Sintern oder der Freisetzung von CO₂ und flüchtigen Alkaliverbindungen geschehen.
- **Erweichungstemperatur (3)**
Bei der Erweichungstemperatur ist aufgrund des Schmelzens ein Abrunden der Kanten des Probenkörpers erkennbar.
- **Halbkugeltemperatur (4)**
Dabei hat der Körper annähernd die Form einer Halbkugel.
- **Fließtemperatur (5)**
Bei der Fließtemperatur hat sich die Asche auf der Probenplatte in einer Schicht ausgebreitet und die Höhe erreicht die Hälfte von jener des Probenkörpers bei der Halbkugelform.

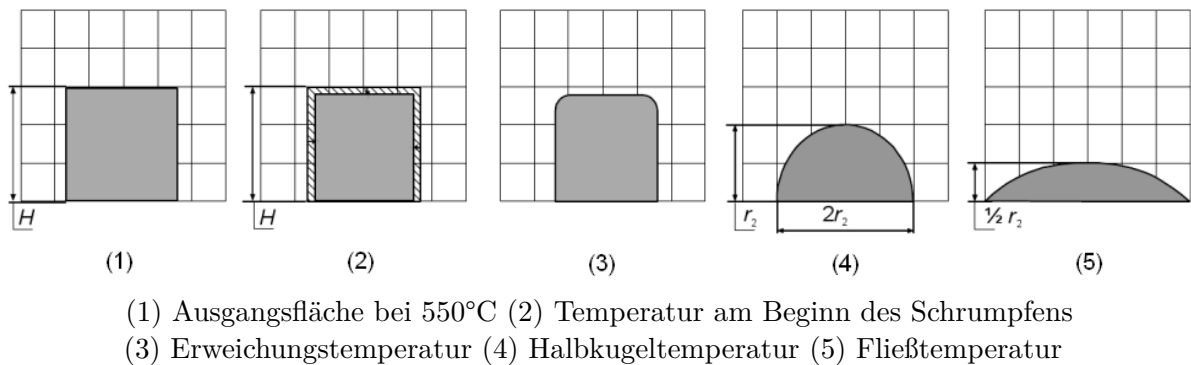


Abbildung 3.2: Formen des Probenkörpers während des Schmelzens der Asche [66]

3.5 Untersuchung des Entgasungsverhaltens

Die Entgasungsversuche zur Bestimmung des Pyrolyseverhaltens der Brennstoffproben wurden im Zuge dieser Arbeit mit einer Thermogravimetrischen Apparatur (TGA) mit anschließendem Strömungskalorimeter (DSC) durchgeführt. Die Anlage wurde von der Technischen Universität Graz an die Montanuniversität Leoben übersiedelt und in weiterer Folge am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik neu aufgebaut und weiterentwickelt. Abbildung 3.3 zeigt ein Foto der Anlage nach dem Aufbau in Leoben.

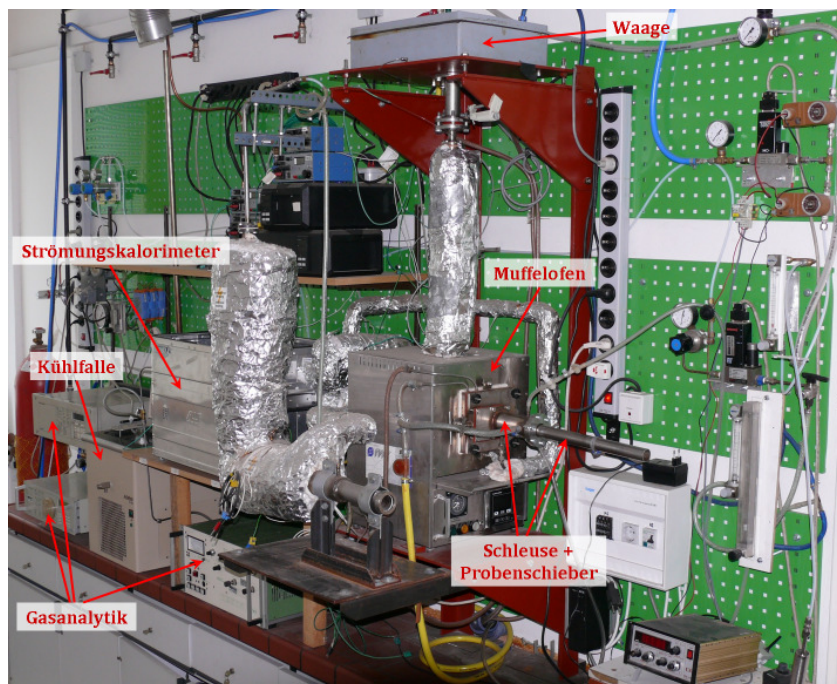


Abbildung 3.3: Bild der TGA - DSC Anlage

3.5.1 Thermogravimetrische Apparatur mit mobilem Strömungskalorimeter

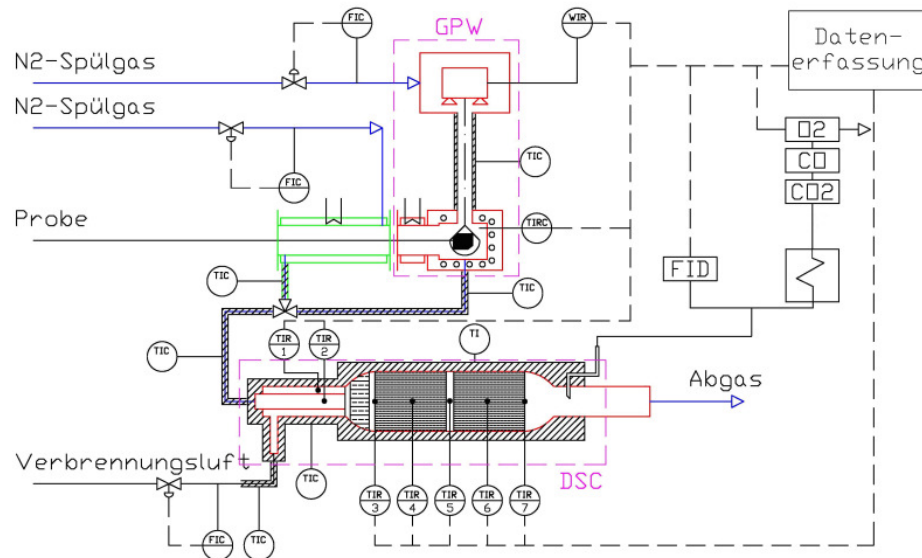


Abbildung 3.4: Fließbild der TGA-DSC Anlage [67]

Die Thermogravimetrische Apparatur setzt sich aus einem Muffelofen, einer Schleuse, einer Luftvorwärmung und einer Waage mit einem Waagenkorb, der über eine Kette ins Innere des Ofens hängt, zusammen (siehe Abbildung 3.4). Die Temperatur des Ofens ist durch einen Regler der Firma Eurotherm einstellbar. Es besteht damit die Möglichkeit, eine definierte Temperaturrampe zu fahren. Im Fall der durchgeführten Versuche wurde eine fixe Temperatur eingestellt.

Die Schleuse, die am Eingang des Ofens angebracht ist, wird mit Stickstoff gespült und dient zum luftdichten Abschluss gegenüber der Umgebung. Unter Verwendung eines Probenschiebers ist es möglich, die Probe unter inerten Bedingungen am Waagenkorb zu platzieren.

Die Hauptkomponenten des Strömungskalorimeters sind ein Wärmetauscher, zwei Keramikmischwaben mit 200 cpsi und ein Platinkatalysator mit 400 cpsi und 1,388 g/l Platin. Alle Elemente sind dabei begleitbeheizt ebenso wie alle Rohrleitungen, um eine Verunreinigung durch Kondensationsprodukte zu vermeiden. Bei dem eingebauten Strömungskalorimeter handelt es sich um ein mobiles Gerät, mit dem es zusätzlich möglich ist, Gase direkt an Betriebsanlagen zu analysieren.

Im Zuge des Neuaufbaus in Leoben wurde ein neuer Katalysator eingebaut und auf Höhe des Elements TIR 4 ein zweites Thermoelement als Kontrolle eingebracht. Dieses Element wird zur Bestimmung der Temperaturerhöhung während der Verbrennung herangezogen, da es genau auf jener Höhe liegt, bei welcher mit einem vollständigen Umsatz der Gase CO und CH₄ gerechnet werden kann [68]. Weiters wurde eine neue Datenaufzeichnung mit dem Programm Daisy Lab erstellt. Ebenso wurden

Änderungen beim Auswertungsprogramm in Matlab getroffen und ein neues Kalibrierprogramm geschrieben. Dies wird in Kapitel 4.5.1 genauer erklärt.

Zur Anlage zählen außerdem eine Gasversorgung sowie die Gasanalysatoren für O_2 , CO , CO_2 und C_xH_y (Flammenionisationsdetektor). Für die Stickstoffversorgung der Anlage wurde eine Direktleitung vom Stickstofftank zur Anlage installiert, um eine kontinuierliche Durchströmung mit Stickstoff zu gewährleisten und ein oftmaliges Wechseln der Stickstoffflaschen zu vermeiden. Die Verbrennungsluft beziehungsweise jene zum Aufheizen der Anlage wird aus dem Druckluftnetz der Montanuniversität Leoben entnommen.

Eine genaue Beschreibung der Anlagekomponenten kann in den Arbeiten von Maurer [68], Poppenwimmer [69] und Perl [70] nachgelesen werden.

3.5.2 Teerfalle

Teere - kondensierbare Kohlenwasserstoffe - haben, wie schon erwähnt, vor allem bei Biomasse einen hohen Anteil am Pyrolysegas. Um nun den Einfluss dieser Teere am Energieinhalt des Pyrolyseases zu messen, werden Versuche mit einer Teerfalle durchgeführt. Die Teerfalle (siehe Abbildung 3.5) besteht aus vier Metallzylindern, in die das Pyrolysegas über ein Rohr eingeleitet wird. Die Zylinder befinden sich in einer Kühlfalle und werden auf $-15^\circ C$ gekühlt. Bevor jedoch das Gas in die Kühlfalle gelangt, wird es durch eine Waschflasche, die mit Wasser befüllt ist, geleitet. Anschließend an die Teerfalle wird das nicht mehr kondensierbare Gas in einem begleitbeheiztem Rohr vorgewärmt und weiter in das Strömungskalorimeter eingeführt. Eine genauere Beschreibung der Teerfalle ist in der „Tar Guideline“ [71] sowie in der Diplomarbeit von Poppenwimmer [69] zu finden.

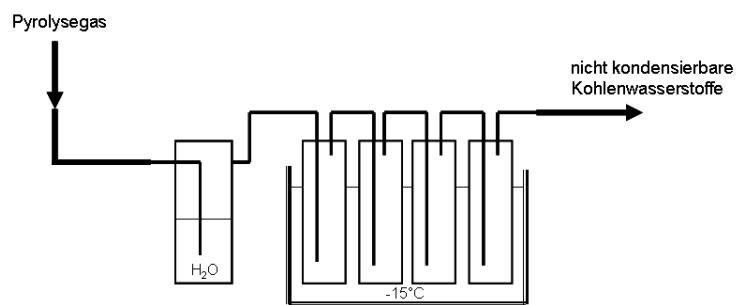


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Teerfalle

4 Experimentelle und theoretische Ergebnisse

Einige wichtige Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln präsentiert und diskutiert. Dazu gehören die Resultate der Brennstoffkurzanalyse, der Elementaranalyse, der Heizwertuntersuchungen, der Ascheschmelzversuche und jene der Untersuchungen des Entgasungsverhaltens.

Ein Teil der durchgeführten Untersuchungen wurden während einer betreuten Diplomarbeit [70] bearbeitet.

4.1 Brennstoffkurzanalyse

Im Zuge der Brennstoffkurzanalyse wurden der Wassergehalt, der Aschegehalt und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen sowie an fixem Kohlenstoff C_{fix} bestimmt. In Tabelle 4.1 können die Ergebnisse aus diesen Versuchen für alle untersuchten Proben abgelesen werden. Diese Ergebnisse werden mit Daten aus der Literatur und den geforderten Werten für Holzpellets nach *DIN EN 14961-2* [30] verglichen.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Kurzanalyse für verschiedene Brennstoffe

| Brennstoff | Aschegehalt [%TM] | Wassergehalt [%] | Flüchtige Bestandteile [%TM] | C_{fix} [%TM] |
|----------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|
| Weizenstrohpellets HM* | 7,55 | 5,75 [70] | 74,19 | 18,26 |
| Weizenstrohpellets SM** | 10,50 | 7,42 | 70,88 | 18,62 |
| Weizenstroh lose HM* | 8,67 | 7,96 [70] | - | - |
| Weizenstroh aus Chile | 5,78 | 8,35 | 75,92 | 18,30 |
| Weizenschalen aus Chile | 6,10 | 10,99 | 77,26 | 16,64 |
| Miscanthuspellets | 2,16 | 8,22 | 80,96 | 16,88 |
| Weizenstroh (nach [45] aus [17]) | 5,7 | - | 77,0 | 17,3 |
| Miscanthus (nach [45] aus [17]) | 3,9 | - | 77,6 | 18,5 |
| Steinkohle (nach [72] aus [17]) | 8,3 | - | 34,7 | 57,0 |
| Holzpellets (Shell) | 0,41 | 7,28 | 84,52 | 15,07 |
| Holzpellets DIN EN 14961-2 [30] | $\leq 0,7$ | ≤ 10 | - | - |

aufbereitet mit: *Hammermühle **Schneidemühle

Bei Betrachtung der Weizenstrohpellets ist ein sehr hoher Aschegehalt erkennbar. Weizenstroh hat

gegenüber Holz, welches in Form von Pellets laut Norm einen maximalen Aschegehalt von 0,7 % haben darf, einen höheren Anteil an Asche. Die untersuchten Pellets weisen einen besonders hohen Anteil auf (vgl. Literatur Weizenstroh 5,7 %). Ein hoher Aschegehalt erschwert den Ascheaustrag aus dem Ofen ebenso wie die Ascheentsorgung.

Die Schwankungen bei den Werten trotz gleichem Material (siehe Tabelle 4.1) können dadurch erklärt werden, dass alle vier Weizenstrohproben von unterschiedlichen Ernten stammen. Verbleibt das Stroh länger am Feld und wird durch Regen besser ausgewaschen oder wird die Ganzpflanze weniger gedüngt, sind bei der Ernte weniger anorganische Salze im Brennstoff vorhanden. Folglich bleibt weniger Asche nach einer Verbrennung übrig.

Miscanthus hat gegenüber Weizenstroh einen geringeren Aschegehalt. Jener der untersuchten Probe ist mit 2,16 % besonders gering gegenüber typischen Werten aus der Literatur.

Für den Wassergehalt konnten keine Literaturwerte gefunden werden. Der Grenzwert von 10 % aus der Norm für Holzpellets wurde jedoch von allen untersuchten Proben bis auf Weizenschalen unterschritten. Der Wassergehalt der Hammermühle Weizenstrohpellets ist auffallend niedrig. Bei diesen Pellets wurde das Stroh vor der Pelletierung entweder besser getrocknet oder während der Konditionierung weniger beziehungsweise gar kein Wasser hinzugefügt.

Unterschiede im Gehalt der Flüchtigen sind dahingegen zu beobachten, dass Weizenstrohproben mit mehr Aschegehalt weniger Flüchtige freisetzen. Die Summe der beiden Werte ist für die einzelnen Strohproben in etwa gleich groß. Generell haben alle Proben einen hohen Anteil an Flüchtigen vor allem im Vergleich zu Steinkohle (34 %). Aufgrund dieser tendenziell höheren Werte wird bestätigt, dass die Entgasung (Pyrolyse) ein wichtiger Teilschritt während der Verbrennung von Biomasse ist. Vor allem Holzpellets haben mit 84,5 % einen sehr hohen Anteil an Flüchtigen.

Um den Einfluss der verwendeten Zusatzstoffe auf den Aschegehalt zu untersuchen, wurden Versuche mit unterschiedlich großen Anteilen von diesen durchgeführt. Tabelle 4.2 beschreibt die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 4.2: Einfluss der Zusatzstoffe auf den Aschegehalt

| Brennstoff/ Zusatzstoff | Aschegehalt [%] |
|-------------------------|--------------------|
| Weizenstroh lose | 8,7 |
| +3 % Hochofenschlacke | 11,4 |
| +4 % Hochofenschlacke | 12,4 |
| +6 % Hochofenschlacke | 14,0 |
| +10 % Melasse | 8,9 |
| +20 % Melasse | 9,0 |
| Melasse | 9,2 |

Dabei ist zu beobachten, dass erwartungsgemäß inerte Zusatzstoffe wie Hochofenschlacke den

Aschegehalt prozentuell erhöhen. 6 % HOS ergibt eine Erhöhung der Asche von 5,3 %. Im Gegensatz dazu hat die Zugabe von Melasse kaum eine Auswirkung auf den Aschegehalt. Bei den Versuchen mit Melasse wurde der Aschegehalt um nur 0,2 % beziehungsweise 0,3 % erhöht. Melasse ist eine organische Substanz, die selbst verbrennt und einen Aschegehalt von 9,2 % hat.

4.2 Elementaranalyse

Für die Elementaranalyse der Brennstoffe wurden alle für die Verbrennung wichtigen Elemente analysiert. Der Sauerstoffgehalt wurde mit Hilfe der Differenzmethode (Formel 4.1) berechnet.

$$O_{(i,waf)} = 100 - C_{(i,waf)} - H_{(i,waf)} - S_{(i,waf)} - N_{(i,waf)} \quad (4.1)$$

Zusätzlich wurde eine Analyse der Brennstoffasche der Hammermühle Weizenstrophpellets am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie¹ durchgeführt.

4.2.1 C, H, N, O, S und Cl

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind die drei wichtigsten Elemente, aus denen sich Biomasse zusammensetzt. Zu den Hauptelementen zählen zusätzlich Stickstoff, Schwefel und Chlor. Mit den Ergebnissen der Analyse dieser Elemente, ausgenommen Chlor, kann der Heizwert (siehe Formel 4.2) beziehungsweise der Brennwert der Probe abgeschätzt werden.

$$H_{u(wf)} = 34,8 \cdot C + 93,9 \cdot H + 10,5 \cdot S + 6,3 \cdot N - 10,8 \cdot O \quad (4.2)$$

Der Stickstoffgehalt ist außerdem für die NO_x -Bildung von Bedeutung. Während der Chlor- und Schwefelgehalt über die SO_x - und HCl -Bildung und die Gefährdung durch Korrosionsschäden Auskunft geben.

Tabelle 4.3 zeigt deutlich, dass unter den Biomassebrennstoffen Holz den höchsten Gehalt an Kohlenstoff (49,8 %) und Wasserstoff (6,3 %) aufweist. Diese Elemente beeinflussen hauptsächlich sowohl den Brennwert als auch den Heizwert (vergleiche Formel 4.2). Einen annähernd hohen Kohlenstoffgehalt hat Miscanthus mit 48,56 %.

Im Vergleich zu Steinkohle ist dieser jedoch bei allen Biomassen eher gering. Steinkohle hat demzufolge einen viel höheren Brennwert als die restlichen Brennstoffe.

¹Montanuniversität Leoben

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Elementaranalyse

| Brennstoff | C [%TM] | H [%TM] | N [%TM] | O [%TM] | S [%TM] | Cl [%TM] |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Weizenstrohpellets HM* | 45,59 | 5,35 | 0,58 | 40,79 | 0,15 | 0,57 |
| Weizenstrohpellets SM** | 44,68 | 5,49 | 0,73 | 38,41 | 0,16 | 0,52 |
| Weizenstroh aus Chile | 46,57 | 5,26 | 0,31 | 42,03 | 0,06 | 0,50 |
| Weizenschalen aus Chile | 45,87 | 5,87 | 2,73 | 39,22 | 0,21 | 0,16 |
| Miscanthuspellets | 48,56 | 5,56 | 0,22 | 43,47 | 0,043 | 0,19 |
| Weizenstroh (nach [45] aus [17]) | 45,6 | 5,8 | 0,48 | 42,4 | 0,082 | 0,19 |
| Miscanthus (nach [45] aus [17]) | 47,5 | 6,2 | 0,73 | 41,7 | 0,15 | 0,22 |
| Fichtenholz (nach [45] aus [17]) | 49,8 | 6,3 | 0,13 | 43,2 | 0,015 | 0,005 |
| Steinkohle (nach [72] aus [17]) | 72,5 | 5,6 | 1,3 | 11,1 | 0,94 | <0,13 |
| Holzpellets DIN EN 14961-2 [30] | - | - | ≤0,3 | - | ≤0,05 | ≤0,02 |

aufbereitet mit: *Hammermühle **Schneidemühle

Weiters weist der Sauerstoffgehalt bei Biomassen meist hohe Werte auf. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich die Verbindungen Zellulose, Hemizellulose und Lignin, aus denen Biomasse aufgebaut ist, hauptsächlich aus den Elementen C, H und O zusammensetzen.

Weitere wichtige Elemente sind Stickstoff, Schwefel und Chlor, nicht allein deshalb, da diese für Pellets laut Norm nur limitierte Werte aufweisen dürfen. Wie in Tabelle 4.3 zu sehen ist, sind die Grenzen für diese Werte für Holzpellets relativ niedrig und können von Weizenstroh nicht erreicht werden. Miscanthus liegt im Fall von Stickstoff und Schwefel unterhalb der Grenzwerte, jedoch ist der Chlorgehalt eindeutig zu hoch.

Stickstoff ist leicht flüchtig und findet sich dadurch vollständig im Abgas als NO_x wieder. Der erhöhte Stickstoffgehalt im Brennstoff macht es dadurch auch schwierig bei einer Verbrennung die Abgaswerte für NO_x einzuhalten. Für die Verbrennung in Kleinfeuerungen gilt für Holzbrennstoffe laut Art. 15a B-VG [73] ein Grenzwert von 150 mg/MJ und für sonstige standardisierte biogene Brennstoffe 300 mg/MJ. Diese Werte sollen jedoch ab dem Jahr 2015 auf 100 beziehungsweise 150 mg/MJ herabgesetzt werden.

Auffallend hoch ist der Stickstoffgehalt bei Weizenschalen, was durch die generativen Organe von Getreide erklärbar ist, die einen hohen Eiweißgehalt haben und folglich einen höheren Stickstoffgehalt [17].

4.2.2 Ascheanalyse

Für die Elementaranalyse der Asche wurde zuerst Asche aus den Weizenstrohpellets der Hammermühle bei 550°C nach *Önorm CEN/TS 14775* [59] hergestellt. Anschließend wurde diese Asche am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie durch eine Röntgenfluoreszenzmessung analysiert. Die Elementarzusammensetzung der Asche, vor allem der Gehalt an Schwermetallen, beeinflusst

die weitere Verwendung von dieser als beispielsweise Düngemittel. Zusätzlich kann anhand der Inhaltsstoffe das Ascheschmelzverhalten abgeschätzt werden.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Elementaranalyse der Weizenstrohasche

| Verbindung | IQ+ [%] | UniQuant [%] | Stroh [28] [%] | Holz [28] [%] | Element | |
|--------------------------------|---------|--------------|----------------|------------------------------|------------------------------|----------------|
| SiO ₂ | 55,90 | 53,87 | 25,19 | | Si | |
| K ₂ O | 15,80 | 17,15 | 14,24 | 10,0 - 16,0 | 4,9 - 6,3 | K |
| CaO | 13,01 | 12,45 | 8,90 | 4,5 - 8,0 | 26 - 38 | Ca |
| Fe ₂ O ₃ | 4,55 | 4,54 | 3,17 | | | Fe |
| Al ₂ O ₃ | 3,03 | 3,12 | 1,65 | | | Al |
| P ₂ O ₅ | 2,99 | 3,24 | 1,41 | | | P _x |
| SO ₃ | 2,15 | 2,39 | 0,96 | | | S _x |
| MgO | 1,87 | 2,02 | 1,22 | 1,1 - 2,7 | 2,2 - 3,6 | Mg |
| TiO ₂ | 0,55 | 0,53 | 0,32 | | | Ti |
| Cl | 0,15 | 0,11 | 0,11 | | | Cl |
| MnO | - | 0,23 | 0,18 | | | Mn |
| ZnO | - | 0,051 | 0,041 | 0,006 - 0,009 | 0,026 - 0,05 | Zn |
| | - | - | - | (0,1 - 0,9)*10 ⁻⁴ | (3,0 - 6,6)*10 ⁻⁴ | Cd |

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle 4.4 ist zu sehen, dass der Anteil an den Elementen Silicium und Kalium, welche einen negativen Effekt auf das Ascheschmelzverhalten zeigen, ziemlich hoch ist. Im Gegensatz dazu ist der Anteil an Calcium und Magnesium im Vergleich zu Holz asche eher gering. Dies erklärt die niedrigeren Ascheschmelztemperaturen bei halmgutartiger Biomasse wie zum Beispiel Stroh. Positiv für eine weitere Verwendung der Asche aus landwirtschaftlichen Abfällen ist die niedrige Konzentration an Schwermetallen wie Zink und Cadmium. Diese Stoffe sind in Pflanzen aus Kurzumbetrieben nicht so konzentriert, da diese weniger Zeit zur Anreicherung haben, als beispielsweise bei Holz aus dem Wald. Die untersuchte Asche würde sich daher aufgrund des erhöhten Kalium- und Phosphorgehalts und der niedrigen Konzentration an Schwermetallen gut als Düngemittel eignen.

Das Ascheschmelzverhalten der untersuchten Asche wird in Kapitel 4.4 behandelt.

4.3 Heizwertuntersuchungen

Eine wichtige Charakterisierung eines Brennstoffs ist sein Heizwert. In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Brennwertuntersuchungen mit dem Bombenkalorimeter und die dazu berechneten Heizwerte aufgelistet. Dabei bestimmen hauptsächlich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt den Heizwert von trockenen Brennstoffen. Sauerstoff hat hingegen eine reduzierende Wirkung auf diesen.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Brennwert- und Heizwertbestimmungen

| Brennstoff | Brennwert [kg/kJ _{TM}] | Heizwert [kg/kJ _{TM}] |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Weizenstrohpellets HM* | 18316 | 17024 [70] |
| Weizenstrohpellets SM** | 17890 | 16685 |
| Weizenstroh lose HM* | 18755 | 17464 |
| Weizenstroh aus Chile | 18275 | 17118 |
| Weizenschalen aus Chile | 19167 | 17820 |
| Miscanthuspellets | 18915 | 17697 |
| Holzpellets (Shell) | 20320 | 18774 |
| Melasse | 18144 | 16909 |
| Weizenstroh (nach [45] aus [17]) | 18500 | 17200 |
| Miscanthus (nach [45] aus [17]) | 19100 | 17600 |
| Holzpellets DIN EN 14961-2 [30] | - | ≥16500 |

aufbereitet mit: *Hammermühle **Schneidemühle

Beim Vergleich der Ergebnisse für den Heizwert der Trockensubstanzen ist eindeutig erkennbar, dass die halmgutartigen Brennstoffe einen mehr als 1500 kJ/kg niedrigeren Heizwert als Holz haben. Am geringsten ist der Heizwert der Schneidemühle Weizenstrohpellets, welche auch den niedrigsten Kohlenstoffgehalt zeigen (vergleiche Tabelle 4.3). Etwas höher als die Werte der Strohproben liegen jene von Weizenschalen und Miscanthus. Diese sind im Durchschnitt um circa 1000 kJ/kg geringer als jener von Holz. Miscanthus hat vergleichsweise auch einen hohen Kohlenstoffgehalt. Bei Betrachtung der Heizwerte aus der Literatur ist ebenfalls ein höherer Heizwert beim Brennstoff Miscanthus im Vergleich zu Weizenstroh zu erkennen. Den laut DIN geforderten Heizwert für Holzpellets von mindestens 16500 kJ/kg würden jedoch alle Brennstoffe erreichen.

Werden inerte Zusatzstoffe dem Brennstoff beigefügt, um gewisse Brennstoffeigenschaften wie das Ascheschmelzverhalten zu verbessern, wirken sich diese unglücklicherweise sowohl auf den Heizwert der analysierten Proben als auch auf den Aschegehalt negativ aus. In Abbildung 4.1 ist der Einfluss der Zugabe von Kalkmehl dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass der Heizwert kontinuierlich absinkt, je mehr Kalkmehl zugesetzt wird. Schon bei einer Zugabe von 2% Kalkmehl wird der Heizwert der Trockensubstanz um fast 900 kJ/kg erniedrigt. Bei 10% Kalkmehl sind es beinahe 2000 kJ/kg. Es ist daher bei einer Zugabe von inerten Substanzen darauf zu achten, dass nicht zuviel beigemischt wird.

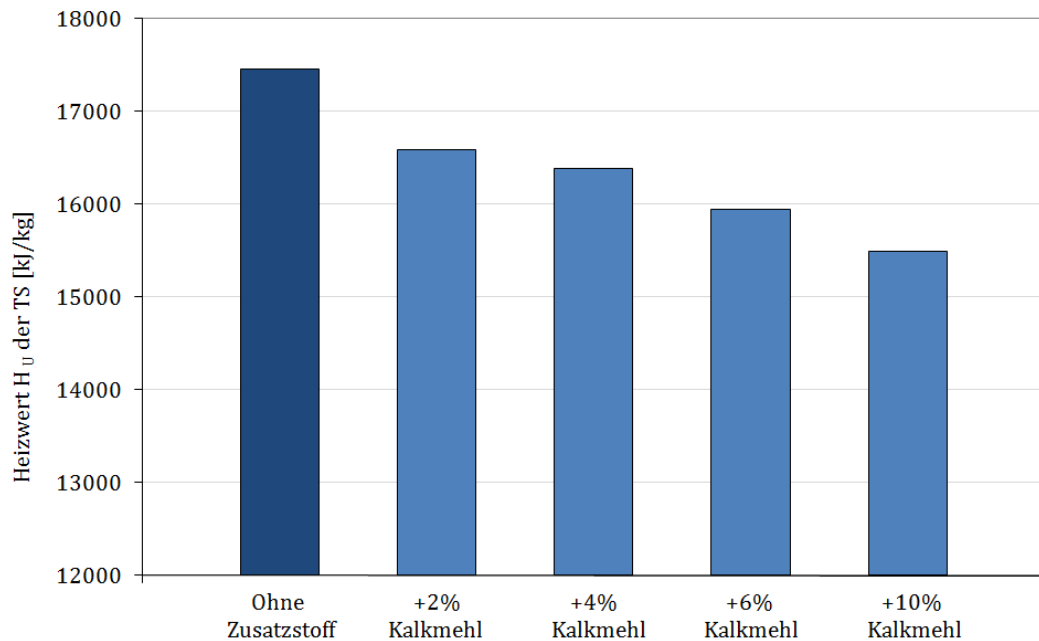


Abbildung 4.1: Einfluss von Zusatzstoff Kalkmehl auf den Heizwert

Für weitere Untersuchungen der Brennstoffe wurden die Zusatzstoffe Hochofenschlacke und Melasse verwendet. Hochofenschlacke ist ebenso wie Kalkmehl ein inerter Stoff und hat somit einen erniedrigenden Effekt auf den Heizwert (siehe Abbildung 4.2).

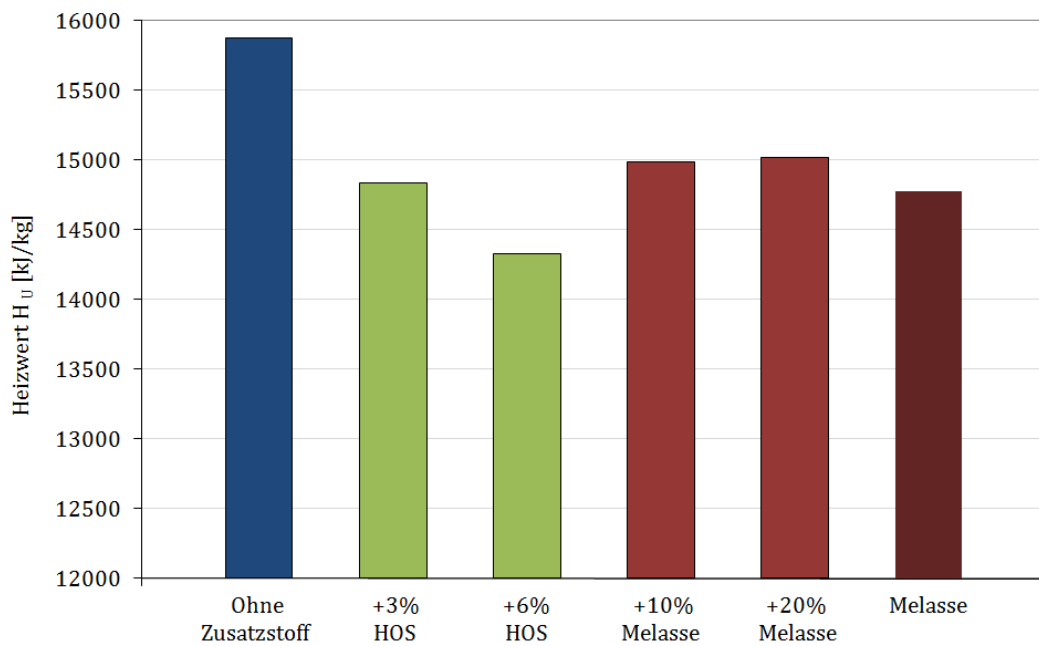


Abbildung 4.2: Einfluss von Hochofenschlacke und Melasse auf den Heizwert

Bei der Zugabe von 3 % HOS wird der Heizwert der Originalsubstanz um etwa 1000 kJ/kg gesenkt. Ebenso wird der Heizwert beim Zufügen von Melasse reduziert. Es macht jedoch keinen Unterschied, wieviel Melasse - 10 % oder 20 % - beigemischt werden. Der Heizwert ist in beiden Fällen in etwa gleich. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Melasse eine organische Substanz ist und daher selbst einen Heizwert aufweist. Der Heizwert der Trockensubstanz Melasse ist nur gering niedriger als jener von Weizenstroh (siehe Tabelle 4.5). Bei der Originalsubstanz gibt es einen größeren Unterschied, da die verwendete Melasse einen hohen Wassergehalt von 11 % [70] zeigt.

4.4 Ascheschmelzverhalten

Im Fall der Verbrennung von Biomasse ist es wichtig, den gesamten Schmelzvorgang der Asche zu kennen. Dafür werden Versuche mit einem Erhitzungsmikroskop durchgeführt, um abschätzen zu können, ab welcher Temperatur die Aschepartikel aneinander zu haften beginnen, beziehungsweise es zur Erweichung und folgender Agglomerationen kommt. Wird während der Verbrennung die Fließtemperatur der Asche erreicht, würde das Aschebett verschmelzen und somit nicht nur die Feuerung erliegen sondern es auch zu Schädigungen im Feuerraum kommen. Im Zuge der Untersuchungen mit dem Erhitzungsmikroskop wird zusätzlich der Einfluss von Zusatzstoffen auf das Ascheerweichen untersucht.

Anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse mit theoretisch ermittelten Werten in Form von Phasendiagrammen miteinander verglichen. Mit Hilfe von Phasendiagrammen können jedoch nur exakte Schmelztemperaturen abgelesen werden. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich dadurch, dass maximal drei bis vier Aschekomponenten in einem Diagramm berücksichtigt werden können. Biomasseaschen setzen sich jedoch aus mindestens acht wichtigen anorganischen Inhaltsstoffen (Anteil >1 %) zusammen (vergleiche Tabelle 4.4). Eine Möglichkeit Phasendiagramme unter Berücksichtigung mehrerer Komponenten zu berechnen bietet das Programm Fact Sage. Es wurden damit Berechnungen mit der analysierten Weizenstrohasche durchgeführt. Aufgrund des hohen K_2O - Gehalts ergaben sich jedoch dabei ebenso Probleme, da die Modelle für die Berechnung in diesem Bereich sehr ungenau sind. Es konnte daher kein plausibler Schmelzbeginn unter Berücksichtigung aller wichtigen Aschekomponenten ermittelt werden. Einzig mit einer sehr reduzierten Zusammensetzung von SiO_2 - CaO - K_2O konnte ein halbwegs plausibles Ergebnis erzielt werden.

4.4.1 Experimentelle Untersuchungen mit dem Erhitzungsmikroskop

Für die genaue Bestimmung des Schmelzverhaltens verschiedener Biomasseaschen und deren Verbesserung durch Zuschlagstoffe wurden Versuche mit einem Erhitzungsmikroskop durchgeführt. Die Ergebnisse spiegeln eindeutig die Problematik der niedrig schmelzenden Aschen alternativer Biomasse im Vergleich zu Holz wider.

In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse ohne Zusatzstoffe zu finden.

Tabelle 4.6: Ergebnisse des Ascheschmelzverhaltens der Erhitzungsmikroskopversuche

| | S | A | C | D | Erweichungs- bereich | Schmelz- bereich |
|-------------------------------|------|------|------|------|-------------------------|---------------------|
| | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] |
| Holzpellets (Shell) | 1075 | 1415 | 1420 | 1460 | 1415 - 1420 | 1420 - 1460 |
| Weizenstroh lose HM* | - | 1060 | 1255 | 1345 | 1060 - 1255 | 1255 - 1345 |
| Weizenstrohpellets HM* | 730 | 1085 | 1280 | 1345 | 1085 - 1280 | 1280 - 1345 |
| Weizenstrohpellets HM*, 815°C | 905 | 1060 | 1285 | 1360 | 1060 - 1285 | 1285 - 1360 |
| Weizenstroh aus Chile | 840 | 920 | 940 | 950 | 920 - 940 | 940 - 950 |
| Weizenschalen aus Chile | 710 | 725 | 795 | 830 | 725 - 795 | 795 - 830 |
| Miscanthuspellets | 665 | 905 | 1060 | 1090 | 905 - 1060 | 1060 - 1090 |

S ... Schrumpfungstemperatur, A ... Erweichungstemperatur, C ... Halbkugeltemperatur, D ... Fließtemperatur; aufbereitet mit: *Hammermühle

Betrachtet man die Ergebnisse der Weizenstrohpellets, ist erkennbar, dass die Temperaturen für die Erweichung mit 1085°C und für das Fließen mit 1345°C im Vergleich zur Literatur (siehe Kapitel 2.5 Tabelle 2.5) höher liegen. Dort findet man Werte für das Erweichen zwischen 860° und 900°C und das Fließen der Asche zwischen 1080° und 1120°C. Lediglich die ermittelte Schrumpfungstemperatur liegt mit 730°C unterhalb des in der Literatur gefundenen Bereichs von 800° bis 860°C. In Abbildung 4.3 ist die Abnahme der Probenfläche und -höhe mit den ermittelten Temperaturen während der Analyse des Ascheschmelzverhaltens für Weizenstrohpellets dargestellt.

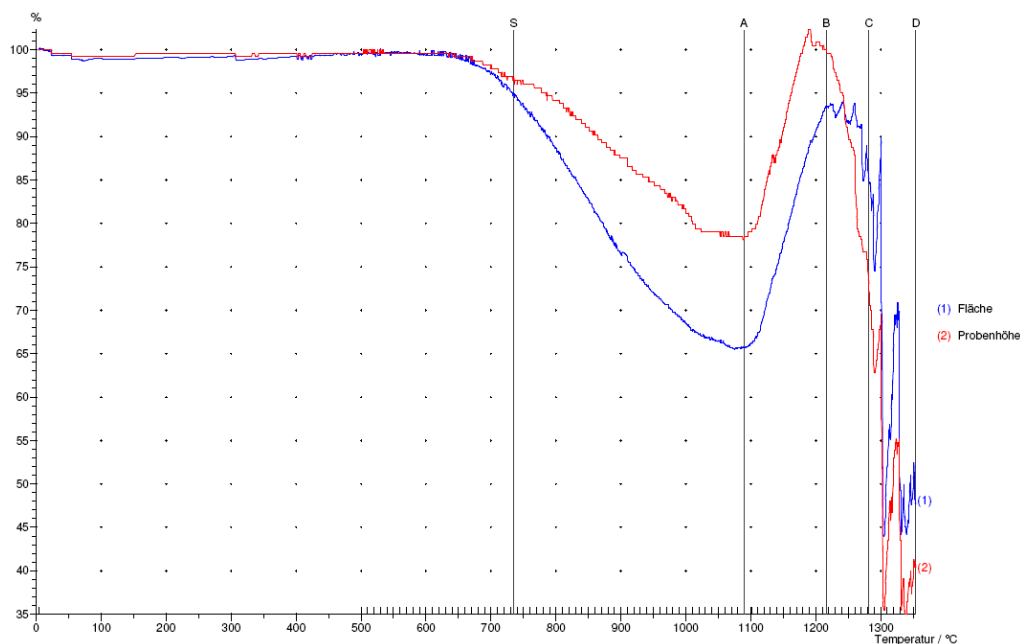


Abbildung 4.3: Abnahme der Fläche und Höhe während der Analyse des Schmelzverhaltens von Weizenstrohasche

In einem Temperaturbereich bis etwa 600°C ist kaum eine Veränderung des Aschekörpers zu erkennen. Ab circa 620°C fängt der Probenkörper zu schrumpfen an, bis er sich bei etwa 1100°C wieder aufzublähen beginnt. Dieser Effekt wird durch Blasenbildung verursacht und ist bei Biomasseaschen öfters zu beobachten. Die Probenhöhe nimmt gegenüber der Probenfläche weniger ab. Der Verlauf der Kurve ist gleich wie jener der Probenfläche und zeigt dieselbe Erhöhung.

Die Asche von Weizenstroh lose liefert ähnliche Ergebnisse wie jene der Weizenstrohpellets (siehe Abbildung 4.6), obwohl dieses Stroh zu einem anderen Zeitpunkt geerntet wurde. Im Gegensatz dazu sind die Werte der Weizenstrohasche aus Chile um vieles geringer als jene der beiden anderen Weizenstrohproben. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Asche einen hohen Anteil an Kaliumoxid, Siliziumoxid und anderen niedrig schmelzenden Verbindungen besitzt.

Die Herstellung der Asche für die Schmelzanalysen wurde laut Norm für feste Biomassebrennstoffe bei 550°C durchgeführt, da sich bei höheren Temperaturen leicht flüchtige anorganische Verbindungen freisetzen. Diese Verbindungen üben einen wesentlichen Einfluss auf das Ascheschmelzverhalten aus. Um die Auswirkung der Veraschungstemperatur zu untersuchen, wurde eine Asche von Weizenstrohpellets bei 815°C hergestellt und ebenfalls bezüglich ihres Schmelzverhaltens analysiert.

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 4.6 und dem Vergleich der Flächenabnahme des Aschekörpers in Abbildung 4.4 ist ein Unterschied im Sinterverhalten der beiden Ascheproben ersichtlich.

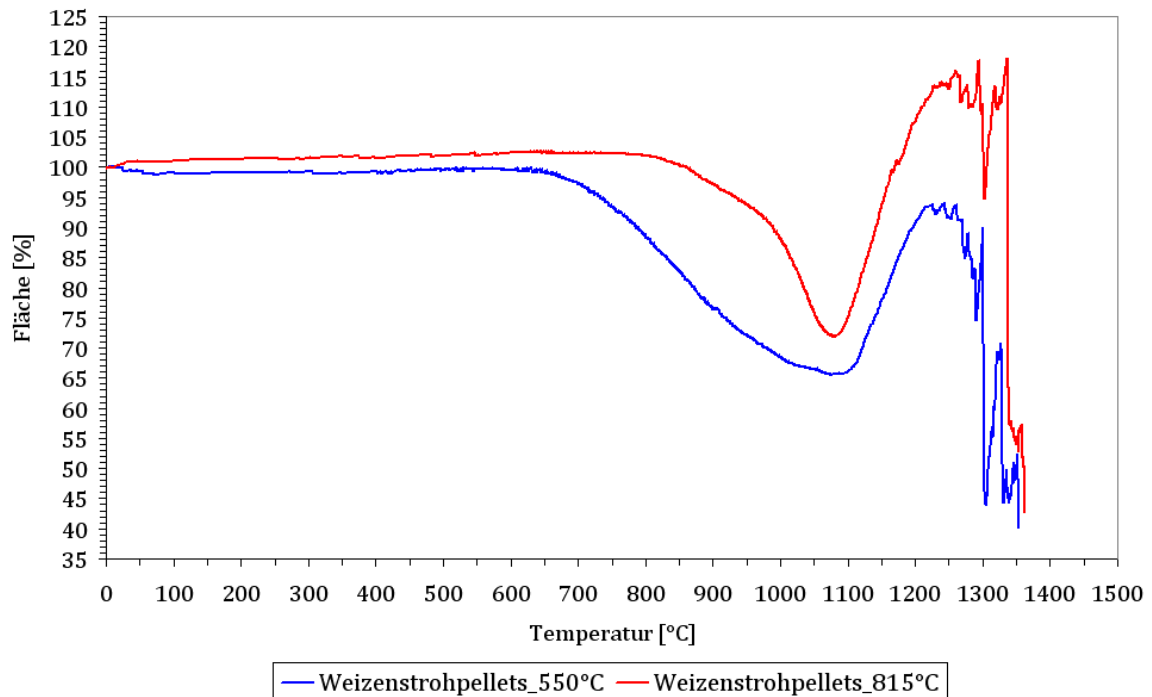


Abbildung 4.4: Vergleich der Flächenabnahme von Weizenstrohasche hergestellt bei 550°C und 815°C

Der Zylinder der bei 815°C veraschten Probe schrumpft viel später als jener der bei 550°C hergestellten Asche. Daher unterscheiden sich auch die beiden Schrumpfungstemperaturen wesentlich. Die Schrumpfungstemperatur der heißer veraschten Weizenstrohpellets liegt um beinahe 200°C höher. Die restlichen ermittelten Temperaturen befinden sich in einem ähnlichen Bereich. Ebenso weisen beide Ascheproben ein Aufblähen des Probenkörpers auf.

Einen etwas anderen Verlauf der Flächenabnahme zeigt die Asche des chilenischen Weizenstrohs (siehe Abbildung 4.5). Zu Beginn des Schmelzversuchs kommt es ebenso wie bei der Weizenschalenasche zu einer geringen Vergrößerung der Fläche des Probenkörpers. Bei einer Temperatur von 550°C schrumpft der Körper auf etwa 96 % der Ausgangsfläche zusammen.

Ein derartiges Aufblähen des Körpers, wie im Fall der anderen Weizenstrohaschen, ist nicht ersichtlich. Es kommt nur zu einer geringfügigen Vergrößerung gegen Ende des Schmelzversuches. Zwischen circa 600° und 800°C verändert sich der Aschekörper nicht. Danach breitet er sich schnell auf dem Probenplättchen aus, wobei der Temperaturbereich zwischen Erweichen und Fließen der Probe sehr gering ist.

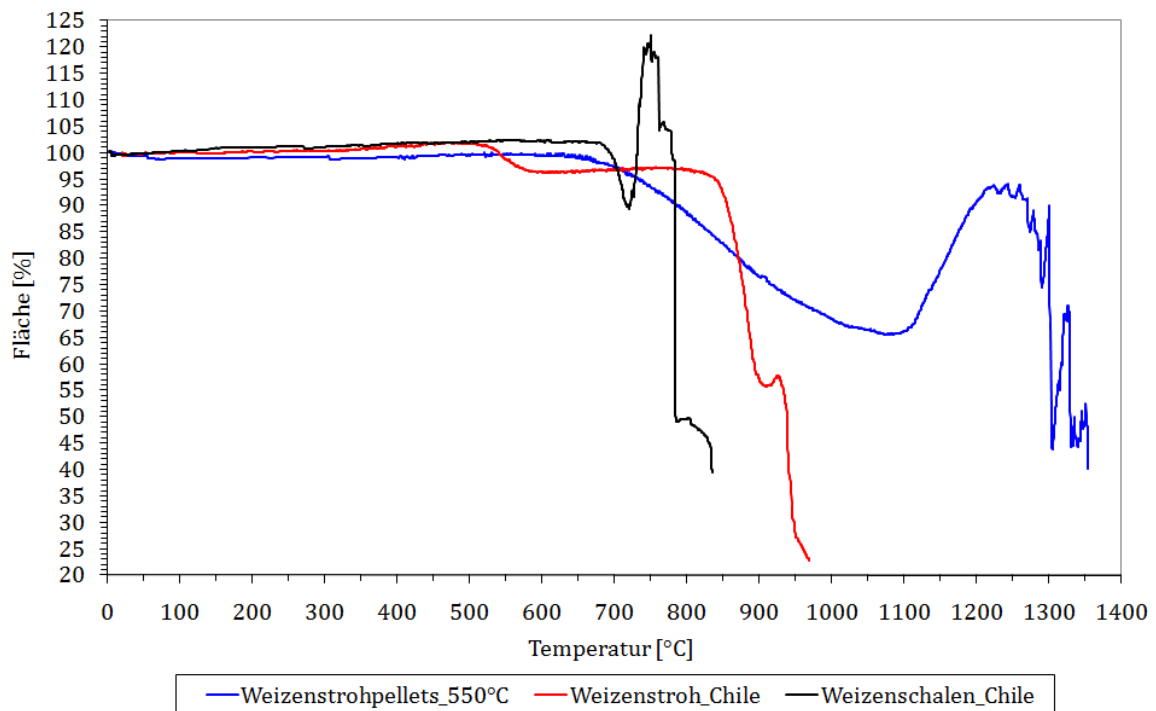


Abbildung 4.5: Vergleich der Flächenabnahme der Asche von Weizenstrohpellets, des chilenischen Weizenstrohs und der Weizenschalen

In Abbildung 4.5 ist zusätzlich der Schmelzverlauf des Aschekörpers von Weizenschalen dargestellt. Die Asche der untersuchten Weizenschalen beginnt etwa zur gleichen Zeit zu sintern, wie jene der Weizenstrohpellets und hat somit eine ähnliche Schrumpfungstemperatur. Der Aschekörper schrumpft jedoch um einiges schneller und bläht sich innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs von etwa 20°C auf, bis er in sich zusammenfällt und bereits bei 830°C fließt. In der Literatur wurden Vergleichswerte für Weizenkörner gefunden. Diese beginnen noch früher zu erweichen und haben eine Fließtemperatur von etwa 935°C (vergleiche Tabelle 2.5).

Die Ergebnisse der Ascheschmelzversuche für Weizenschalen zeigen, dass diese für eine Verbrennung, bei der Temperaturen von mindestens 800°C herrschen, nicht geeignet sind. Ebenfalls könnte die Asche der Weizenstrohprobe aus Chile Probleme verursachen. Die untersuchten Weizenstrohpellets sollten bei einem guten Ascheaustragungssystem keine Schwierigkeiten bereiten. Lediglich ein Anhaften der Aschepartikel untereinander könnte wegen des niedrigen Sinterbeginns bei 730°C zu beobachten sein. Diese Schwierigkeit ist durch einen beweglichen Rost lösbar. Temperaturspitzen während einer Verbrennung dieser Brennstoffe sollten jedoch vermieden werden, um die Erweichungstemperatur der Asche nicht zu überschreiten. Ansonsten kann es zu Ascheagglomerationen kommen, die einen Austrag der Asche aus dem Feuerraum erschweren und im schlimmsten Fall die Feuerung zum Erlegen bringen.

Ein weiterer alternativer Biomassebrennstoff, der untersucht wurde, ist Miscanthus (siehe Abbil-

dung 4.6).

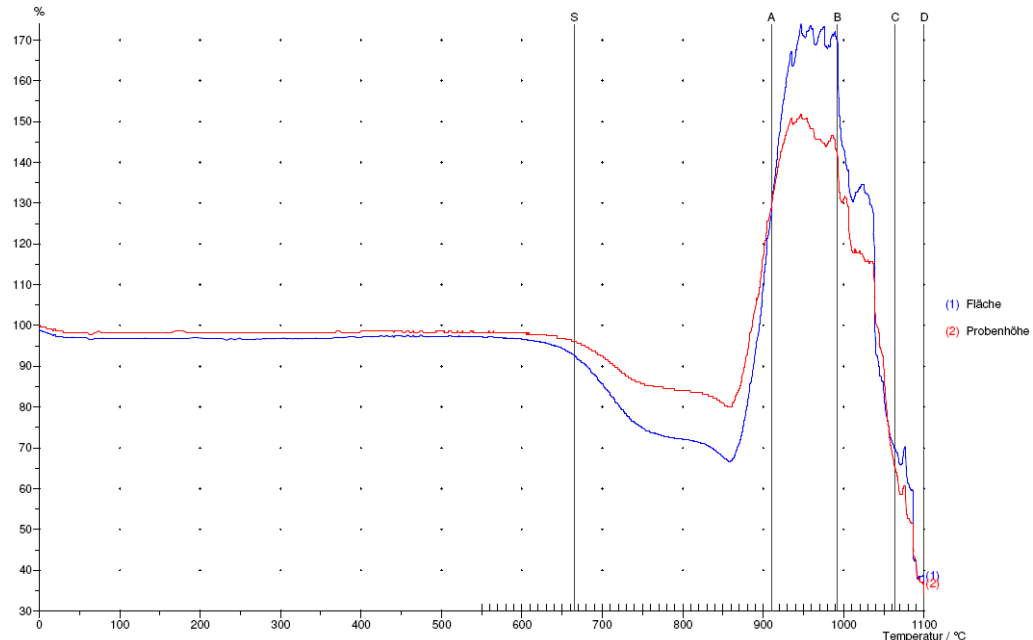


Abbildung 4.6: Flächen- und Höhenabnahme des Aschekörpers während des Schmelzversuches von Miscanthus

Die untersuchten Miscanthuspellets haben eine niedrige Schrumpfungstemperatur der Asche bei 665°C. Vergleicht man diesen Wert mit der Literatur, in der man Sintertemperaturen zwischen 820° und 980°C findet, ist dieser geringer. Die restlichen ermittelten Werte dieser Probe, wie Erweichungs-, Halbkugel- und Fließtemperatur, liegen im mittleren Bereich der Literaturwerte. Mit einer Ascheerweichung bei 905°C und einer Fließtemperatur von 1090°C erfordert der Brennstoff eine gleichmäßige Feuerraumtemperatur, bei der keine Temperaturspitzen entstehen. Ansonsten kann es leicht zu Ascheagglomerationen bis hin zu Verschmelzungen kommen. Aufgrund der niedrigen Schrumpfungstemperatur werden die Aschepartikel vermehrt aneinander haften.

Betrachtet man die Asche von Miscanthus- oder Weizenstrohpellets nach einer Verbrennung in einer Rostfeuerung, kann beobachtet werden, dass die Struktur der Pelletsform erhalten bleibt. Dies lässt sich durch ein Sintern an der Oberfläche und folgendes Anbacken der Aschepartikel untereinander erklären. Durch den Erhalt der Form entsteht neben einer großen Aschemenge zusätzlich ein großes Aschevolumen [74].

Anhand der Ergebnisse der Ascheschmelzversuche ist zu sehen, dass Biomasseaschen dazu neigen sich aufzublähen. Wie Abbildung 4.5 zeigt, geschieht dies bei den untersuchten Weizenstrohpellets erst bei höheren Temperaturen über 1100°C, wobei es zu keiner Volumserhöhung gegenüber der Ausgangsform kommt. Im Gegensatz dazu zeigen Weizenschalen eine Flächenvergrößerung von etwa 20% bei circa 750°C. Im Fall von Miscanthus kommt es zu einer immensen Erhöhung der Fläche

und Höhe der Ascheprobe (siehe Abbildung 4.6). Die Fläche erreicht dabei ein Maximum von 170 % der Ausgangsfläche in einem Temperaturbereich zwischen 900° und 1000°C.

Allgemein konnte bestätigt werden, dass alternative Biomassen wie Weizenstroh und Miscanthus im Vergleich zu Holz ein niedriges Ascheschmelzverhalten aufweisen. Vor allem die Temperatur am Schrumpfungsbeginn liegt für alle Proben, die bei 550°C verascht wurden, unter 800°C. Ebenfalls kritisch für eine thermische Verwertung in einer Feuerung erweisen sich teilweise die ermittelten Erweichungstemperaturen.

Um Ascheagglomerationen zu vermeiden, können einerseits Maßnahmen auf Seite der Feuerung gesetzt werden und andererseits kann versucht werden, den Brennstoff hinsichtlich seines niedrigen Ascheschmelzverhaltens zu verbessern. Um abschätzen zu können, welche Erhöhung der Erweichungstemperatur möglich ist, werden Ascheschmelzversuche mit Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Kalkmehl durchgeführt.

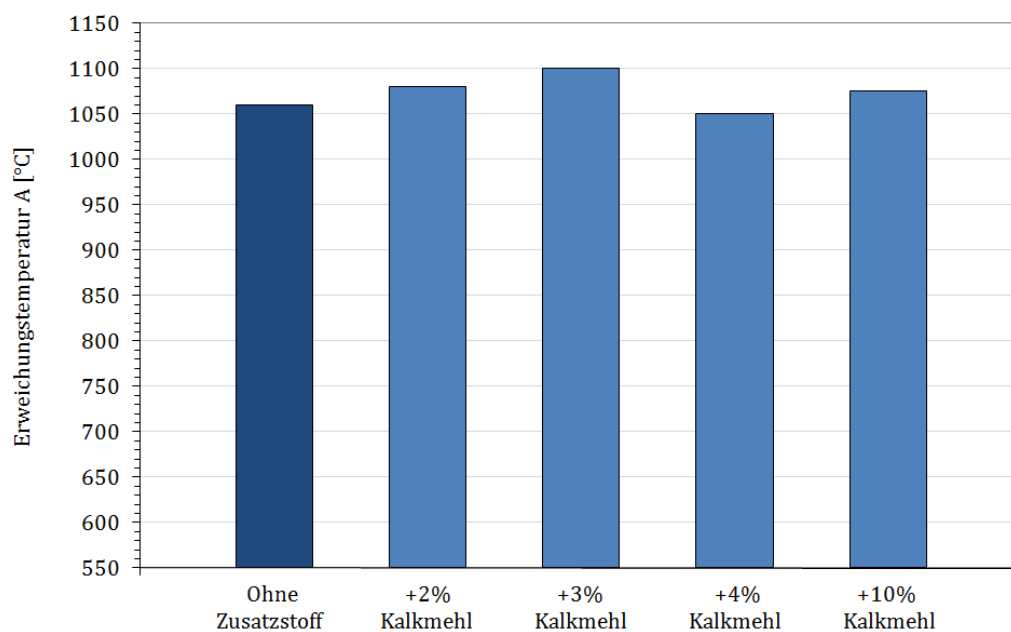


Abbildung 4.7: Zugabe von Kalkmehl zur Erhöhung der Erweichungstemperatur von Weizenstrohasche

Abbildung 4.7 zeigt, dass eine Zugabe von mehr Zusatzstoff nicht automatisch eine weitere Erhöhung der Erweichungstemperatur bedeutet. Weizenstroh mit 4 % Kalkmehl hat eine niedrigere Erweichungstemperatur als reines Weizenstroh. Solch eher unerwartete Ergebnisse können mit Hilfe von niedrig schmelzenden Eutektika erklärt werden. Im Gegensatz dazu kommt es durch Zugabe von 3 % Kalkmehl zu einer Erhöhung der Erweichungstemperatur von etwa 40°C. Vergleichsweise verbessern 10 % die Erweichung nur um circa 15°C. Eine geringere Zugabe des inerten Zusatzstoffs

Kalkmehl wirkt sich in diesem Fall nicht nur besser auf das Schmelzverhalten aus, sondern auch auf den Aschegehalt, das Abriebverhalten, sowie auf den Heizwert des Brennstoffs.

Die Versuche mit Kalkmehl haben gezeigt, dass es möglich ist, das Ascheschmelzverhalten mit calciumreichen Zusatzstoffen positiv zu beeinflussen. Von großem Interesse wäre es einen Stoff zu verwenden, der ebenfalls diese Eigenschaften aufweist und zusätzlich billig oder ein Abfallprodukt ist. Aufgrund dieser Kriterien wurden die beiden Nebenprodukte Hochofenschlacke und Melasse als mögliche Zuschlagstoffe gewählt. In Abbildung 4.8 sind die Auswirkungen dieser auf die Erweichungstemperatur von Weizenstrohasche dargestellt. Die Zugabe von 10 % Melasse ergibt eine Erhöhung von etwa 10°C. 20 % Melasse zeigen das gleiche Phänomen wie 4 % Kalkmehl, eine Erniedrigung der Temperatur, die durch niedrig schmelzende Mischkristalle erklärbar ist. Für die Analyse mit Hochofenschlacke wurde die Asche der Weizenstroph pellets verwendet, die eine etwas höhere Erweichungstemperatur als jene des ungepressten Weizenstrohs hat. Die Beimischungen von 3 % und 6 % Hochofenschlacke zeigen beide einen positiven Effekt für die Erweichung. Wobei die Erhöhung durch 3 % HOS eher gering ist im Vergleich zu 6 % HOS, bei der es zu einer Verbesserung von circa 30°C kommt.

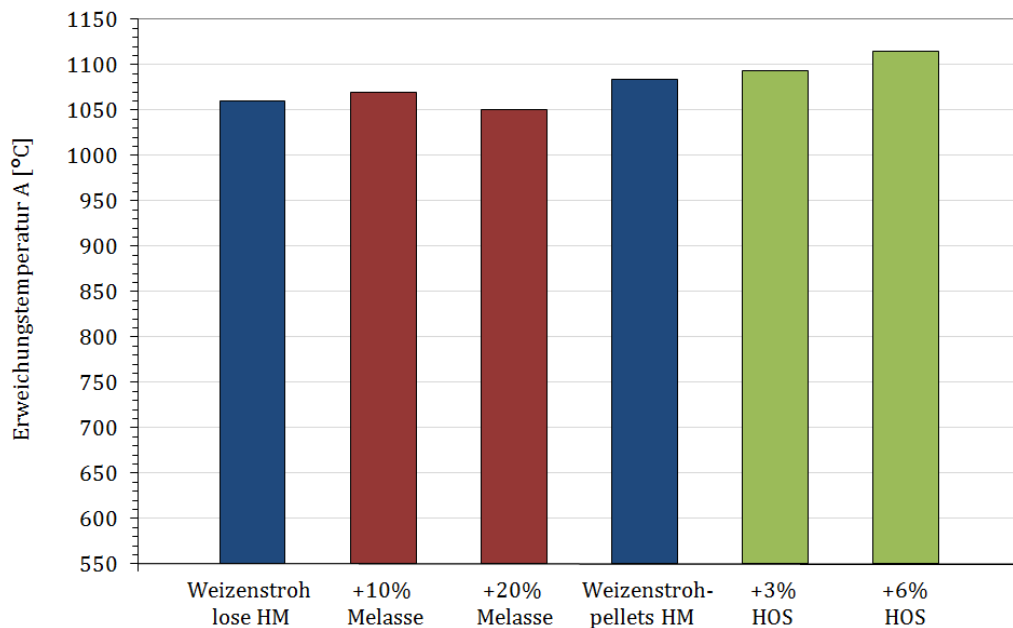


Abbildung 4.8: Einfluss von Hochofenschlacke und Melasse auf die Erweichungstemperatur

Für die Beimengung von Hochofenschlacke wurde zusätzlich die Auswirkung auf die niedrige Schrumpfungstemperatur ermittelt. Dabei konnten jedoch nur sehr geringe Verbesserungen von 5°C bei 3 % HOS und 10°C bei 6 % HOS erzielt werden (siehe Abbildung 4.9).

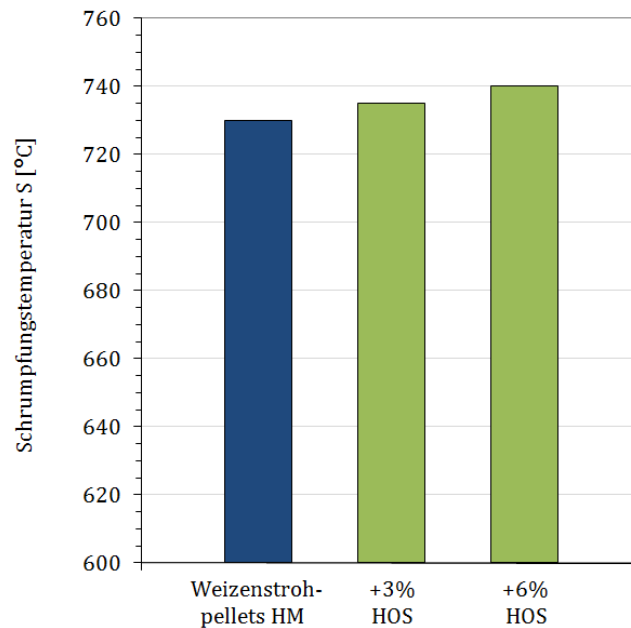


Abbildung 4.9: Erhöhung der Schrumpfungstemperatur durch Hochofenschlacke

Die Ergebnisse der Ascheschmelzversuche von Weizenstroh mit Zusatzstoffen haben bestätigt, dass im Bereich der Erweichungstemperatur Verbesserungen möglich sind. Im Fall der Schrumpfungstemperatur sind die Erhöhungen jedoch so gering, dass diese voraussichtlich keinen positiven Einfluss auf das gegenseitige Anhaften der Aschepartikel während einer Verbrennung ausüben.

4.4.2 Vergleich mit den Ergebnissen der Phasendiagramme

Zur Ermittlung der Schmelztemperatur von Weizenstrohasche mit Hilfe von Phasendiagrammen wurde als Beispiel die analysierte Asche der Hammermühlepellets herangezogen (vergleiche Tabelle 4.4) und der Mittelwert aus beiden Auswertungsverfahren verwendet. Hauptsächlich besteht diese Asche aus SiO_2 (54,9%), K_2O (16,5%), CaO (12,7%) und MgO (1,9%), wobei letzteres den kleinsten Anteil aufweist.

In Abbildung 4.10 ist zu sehen, dass CaO und MgO als Reinsubstanzen einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzen, circa 2800°C und 2600°C . Bei einer bestimmten Zusammensetzung bilden diese Komponenten ein Eutektikum, das im Vergleich zu den Reinsubstanzen bei 2370°C verhältnismäßig niedrig schmilzt.

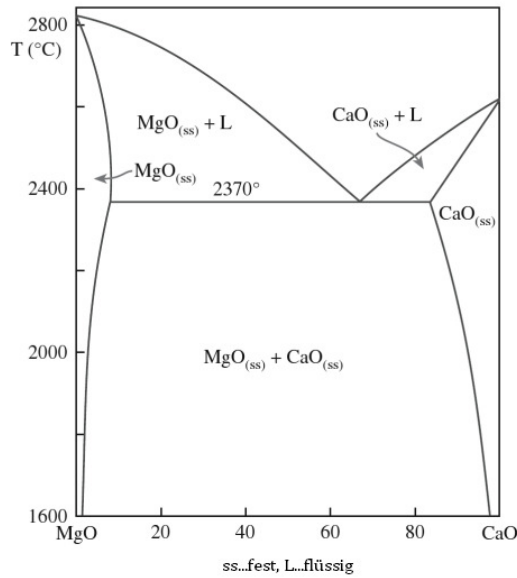


Abbildung 4.10: Phasendiagramm CaO- MgO [47]

Das Phasendiagramm von CaO und MgO ist ein relativ einfaches System. Wie in Abbildung 4.11 erkennbar ist, können Zweiphasensysteme auch ein komplizierteres Schmelzverhalten zeigen, indem sich mehrere Mischkristalle und Eutektika bilden. Zusätzlich ist ersichtlich, dass SiO_2 und K_2O geringere Schmelztemperaturen im Vergleich zu CaO und MgO haben und niedrig schmelzende Eutektika bei 742°C , 769°C und 780°C bilden.

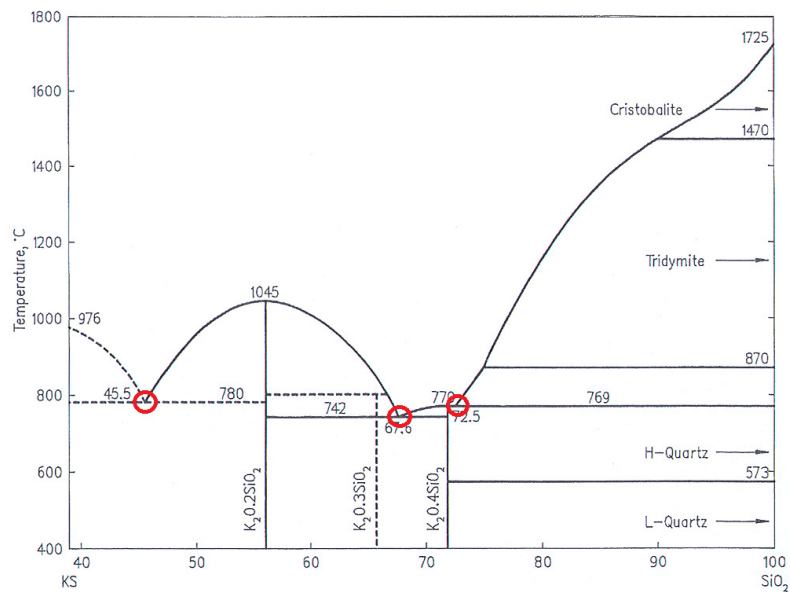


Abbildung 4.11: Phasendiagramm SiO_2 - K_2O [75]

4 Experimentelle und theoretische Ergebnisse

Bei der Analyse von mehr als zwei Stoffen ergibt sich eine vielfache Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten, wie Abbildung 4.12 anhand des Phasendiagramms eines Dreistoffsystems ($\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$) zeigt. Dabei ist erkennbar, dass vermehrt Mischkristalle und niedrig schmelzende eutektische Zusammensetzungen gebildet werden, die jedoch aufgrund von CaO etwas höher liegen als beim System $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

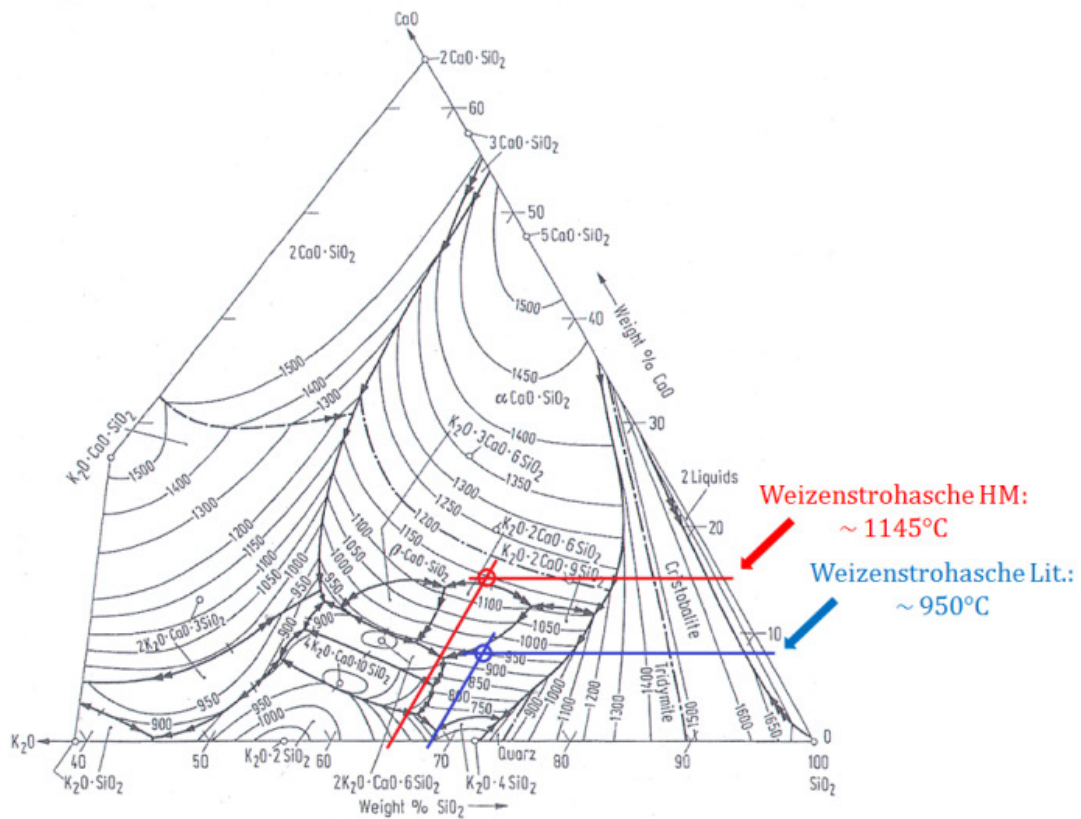


Abbildung 4.12: Phasendiagramm $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ [75]

Wie schon erwähnt, haben Aschen von alternativer Biomasse einen erhöhten Anteil an Kalium. Betrachtet man in Abbildung 4.12 die Zusammensetzung der analysierten Weizenstrohasche hinsichtlich der Komponenten CaO , K_2O und SiO_2 , erhält man eine theoretische Schmelztemperatur von etwa 1145°C . Beim Vergleich dieser Temperatur mit jener, die mit den Gehalten einer Weizenstrohasche aus der Literatur (vgl. Abbildung 2.16) ermittelt wurde, ist deutlich erkennbar, dass die Asche der Hammermühlpellets bei höheren Temperaturen schmilzt. Dies lässt sich aufgrund eines niedrigeren Kaliumgehalts und erhöhten Calciumgehalts dieser Asche erklären. Die experimentellen Untersuchungen ergeben im Vergleich dazu eine Erweichungstemperatur von 1084°C und einen Schmelzbereich zwischen 1282° und 1345°C , der viel höher liegt als die anhand des $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ Phasendiagramms theoretisch ermittelte Schmelztemperatur. Analysiert man die Ergebnisse des

Ascheschmelzverhaltens des chilenischen Weizenstrohs (siehe Tabelle 4.6), sieht man, dass der theoretisch erhaltene Wert für Weizenstroh aus der Literatur der Fließtemperatur der chilenischen Asche von 950°C entspricht.

Ersetzt man CaO mit MgO und betrachtet die analysierte Weizenstrohasche im Dreistoffsystem K_2O -MgO- SiO_2 , erhält man eine viel niedrigere Schmelztemperatur (siehe Abbildung 4.13). Magnesium ist speziell in Halmgutaschen nur gering enthalten, wodurch die Schmelztemperatur in diesem Fall hauptsächlich durch die beiden niedrig schmelzenden Stoffe SiO_2 und K_2O bestimmt wird.

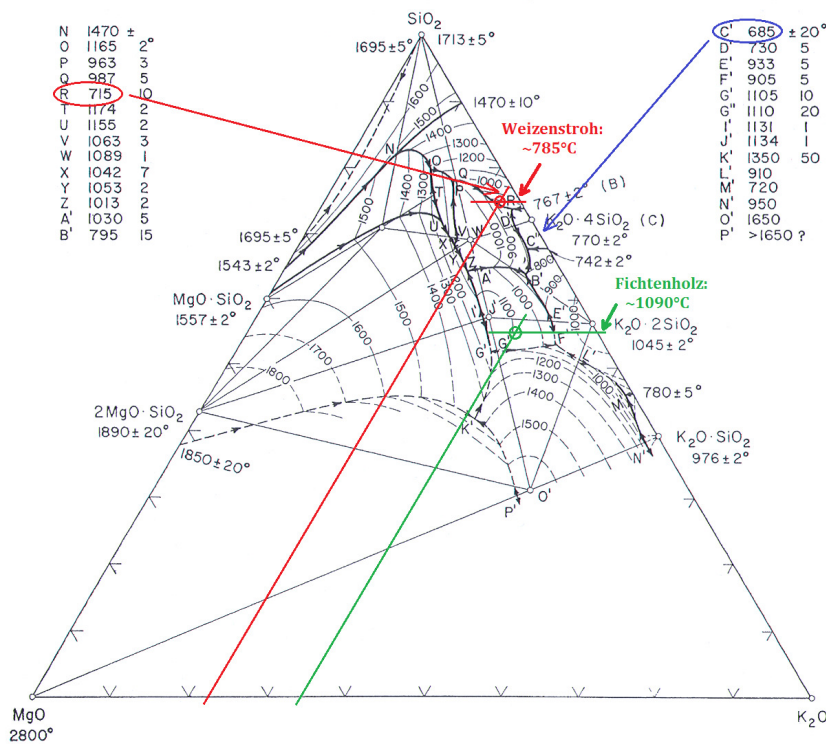


Abbildung 4.13: Phasendiagramm K_2O -MgO- SiO_2 [76]

Für die untersuchte Weizenstrohasche wird eine theoretische Schmelztemperatur von circa 785°C ermittelt. Das nächstgelegene Eutektikum ist bei 715°C. Bei dieser Temperatur fängt das Stoffgemisch an flüssig zu werden und liegt im Bereich zwischen 715° und 785°C als ein fest-flüssiges Phasengemisch vor. Bei den Ascheschmelzversuchen mit dem Erhitzungsmikroskop konnte eine Schrumpfungstemperatur von circa 730°C ermittelt werden. Diese Temperatur entspricht annähernd jener, bei der die Mischkristalle aus der ermittelten K_2O -MgO- SiO_2 Zusammensetzung zu erweichen beginnen. Würde das Verhältnis zwischen SiO_2 und K_2O mehr auf Seite von Kalium liegen, wäre das niedrigst schmelzende Eutektikum bei 685°C zu finden.

Im Vergleich zu Weizenstrohasche liegt der theoretisch aus der Kombination K_2O -MgO- SiO_2 ermittelte Schmelzpunkt von Fichtenholz mit den Werten aus Abbildung 2.16 bei etwa 1090°C.

4 Experimentelle und theoretische Ergebnisse

Fichtenholz hat gegenüber Halmgütern einen etwas höheren MgO- Gehalt sowie einen mehr als die Hälfte niedrigeren SiO₂- Gehalt.

Anhand von Abbildung 4.14 wurde der Einfluss einer Zugabe von 3 % und 6 % Hochofenschlacke auf die Schmelztemperatur von Weizenstrohasche ermittelt.

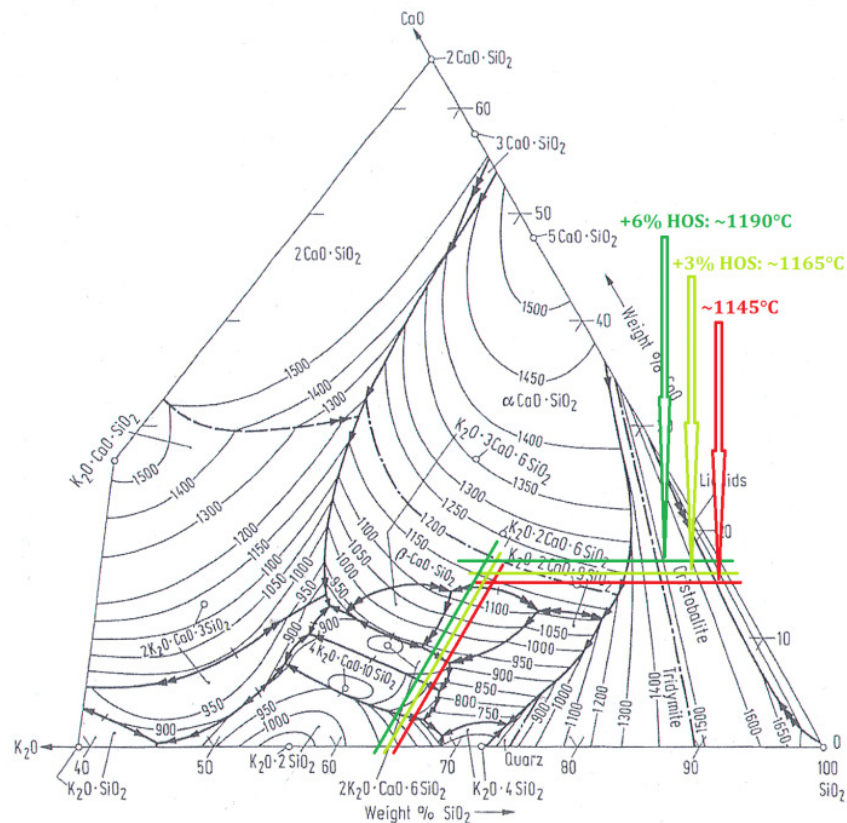


Abbildung 4.14: Phasendiagramm CaO - K₂O - SiO₂ - Theoretische Erhöhung der Schmelztemperatur mit Hochofenschlacke [75]

Theoretisch lässt sich eine Erhöhung der Temperatur durch Hochofenschlacke erreichen. Für die Zugabe von 3 % konnte eine Erhöhung um 20°C ermittelt werden. Bei 6 % Hochofenschlacke würde sich theoretisch eine Verbesserung um sogar 45°C ergeben. Bei den experimentellen Versuchen konnten diese hohen Werte jedoch nicht bestätigt werden (vergleiche Kapitel 4.4.1).

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass sich für Biomasseaschen keine exakte Schmelztemperatur oder Eutektika mit Hilfe von Phasendiagrammen voraussagen lassen, da nicht bekannt ist, welche Mischkristalle sich bilden. Zusätzlich gibt es vielfache Kombinationsmöglichkeiten der zahlreichen Inhaltsstoffe von Biomasseaschen. Eine grobe Abschätzung, in welchem Bereich das Ascheschmelzen stattfinden wird, kann jedoch getroffen werden.

Für die gewünschte genauere Bestimmung der Schmelztemperatur unter Berücksichtigung aller

Aschekomponenten wurde unter Verwendung der Zusammensetzung der Weizenstrohasche der Hammermühlepellets am Institut für Gesteinshüttenkunde² eine Berechnung mit dem Programm Fact Sage durchgeführt. Wie am Anfang des Kapitels schon erwähnt wurde, gab es jedoch dabei Schwierigkeiten, alle Komponenten einzubeziehen. Es war notwendig, die Zusammensetzung auf die drei Komponenten CaO, K₂O und SiO₂ zu minimieren. Die thermochemische Gleichgewichtsberechnung dieser drei Oxide ergab einen Schmelzbeginn bei etwa 740°C. Vergleicht man diesen Wert mit jenem am Beginn des Schrumpfens, der bei 730°C lag, erhält man ein sehr ähnliches Ergebnis. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich die Mischkristalle aus diesen Verbindungen Einfluss auf den niedrigen Schmelzbeginn dieser Asche haben. Betrachtet man die errechnete Schmelzphasenmenge (vergleiche Tabelle 4.7), erscheint diese jedoch vor allem im Vergleich zu den Ergebnissen der Erhitzungsmikroskopversuche im unteren Temperaturbereich sehr hoch.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Fact Sage Berechnung der Weizenstrohasche

| Temperatur [°C] | Schmelzphasenmenge [%] |
|--------------------|---------------------------|
| 740 | 32,3 |
| 800 | 36,6 |
| 900 | 49,0 |
| 1000 | 65,8 |
| 1100 | 66,3 |
| 1200 | 67,4 |

Eine mögliche Ursache dafür könnte einerseits eine schlechte Modellierung im Bereich der gegebenen Zusammensetzung sein oder andererseits ein Abdampfen des Kaliums bei Temperaturen über 550°C und somit eine Veränderung der Zusammensetzung.

4.4.3 Interpretation des Ascheschmelzverhaltens

Es hat sich gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, mit unterschiedlichen Phasendiagrammen Bereiche abzuschätzen, in denen Biomasseaschen schmelzen werden. Andererseits ist es jedoch nicht möglich, den exakten Ascheschmelzbereich zu bestimmen, da in Phasendiagrammen einerseits nur exakte Schmelztemperaturen abgelesen werden können und andererseits maximal drei bis vier Inhaltsstoffe gleichzeitig berücksichtigt werden können. Mit Hilfe des Modellierprogramms Fact Sage bestünde zwar die Möglichkeit, mehrere Komponenten für eine thermochemische Gleichgewichtsberechnung einzubinden, jedoch konnten mit der gesamten Zusammensetzung der untersuchten

²Montanuniversität Leoben

Weizenstrohasche keine plausiblen Ergebnisse erreicht werden. Die Ursachen der ungenauen theoretischen Ergebnisse vor allem hinsichtlich der Schmelzphasenmenge könnten neben einer ungenauen Modellierung auch daran liegen, dass sich oberhalb der Veraschungstemperatur flüchtige Verbindungen wie beispielsweise K_2O freisetzen und sich folglich die Zusammensetzung der Asche ändert. Für eine genaue Bestimmung der Temperaturen für das Ascheschmelzverhalten ist es daher notwendig, Versuche mit dem Erhitzungsmikroskop durchzuführen. Bei diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass vor allem die Schrumpfungstemperaturen, bei der die Aschepartikel zu sintern beginnen, für alternative Biomassen sehr gering sind. Im Fall der untersuchten Weizenstrohpellets lag die Erweichungstemperatur über 1000°C , wodurch bei einer geregelten Feuerung keine Probleme durch Verschlackungen auftreten sollten. Im Vergleich zu den untersuchten Holzpellets, die eine Erweichungstemperatur von 1415°C zeigten, ist jene der Weizenstrohpellets jedoch wiederum gering. Mehr Schwierigkeiten werden sicherlich die anderen analysierten Biobrennstoffaschen bereiten, deren Ascheerweichung unter 1000°C lag. Im Fall von Weizenstroh und Weizenschalen aus Chile wurden 1000°C nicht einmal bei der Fließtemperatur erreicht. Die untersuchten Weizenschalen, mit einer Fließtemperatur von 830°C , sind für eine Verbrennung in einem Pelletsofen nicht geeignet.

Mit Hilfe von Zusatzstoffen, wie Hochofenschlacke und Melasse wurde versucht das Ascheschmelzverhalten positiv zu beeinflussen. Es konnten dabei Erhöhungen der Erweichungstemperaturen erreicht werden. Im Fall der Beimengung von 6 % HOS konnte sogar eine Steigerung von 30°C ermittelt werden. In Bezug auf die niedrigere Schrumpfungstemperatur waren die Auswirkungen mit maximal 10°C Erhöhung kaum erkennbar.

Das Phänomen der Bildung von niedrig schmelzenden Mischkristallen konnte durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Zusatzstoffen beobachten werden. Daraus ist zu schließen, dass es sich nicht immer positiv auswirkt, mehr von einem Zusatzstoff beizugeben. Inerte Zusatzstoffe wie Hochofenschlacke zeigen außerdem einen negativen Einfluss auf andere Brennstoffeigenschaften wie den Heizwert, den Aschegehalt und das Abriebverhalten des Brennstoffs in gepresster Form.

4.5 Untersuchungen zum Entgasungsverhalten

Durch die Untersuchungen des Entgasungsverhaltens mit der TGA-DSC Anlage konnten der Reaktionswärmestrom, sowie der Heizwertverlauf und der stöchiometrische Sauerstoffbedarf für die Verbrennung des Pyrolysegases in Abhängigkeit der Pyrolysezeit bestimmt werden. Die Ermittlung dieser Daten erfolgte über die Temperaturerhöhung im Kalorimeter während der Verbrennung des Pyrolysegases. Dafür musste die Anlage zuerst kalibriert werden, um das Signalübertragungsverhalten des Kalorimeters zu kennen. Eine genaue Beschreibung der Berechnung aller Parameter kann aus den Arbeiten Mandl [77], Maurer [68] und Poppenwimmer [69] entnommen werden.

Um die erhaltenen Ergebnisse zu evaluieren und die Energiebilanz der Anlage zu schließen, wurden zusätzlich die Heizwerte der Proben sowie der entstandenen Pyrolysekokse mit dem Bombenkalorimeter bestimmt.

Für die Durchführung der Entgasungsversuche und den Erhalt vergleichbarer Ergebnisse war es notwendig, möglichst gleiche Proben für eine Versuchreihe vorzubereiten. Die Form und Größe der Proben ist aufgrund der baulichen Konstruktion der Anlage, beziehungsweise der Schleusengröße zur Probeneinbringung, eingeschränkt. Die Probenvorbereitung ist in der Diplomarbeit von Perl [70] näher ausgeführt.

4.5.1 Kalibrierung und Auswertung

Die Kalibrierung der Analge erfolgte mit Hilfe von Propangas. Die dafür verwendeten unterschiedlichen Mengen und somit verschiedenen Wärmeeinträge können ebenso wie die Einstellung der Analgenparameter für die Versuche in Anhang B.1 nachgelesen werden.

Für die Bestimmung des Übertragsverhaltens des Kalorimeters wurden die Temperaturerhöhungen im Katalysator während der Verbrennung des Propangases gemessen und auf die eingebrachte reduzierte Reaktionswärmemenge bezogen. Der Verlauf dieser Kurve wurde mit der Funktion (4.3) gefittet, dessen erste Ableitung (4.4) das Übertragungsverhalten des Kalorimeters beschreibt (siehe Abbildung 4.15)

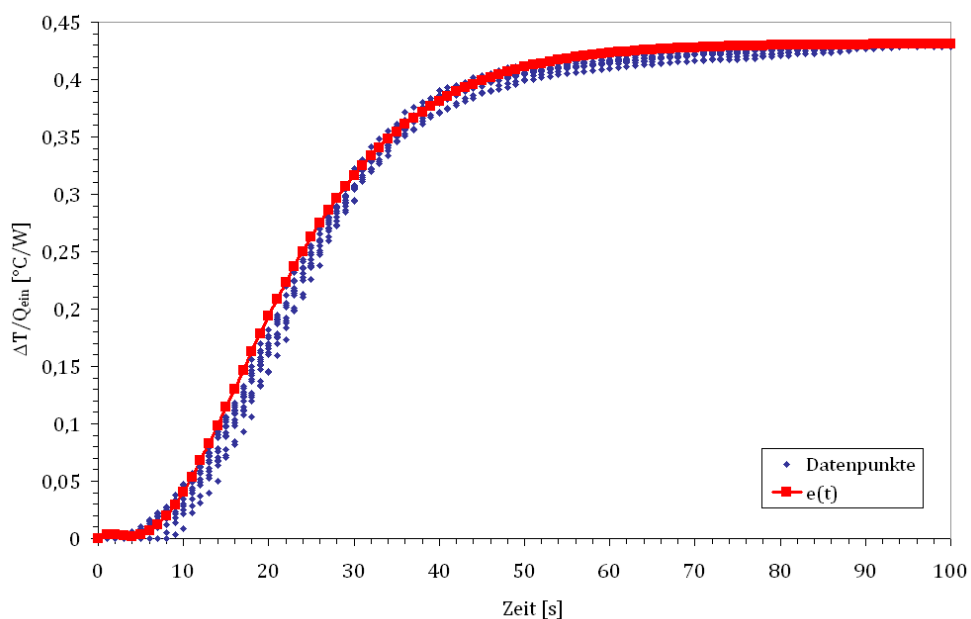


Abbildung 4.15: Signalübertragungsverhalten des Strömungskalorimeters

$$e(t) = A \cdot (1 - \exp^{-a \cdot t}) - B \cdot t \cdot \exp^{-b \cdot t} \quad (4.3)$$

$$E(t) = A \cdot a \cdot \exp^{-a \cdot t} - B \cdot (1 - b \cdot t) \cdot \exp^{-b \cdot t} \quad (4.4)$$

Bei der verwendeten Funktion (4.3) handelt es sich um eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, die das Antwortsignal eines dynamischen Systems beschreibt. Die gesamte Auswertung der Kalibrierung wurde im Zuge dieser Arbeit mit Hilfe des Programms Matlab³ neu erarbeitet (vergleiche Anhang C) und bereits für die Ermittlung der Untersuchungsergebnisse in der Arbeit von Perl [70] angewendet. Dabei unterscheidet sich die Fittung der Übertragungsfunktion gegenüber vorhergehenden Arbeiten, in denen eine kontinuierliche Polynomfunktion durch die gemessene Kurve gelegt wurde.

Mit dem ermittelten Übertragungsverhalten des Strömungskalorimeters und der gemessenen Temperaturdifferenz während der Versuche ist es möglich den Reaktionswärmestrom der Pyrolysegase mit Hilfe des Faltungsintegrals zu bestimmen (siehe Formel 4.5).

$$\Delta T(t) = \int_0^t \dot{Q}_R(\tau) \cdot E(t - \tau) \cdot d\tau \quad (4.5)$$

Dieser Reaktionswärmestrom entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen Reaktionswärmestrom und wird als Reduzierter bezeichnet. Aufgrund eines nicht linearen Übertragungsverhaltens ist es notwendig den Reaktionswärmestrom unter Anwendung des Nichtlinearitätsmodells von Hammerstein in einen reduzierten Wärmestrom und der Nichtlinearitätskorrektur aufzuteilen (siehe Abbildung 4.16).

³MATLAB® R2008b Version 7.7

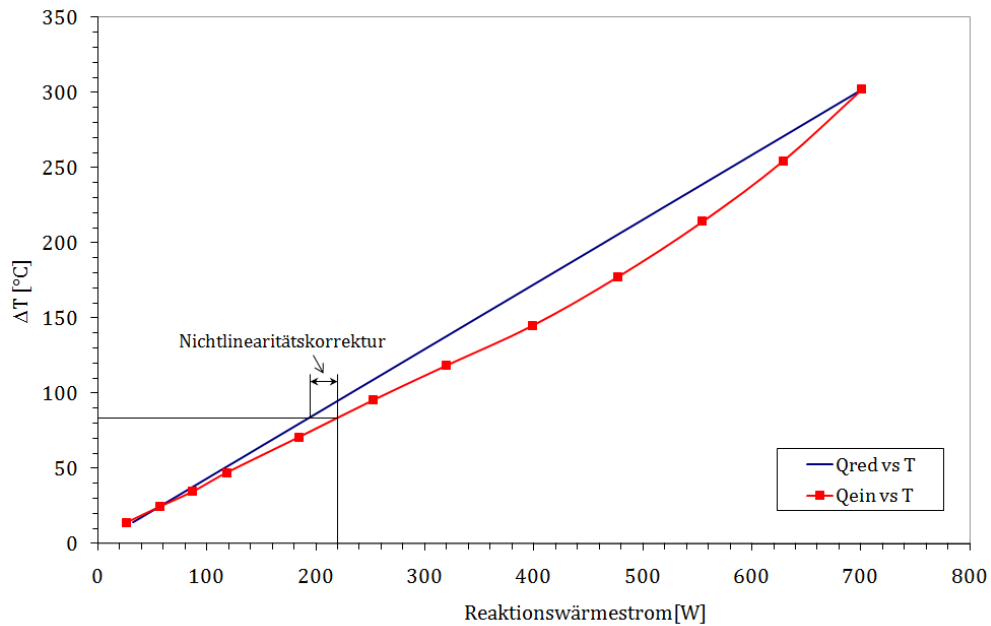


Abbildung 4.16: Eingebrochener und reduzierter Reaktionswärmestrom zur Bestimmung der Nichtlinearitätskorrektur

Für die Berechnung des gesamten Reaktionswärmestroms (Formel 4.6) muss zusätzlich der sogenannte Schlupf berücksichtigt werden. Dabei handelt es sich um jenes Pyrolysegas, das aufgrund von niedrigen Katalysatortemperaturen am Beginn eines Versuchs nicht umgesetzt wird. Bestimmt wird dieser Schlupf über das Propanäquivalent durch den FID.

$$\dot{Q}_{ges(t)} = \dot{Q}_R + \dot{Q}_{NLK} + \dot{Q}_{Schlupf} \quad (4.6)$$

Der Heizwertverlauf des Pyrolysegases über die Pyrolysezeit wird mit dem gesamten Reaktionswärmestrom, dem differenzierten gemessenen Massenverlust während der Pyrolyse und der Anfangsmasse der trockenen Probe berechnet (vgl. Formel 4.7).

$$H_{u(t)} = \frac{\dot{Q}_{ges}}{\frac{d\frac{m(t)}{m_0}}{dt}} \cdot \frac{1}{m_{tr}} \quad (4.7)$$

Bei den früheren Auswertungen wurden die Kurven der Massenabnahme für weitere Berechnungen mit einem Polynom 9ten Grades gefittet. Dieser Fit ist jedoch für gewisse untersuchte Probenstücke

nicht ideal. Daher wurde für diese ein passender Fit mit Hilfe von Table Curve ermittelt. Dabei hat sich folgende Polynomfunktion (Formel 4.8) als am besten geeignet herauskristallisiert (vergleiche [70]).

$$m(t) = \frac{a + c \cdot t^2 + e \cdot t^4}{1 + b \cdot t^2 + d \cdot t^4} \quad (4.8)$$

Für die Ermittlung des stöchiometrischen Sauerstoffverbrauchs ist die Bestimmung des Übertragungsverhaltens des Sauerstoffanalysators notwendig. Diese erfolgte auf gleiche Weise und mit Hilfe der gleichen Fitfunktion wie jene für das Strömungskalorimeter (siehe Abbildung 4.17).

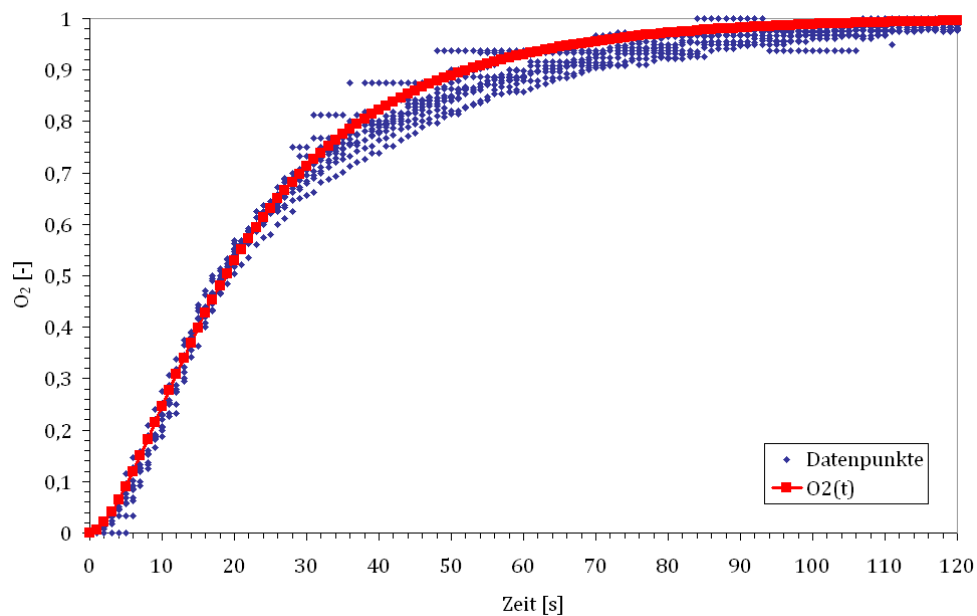


Abbildung 4.17: Signalübertragungsverhalten des Sauerstoffanalysators

Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf (Formel 4.9) für die Verbrennung des Pyrolysegases errechnet sich aus dem bekannten eintretenden Sauerstoff über die Verbrennungsluft und dem detektierten austretenden Sauerstoff unter zusätzlicher Berücksichtigung des Sauerstoffbedarfs des Schlupfs.

$$\dot{V}_{O_2, \text{stöch}} = \dot{V}_{O_2, \text{ein}} - \dot{V}_{O_2, \text{aus}} + 5 \cdot \dot{V}_{\text{Propan}} \quad (4.9)$$

Für die Evaluierung der aus den Entgasungsversuchen mit der TGA-DSC Anlage erhaltenen Ergebnisse wurden für die Temperaturmessung $\Delta T_{theor.,(t)}$, den Sauerstoffbedarf $\Delta O_{2,theor.,(t)}$ und die Reaktionswärme $E_{zu,theor.}$ theoretisch zu erwartende Werte berechnet und mit diesen verglichen.

$$Abweichung = \left(1 - \frac{Q_R}{E_{zu,theor.}}\right) \cdot 100[\%] \quad (4.10)$$

$$T - Fehler = \sum_0^{t_{ende}} \frac{\Delta T_{gemessen,(t)}}{\Delta T_{theor.,(t)}} \cdot 100[\%] \quad (4.11)$$

$$O_2 - Fehler = \sum_0^{t_{ende}} \frac{\Delta O_{2,gemessen,(t)}}{\Delta O_{2,theor.,(t)}} \cdot 100[\%] \quad (4.12)$$

4.5.2 Ergebnisse und Interpretation der Pyrolyseuntersuchungen verschiedener Biomassen

Um möglichst repräsentative Ergebnisse für die Untersuchungen des Pyrolyseverhaltens zu erhalten, wurden mehrere Versuche pro Probe durchgeführt. Anschließend wurde daraus ein Mittelwert gebildet, um die Ergebnisse der verschiedenen Biomassen miteinander vergleichen zu können. Für einen korrekten Vergleich wurden Proben gleicher Art hergestellt. Die Masse und Größe der Proben sind ebenso wie die Ergebnisse der Abweichungen im Anhang B.2 zu finden.

4.5.2.1 Vergleich von Hammermühle und Schneidemühle Weizenstrohpellets

Zu Beginn wurden Weizenstrohpellets untersucht, deren Rohmaterial einerseits mit einer Hammermühle und andererseits mit einer Schneidemühle aufbereitet wurde. Der Unterschied zwischen diesen beiden Methoden liegt darin, dass der Feinanteil mit der Schneidemühle geringer und die Form der einzelnen Strohpartikel größer ist.

In Abbildung 4.18 ist der Massenverlust der Hammermühlepellets in Abhängigkeit der Pyrolysezeit dargestellt.

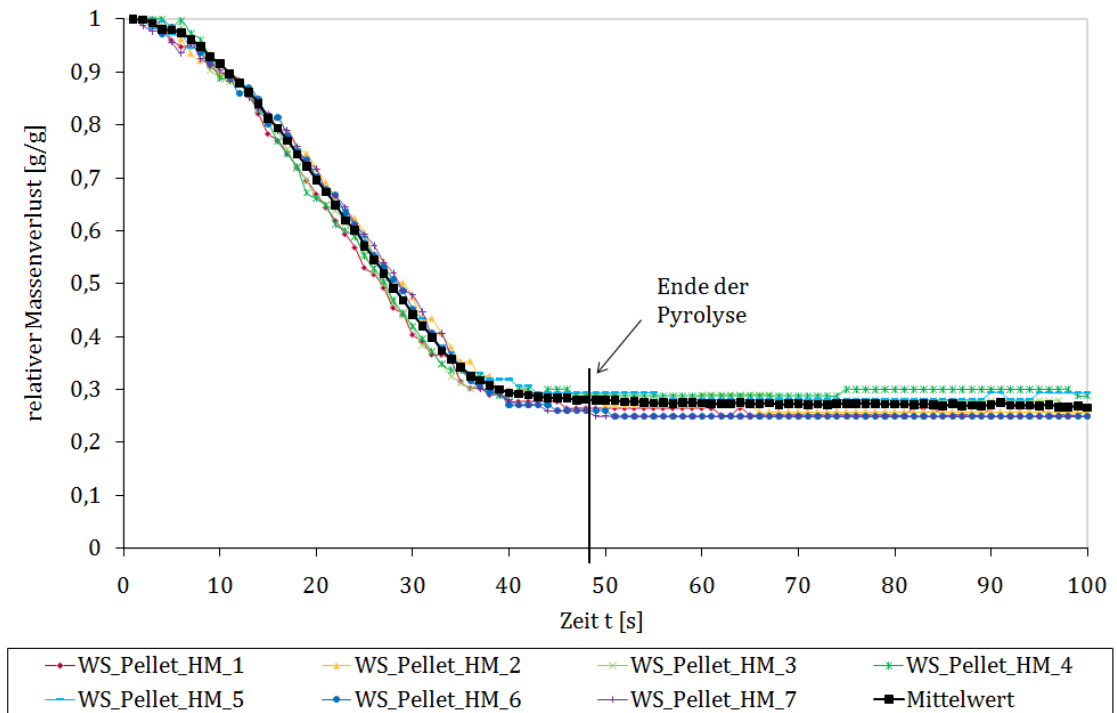


Abbildung 4.18: Relative Massenverluste der Hammermühle Weizenstrohpellets, Länge 23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$

Ein Ende der Pyrolyse ist nach etwa 48 s erkennbar. Ab diesem Zeitpunkt findet kein Massenverlust der Probe mehr statt und die Kurve verläuft konstant. Zurück bleibt der sogenannte Pyrolysekoks, der sich hauptsächlich aus Kohlenstoff (C_{fix}) und Asche zusammensetzt. Im Fall der Hammermühlepellets beträgt dessen Anteil circa 27% der Ausgangsmasse.

Genauere Analysen des Pyrolysekoks sind in Kapitel 4.5.3 zu finden.

Betrachtet man den Reaktionswärmestrom der Pellets (Abbildung 4.19), verläuft dieser für die einzelnen Proben nicht exakt gleich. Dies lässt sich durch geringe Unterschiede in der Anfangsmasse der Pellets erklären. Für einen Vergleich mit Brennstoffen anderer Art ist es deshalb sinnvoll einen Mittelwert zu bilden.

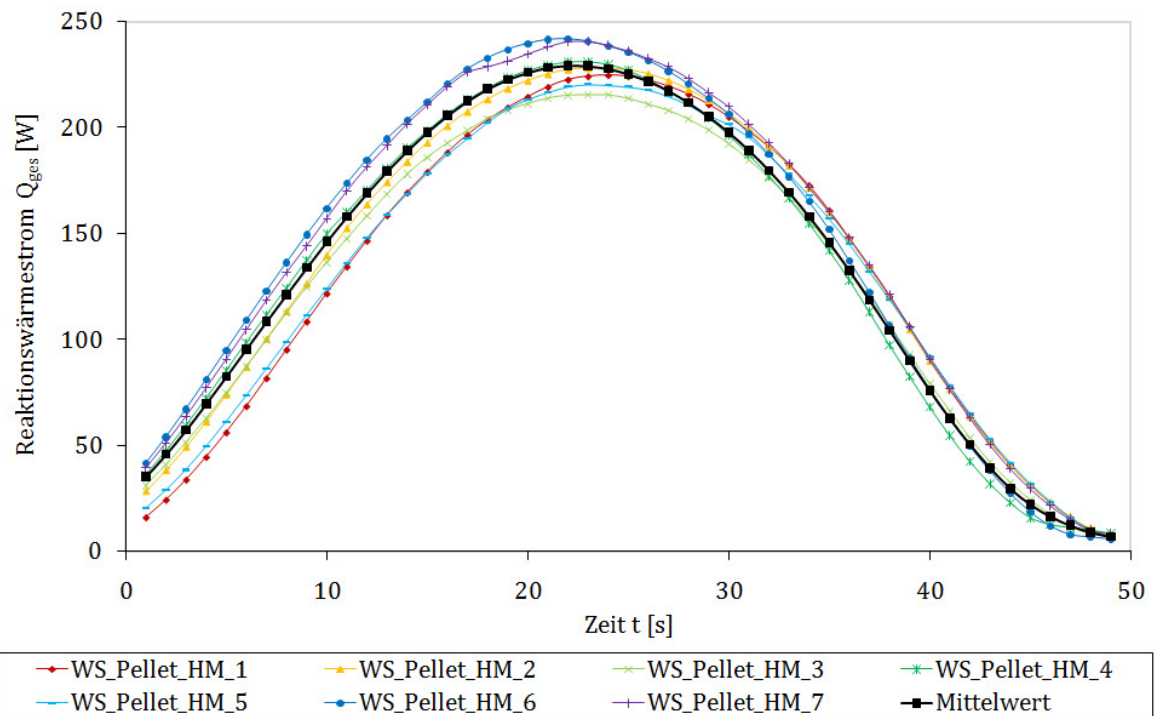


Abbildung 4.19: Reaktionswärmeströme der Hammermühle Weizenstrohpellets, Länge 23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$

Der Reaktionswärmestrom der untersuchten Weizenstrohpellets mit einer Länge von etwa 23 mm und einem Durchmesser von 6 mm zeigt einen sehr regelmäßigen Verlauf. Zu Beginn wird wenig Energie freigesetzt, bis die Kurve nach etwa 20 Sekunden ihr Maximum erreicht und gegen Ende der Pyrolyse etwas langsamer jedoch wieder gleichmäßig abnimmt. Anhand des Reaktionswärmestroms kann gleichermaßen wie beim Heizwertverlauf (Abbildung 4.20) das Ende der Pyrolyse nach 48 s erkannt werden.

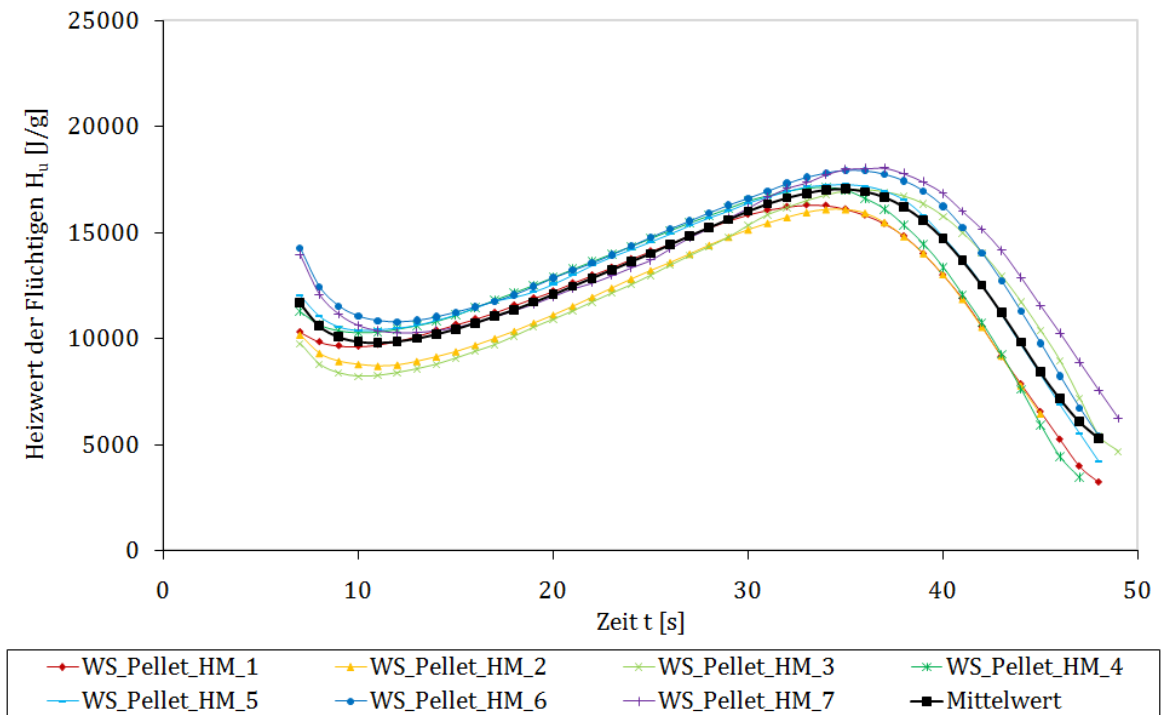


Abbildung 4.20: Heizwerte der Flüchtigen der Hammermühle Weizenstrohpellets, Länge 23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$

Die Heizwertverläufe der Flüchtigen zeigen wie die Reaktionswärmeströme Unterschiede bei deren Maximalwerte, da die Berechnung des Heizwertverlaufs aus dem Wärmestrom und dem relativen Massenverlust der Probe erfolgt. Die ersten Werte des Heizwerts wurden nicht dargestellt, da es in diesem Bereich oft zu Ungenauigkeiten in der Berechnung gekommen ist. Am Verlauf der Kurve ist jedoch erkennbar, dass der spezifische Heizwert zu Beginn der Pyrolyse eher gering ist. Anschließend steigt dieser langsam an, bis in der zweiten Hälfte ein Maximum erreicht wird. Gegen Ende der Pyrolyse sinkt der Heizwert wieder ab. Zu dem Zeitpunkt des Maximums liegen Pyrolysegase mit hohem spezifischen Heizwert, wie beispielsweise Wasserstoff und kurzkettige Kohlenwasserstoffe, vor.

Vergleicht man den Heizwert der Flüchtigen mit jenem von Holzpellets, zeigen beide einen ähnlichen Verlauf, wobei jener der Holzpellets etwas gleichmäßiger ist und die Pyrolyse bei etwa gleicher Probengröße und -gewicht länger dauert (siehe Abbildung 4.21).

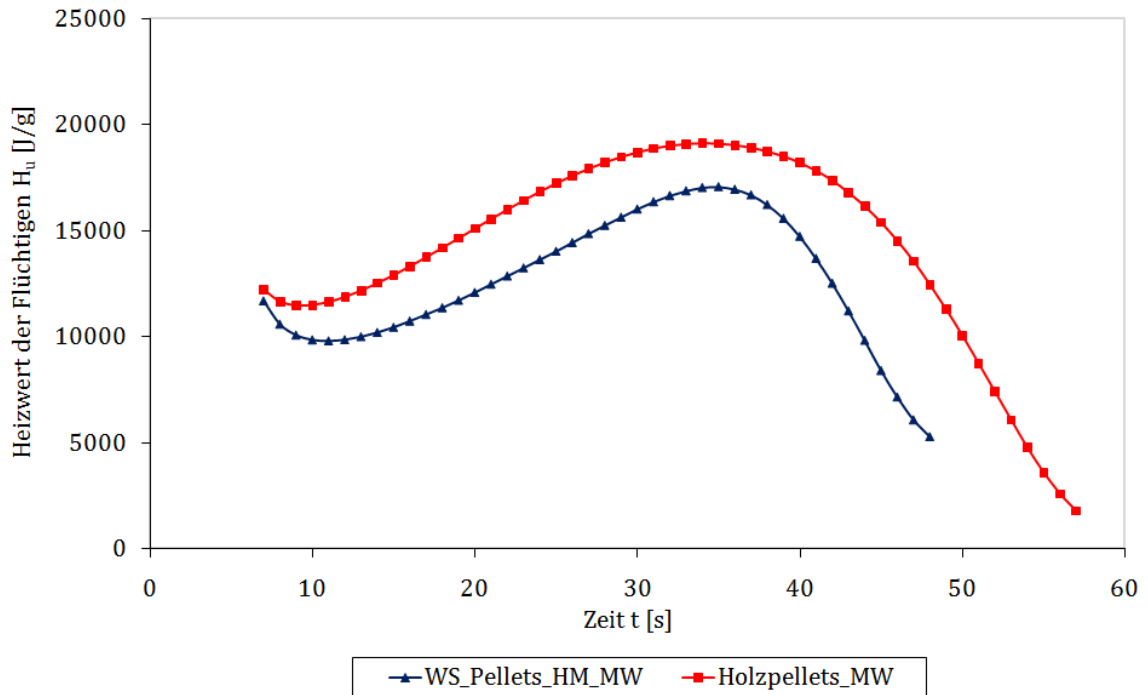


Abbildung 4.21: Vergleich des Heizwerts der Flüchtigen der Hammermühlepellets und Holzpellets, Länge 22-23 mm, $T_{Ofen} = 800^\circ\text{C}$

Der Heizwert liegt außerdem höher im Vergleich zu Weizenstrohpellets und zeigt ein länger andauerndes Maximum der Kurve. Holzpellets sind kompakter gepresst als jene von Weizenstroh und haben dadurch ein geringeres Abriebverhalten und folglich eine längere Durchströmung des Pyrolysegases durch das heiße Koksgerüst. In früheren Arbeiten [68, 69, 77] wurde herausgefunden, dass Pellets aufgrund ihrer verschlossenen Außenporen, eine Entgasung in axialer Richtung aufweisen. Entströmen die Flüchtigen länger in axialer Richtung, werden diese besser an der heißen Koksfläche in kürzere Kohlenwasserstoffverbindungen sowie reinem Wasserstoff mit hohem Heizwert gecrackt.

Wie in Abbildung 4.22 erkennbar ist, haben die Flüchtigen der Holzpellets einen größeren Energieinhalt als jene der Weizenstrohpellets. Ein noch größerer Unterschied ist beim stöchiometrischen Sauerstoffverbrauch erkennbar. Holzpellets benötigen im Gegensatz zu Weizenstrohpellets um einiges mehr an Sauerstoff zur Verbrennung der Flüchtigen. Vor allem am Beginn steigt der Verbrauch schnell an. Bei der Pyrolyse von Holzpellets bleibt weniger Koks (18 %) übrig als bei den Weizenstrohpellets (27,5 %), folglich entsteht eine größere Menge an Flüchtigen, welche Sauerstoff zur Verbrennung benötigen.

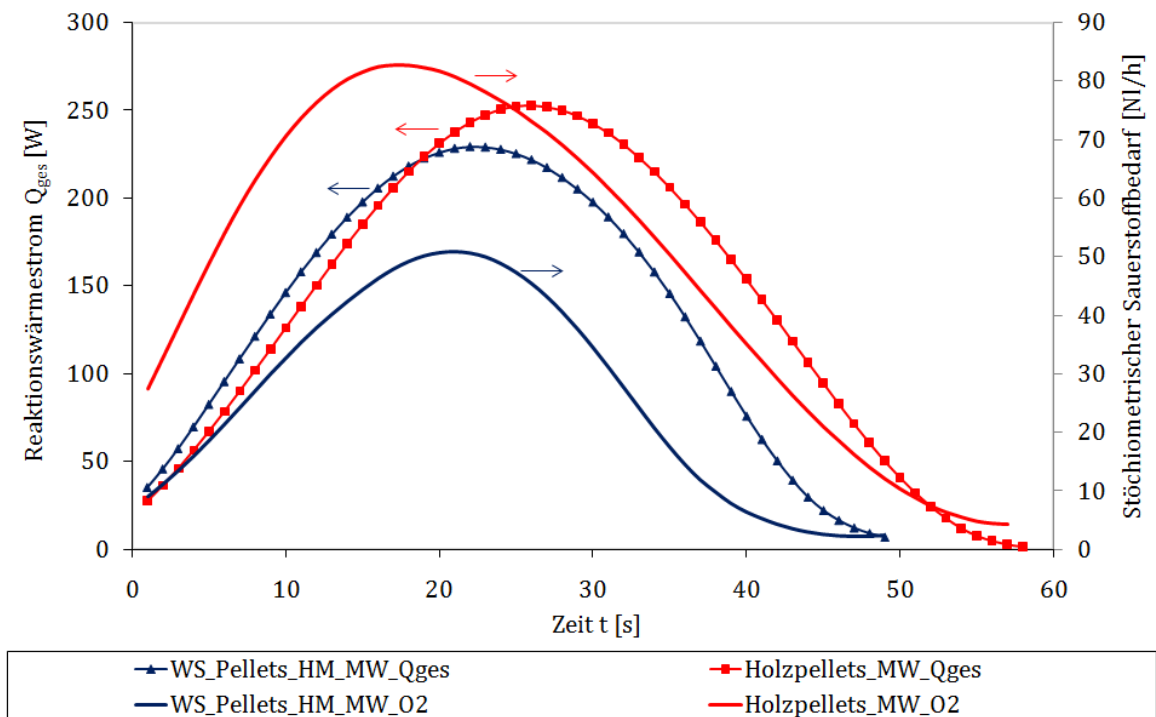


Abbildung 4.22: Vergleich des Reaktionswärmestroms der Hammermühlepellets und Holzpellets, Länge 22-23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$

Um den Feinanteil zu verringern und einen besseren Zusammenhalt der Partikel der Weizenstrohpellets zu erhalten, wurde versucht, eine andere Aufbereitungsmethode mit einer Schneidemühle zu verwenden.

Beim Vergleich von Weizenstrohpellets in Abbildung 4.23, deren Stroh einerseits mit einer Hammermühle und andererseits mit einer Schneidemühle zerkleinert wurde, sind die Verläufe des Reaktionswärmestroms, des Heizwerts der Flüchtigen und des relativen Massenverlusts sehr ähnlich.

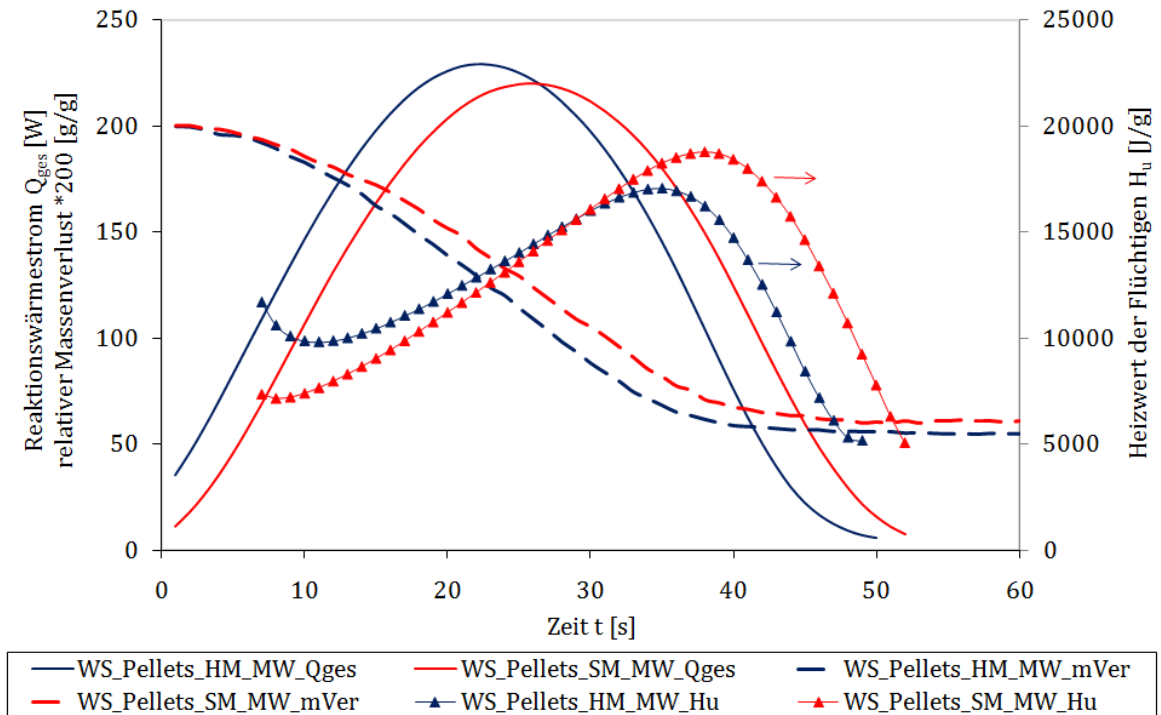


Abbildung 4.23: Vergleich von Hammermühle- und Schneidemühlepellets, Länge 23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$

Das Maximum des Heizwertverlaufs und der relative Massenverlust liegen im Fall der Schneidemühlepellets etwas höher als jene der Hammermühlepellets. Im Gegensatz dazu ist das Maximum des Reaktionswärmestroms geringer. Zusätzlich dauert die Pyrolyse dieser Pellets mit 52s länger als jene der Hammermühlepellets.

Wie schon die Ergebnisse der Heizwertuntersuchungen mit dem Bombenkalorimeter gezeigt haben, besitzen die Schneidemühlepellets einen geringeren Energieinhalt als die untersuchten Hammermühlepellets, daher ist auch der Reaktionswärmestrom dieser Proben geringer. Die längere Pyrolysezeit bestätigt eine kompaktere Form, wodurch die Pellets einen geringeren Feinanteil gegenüber der Hammermühlepellets und somit eine bessere Abriebfestigkeit haben. Die kompaktere Form kann zusätzlich durch das Entgasungsverhalten zu Beginn der Pyrolyse erkannt werden, da der Massenverlust eine langsamere Abnahme zeigt und nur wenig Energie freigesetzt wird.

Betrachtet man den spezifischen Heizwertverlauf der beiden Proben, erkennt man ein ausgeprägteres Maximum im Fall der Schneidemühlepellets. Durch die kompaktere Form kommt es zu einer besseren und längeren Durchströmung der Gase in axialer Richtung. Durch den längeren Kontakt mit dem heißen Aschekohlenstoffgerüst werden längere Kohlenwasserstoffketten besser in kürzere Kohlenwasserstoffe und vor allem Wasserstoff gecrackt. Folglich wird der Anteil des unerwünschten Teers im Pyrolysegas reduziert.

Die Ergebnisse aus Abbildung 4.24 bestätigen die Vermutung des besseren Teercrackens im Fall

der Schneidemühlepellets, indem der Anteil des Teers am Reaktionswärmestrom geringer ist. Die Ermittlung des Beitrags von Teer an der Gesamtenergie wurde mit Hilfe der Versuche mit einer Teerfalle durchgeführt. Bei den Teerfalleversuchen erhält man die Reaktionswärme des Pyrolysegases ohne Teer und subtrahiert diese vom gesamten Wärmestrom, um jenen des Teers zu ermitteln. Für die korrekte Bestimmung des Teeranteils wurden für die Versuche mit der Teerfalle Proben gleicher Größe und Gewicht wie für jene ohne Teerfalle verwendet.

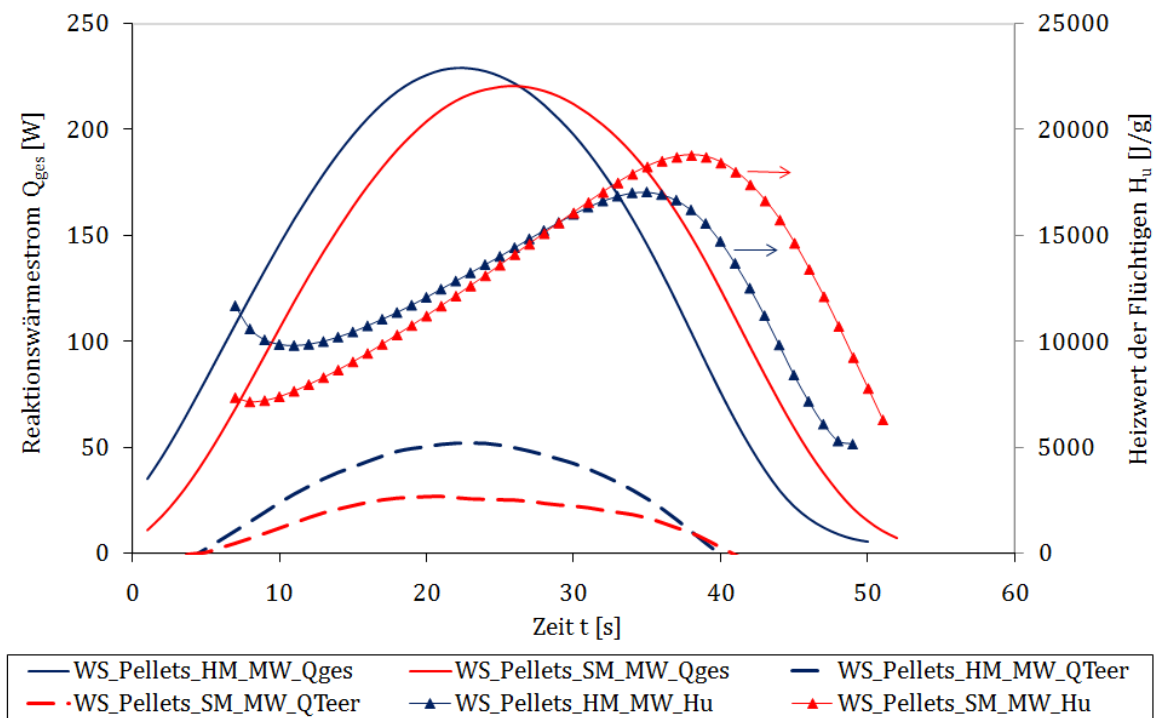


Abbildung 4.24: Einfluss des Teers auf den Reaktionswärmestrom und Heizwert der Flüchtigen der Hammermühle- und Schneidemühlepellets, Länge 23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$

4.5.2.2 Auswirkungen der Pyrolysetemperatur

Um die Auswirkung der Pyrolysetemperatur auf das Entgasungsverhalten des Brennstoffs zu analysieren, wurden mit den Hammermühle Weizenstrohpellets Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen, nämlich 600° , 800° und 900°C , durchgeführt.

In Abbildung 4.25 ist erkennbar, dass die Pyrolyse umso länger dauert, je niedriger die Temperatur ist.

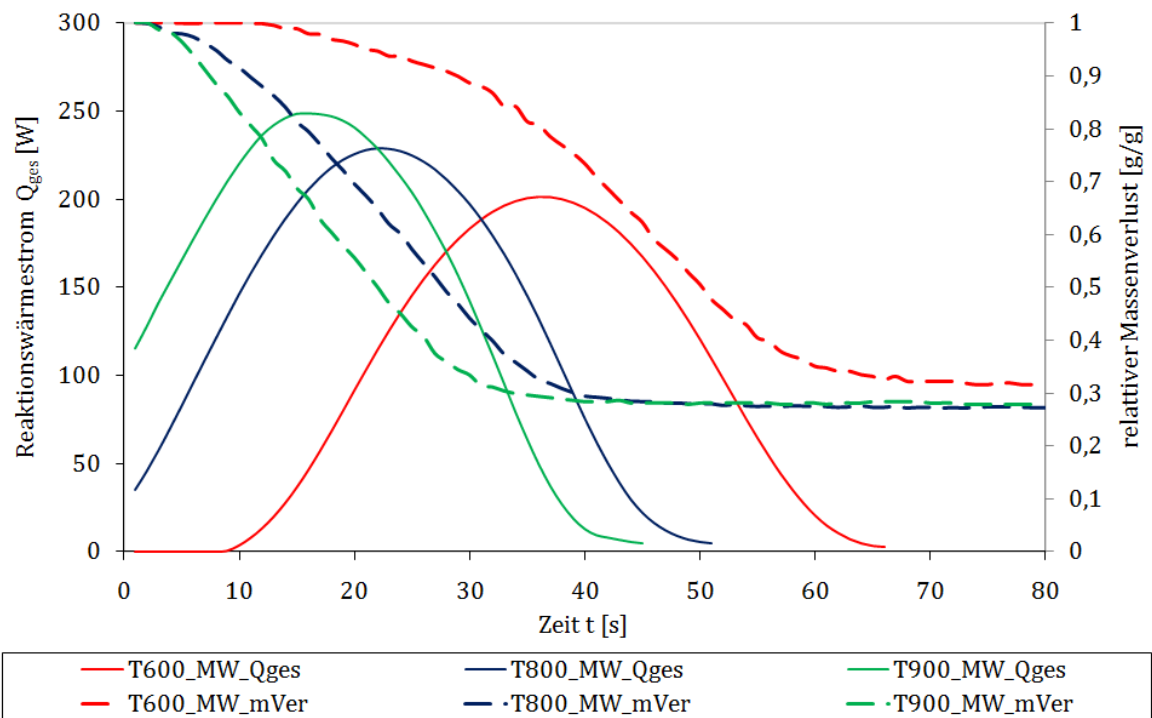


Abbildung 4.25: Auswirkung der Pyrolysetemperatur auf die Massenabnahme und den Reaktionswärmestrom der Flüchtigen

Bei einer Ofentemperatur von 600°C beginnen die ersten Gase erst nach circa 10 Sekunden zu entweichen. Im Gegensatz dazu entweichen die Flüchtigen bei 900°C viel schneller und es wird sofort mehr Energie freigesetzt. Bis auf eine kürzere Pyrolysezeit verlaufen die beiden Versuche bei 800° und 900°C gleich. Nach Abschluss der Pyrolyse bleibt gleich viel Koks am Waagenkorb zurück. Ebenso ist der gesamte Energieinhalt der Flüchtigen, bestimmt durch Integration des Reaktionswärmestroms, in beiden Fällen mit etwa 6660 J gleich groß. Bei 600°C dauert die Entgasung des Pellets nicht nur länger als bei höheren Temperaturen, auch die Massenabnahme verläuft ungleichmäßiger. Am Ende der Pyrolyse, nach etwa 67 Sekunden, bleibt mehr Pyrolysekoks als in den beiden anderen Fällen zurück. Daher ist auch die freigesetzte Energie mit 6170 J geringer als bei einer Entgasungstemperatur von 800° oder 900°C.

In Abbildung 4.26 sind die Ergebnisse der Reaktionswärmeströme von Teer abgebildet.

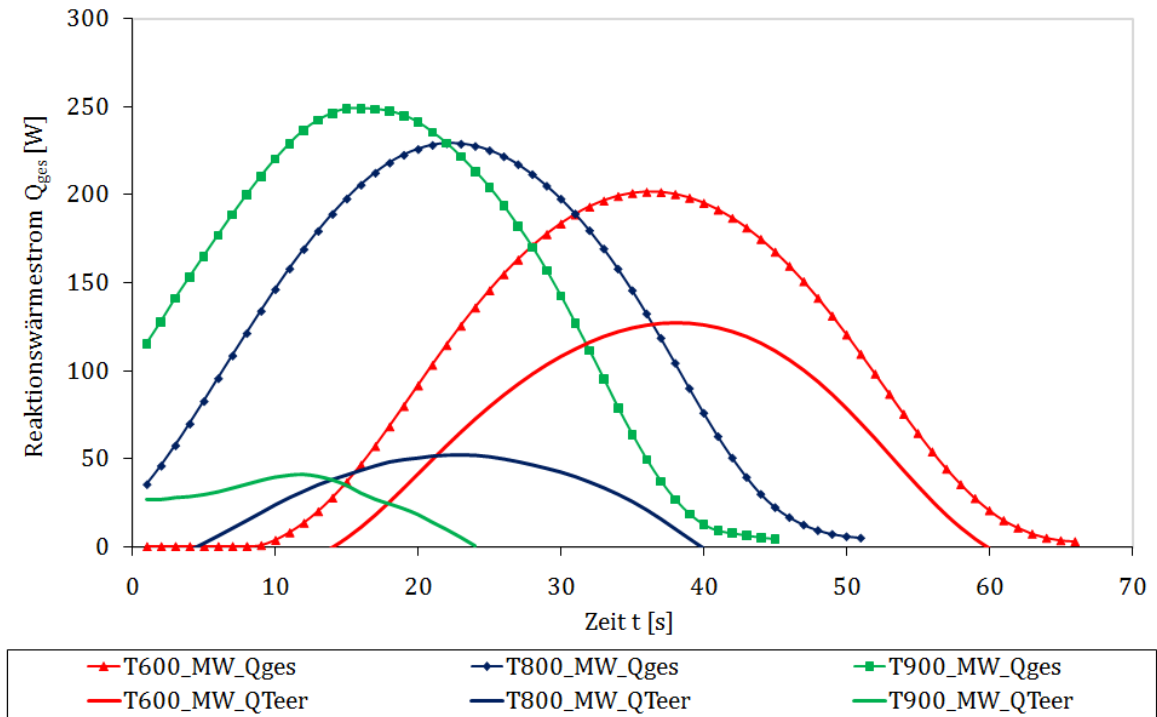


Abbildung 4.26: Reaktionswärmestrom des Teers bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen

Dabei ist zu sehen, dass der Teeranteil bei niedrigeren Temperaturen größer ist als bei Höheren. Bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C stammt mehr als die Hälfte der freigesetzten Energie vom Teer. Die Ergebnisse bei 900°C zeigen, dass schon zu Beginn auch Teere entweichen, was auf die schnelle Freisetzung der Flüchtigen zurückzuführen ist. Der Beitrag von Teer am Reaktionswärmestrom ist jedoch gering, vor allem im Vergleich zu den beiden anderen Versuchsreihen. Diese Ergebnisse der Teerfalleversuche und jene des relativen Massenverlusts von Stroh zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit der Pyrolysegase wie bei Versuchen mit Mandelschalen (vergleiche Abbildung 2.12). Bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 600°C werden verhältnismäßig mehr Koks und flüssige Pyrolyseprodukte wie Teer (kondensierbare Kohlenwasserstoffe) als Gas gebildet. Je höher die Temperaturen steigen, umso mehr liegt das Gleichgewicht auf Seite des Gases.

Des Weiteren ändert sich die Gaszusammensetzung mit der Temperatur. In Abbildung 2.15 und [18] wurde festgestellt, dass vor allem Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei höheren Temperaturen während der Entgasung von Stroh gebildet werden. Abbildung 4.27 zeigt, dass Wasserstoff aufgrund seines sehr hohen Heizwerts den spezifischen Heizwertverlauf der Flüchtigen ansteigen lässt.

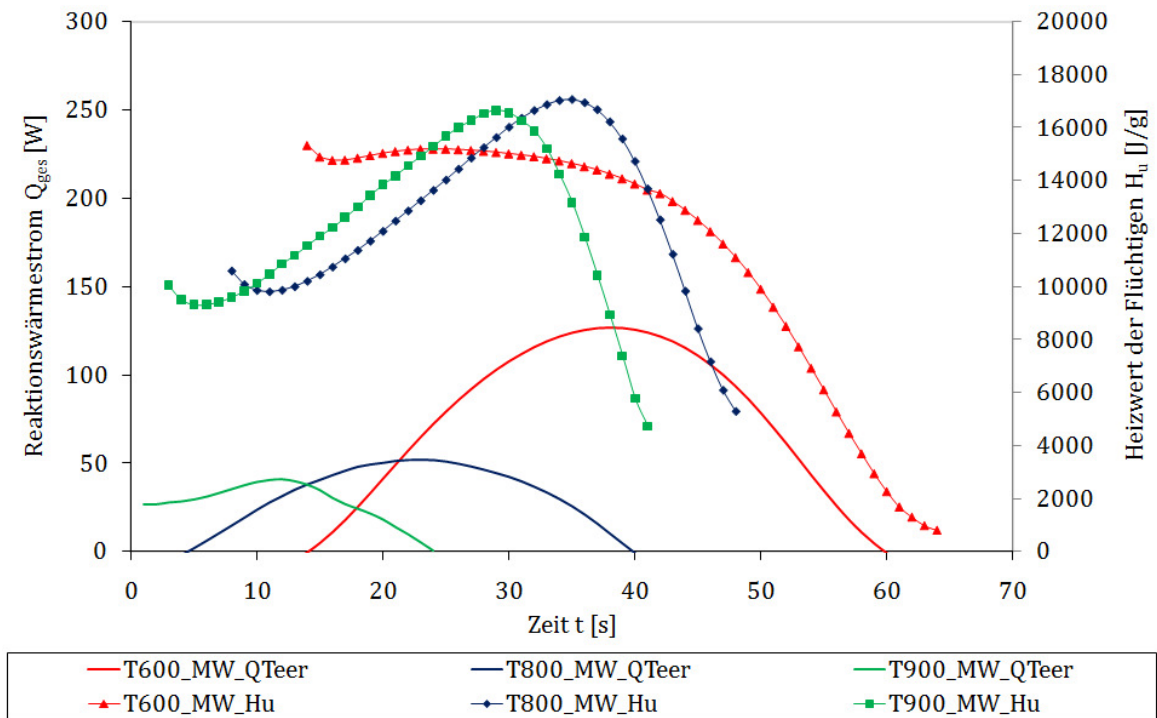


Abbildung 4.27: Auswirkung der Pyrolysetemperatur auf den Heizwert der Flüchtigen

Der Verlauf der Kurve der Untersuchungen bei 600°C weist keinen Maximalwert auf, sondern bleibt anfangs konstant bis er gegen Ende der Pyrolyse langsam gegen Null abfällt. Im Gegensatz dazu zeigen die beiden anderen Kurven bei etwa der gleichen Höhe ein Maximum. Das höhere Maximum bei 800°C lässt sich durch die Mittelwertbildung mehrerer Versuche erklären. Prinzipiell zeigen die Kurven bei 800° und 900°C einen ähnlichen Verlauf.

Die Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigen die Ergebnisse aus der Literatur, dass bei höheren Temperaturen weniger Teer gebildet wird als bei Niedrigeren wie beispielsweise bei 600°C. Aufgrund der höheren Temperaturen finden zusätzlich zu den heterogenen sekundären Pyrolysereaktionen mit dem heißen Koks auch homogene Reaktionen der Gase untereinander statt.

4.5.2.3 Miscanthus-/ Elefantengraspellets

Für die Untersuchungen des Pyrolyseverhaltens der Miscanthuspellets wurden zwei Pellets mit je 15 mm Länge pro Versuch verwendet, um ein repräsentatives Gewicht zu erhalten.

Wie in Abbildung 4.28 erkennbar ist, wird im Falle der Miscanthuspellets ein Ende der Pyrolyse nach etwa 55 Sekunden festgestellt.

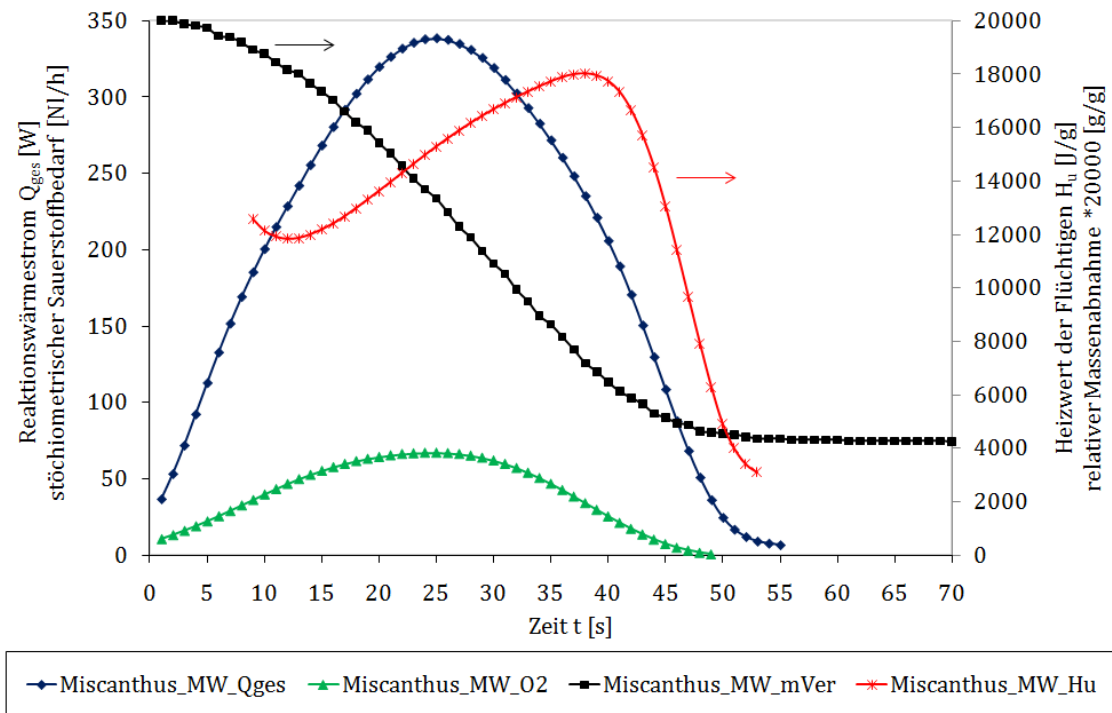


Abbildung 4.28: Entgasungsverhalten von Miscanthuspellets

Die Entgasung und somit auch die Massenabnahme zeigen einen konstanten Verlauf, bis am Ende 21,5 % Pyrolysekoks übrig bleiben. Die Gleichmäßigkeit spiegelt sich ebenso im Verlauf des Reaktionswärmestroms wider, bei dem nach 26 Sekunden, der Halbzeit der Pyrolyse, das Maximum erreicht wird. Bei Betrachtung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs ist erkennbar, dass die Kurve flacher jedoch auch gleichmäßig verläuft. Es bildet sich dabei kein markantes Maximum, da die Kurve im Bereich der Maximalwerte etwas abflacht.

In Abbildung 4.29 werden der Heizwertverlauf der Flüchtigen und der Reaktionswärmestrom der Miscanthuspellets mit jenen der zwei Stück Hammermühlen Weizenstrohpellets gleicher Größe verglichen.

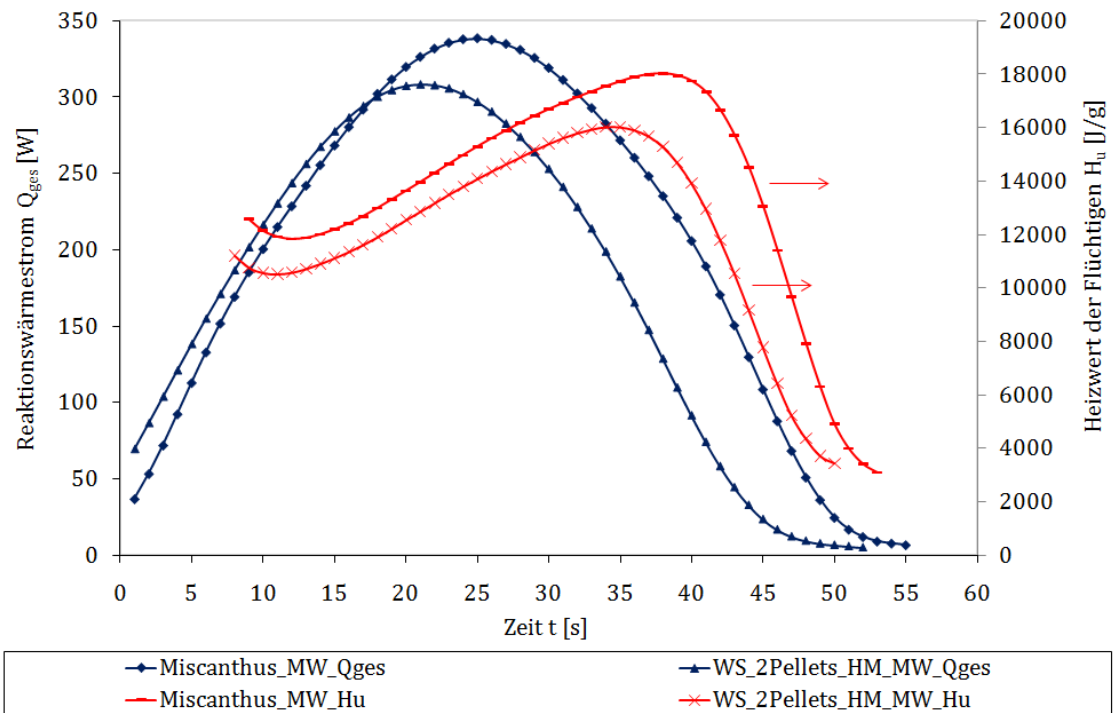


Abbildung 4.29: Vergleich des Reaktionswärmestroms und des Heizwerts der Flüchtigen von Weizenstroh- und Miscanthuspellets

Im Fall der Miscanthuspellets ergeben sich ähnliche Verläufe des Entgasungsverhaltens wie bei Weizenstrohpellets, lediglich der Energiegehalt der Flüchtigen ist etwas höher. Wie schon die Kurzanalyse zeigt, hat Miscanthus einen größeren Anteil an flüchtigen Bestandteilen und einen geringeren Aschegehalt als Weizenstroh (vgl. Tabelle 4.1). Ebenso sind der Kohlenstoffgehalt und der Heizwert von Miscanthus höher, wie anhand der Bombenkalorimeterversuche zu sehen ist (vgl. Tabelle 4.5). Diese Ergebnisse werden anhand der Entgasungsversuche mit der TGA-DSC Anlage bestätigt. Der Energieinhalt der Flüchtigen ist bei Miscanthuspellets mit 10910 J um einiges höher als jener von ebenfalls zwei Stück Weizenstrohpellets mit 9050 J. Ebenso liegt das Maximum des Reaktionswärmestroms von Miscanthus höher. Der Verlauf der beiden Kurven ist jedoch ähnlich, obwohl die Pyrolyse der Miscanthuspellets um ein paar Sekunden länger dauert. Dies lässt auf eine kompaktere Pressung dieser Pellets schließen. Dadurch ist auch der höhere Maximalwert des Heizwertverlaufs erklärbar. Aufgrund des stabileren Asche-Koksgerüsts können länger-kettige Kohlenwasserstoffe sowie Teere besser cracken und es entsteht ein hoher Anteil an Wasserstoff.

4.5.2.4 Selbst hergestellte Weizenstrohpellets im Vergleich zu Weizenschalen und losem Weizenstroh

Für einen Vergleich von Weizenstrohpellets mit selbst gepressten Weizenschalen und unaufbereitetem losen Weizenstroh wurden aus dem mit der Hammermühle aufbereiteten Weizenstroh selber Pellets

hergestellt. Dies geschah mit einer umgebauten Tablettenpresse zur Probenvorbereitung für Bombenkalorimetermessungen. Diese selbst hergestellten Pellets hatten wie die maschinell produzierten Pellets einen Durchmesser von 6 mm. Aufgrund der Bauart der Presse war es nicht möglich Pellets zu pressen, die länger als 15 mm waren.

Vergleicht man die selbst hergestellten Pellets mit den maschinell Gepressten gleicher Größe und ähnlichen Gewichts, können Unterschiede im Entgasungsverhalten festgestellt werden, wie in Abbildung 4.30 ersichtlich ist.

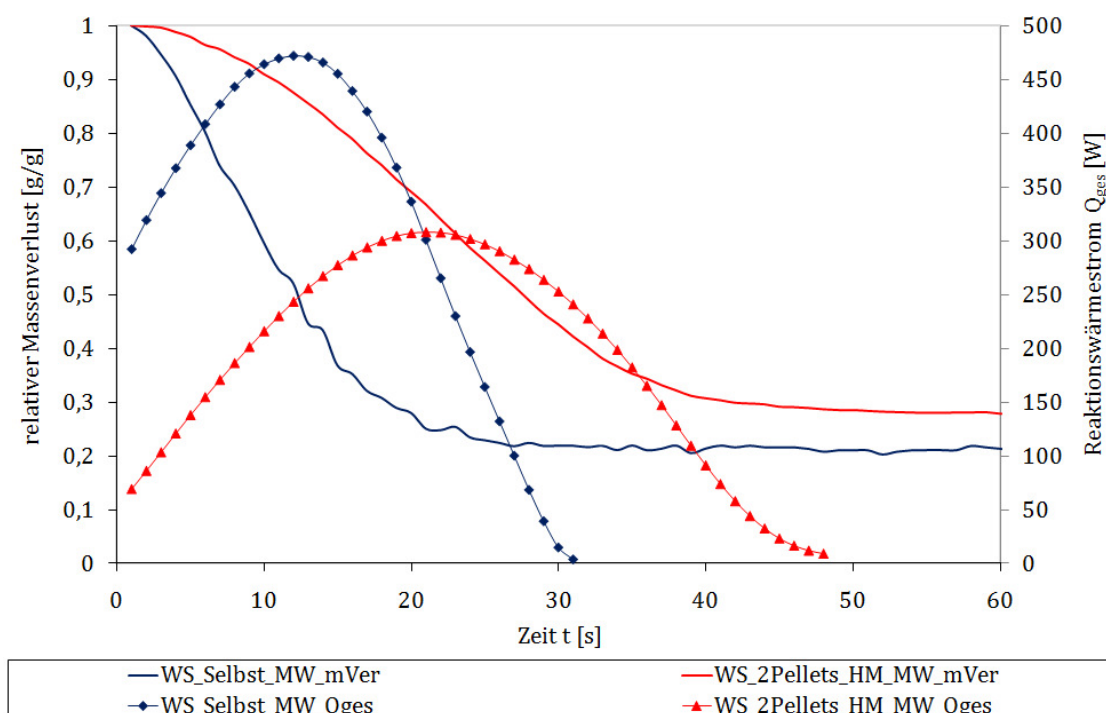


Abbildung 4.30: Relativer Massenverlust und Reaktionswärmestrom der selbst hergestellten Weizenstrohpellets im Vergleich zu Hammermühlepellets

Es ist gut erkennbar, dass die Entgasung der selbst hergestellten Pellets viel früher, nach 31 Sekunden, endet. Bei Betrachtung des Reaktionswärmestroms ist zu sehen, dass zu Beginn der Pyrolyse schon in den ersten Sekunden viel Energie freigesetzt wird. Die kürzere Pyrolysezeit und das schnelle Entströmen der Gase lässt sich durch die geringe Festigkeit dieser Pellets erklären. Es war nicht möglich mit der Handpresse die Pellets so fest zu kompaktieren, wie dies mit einer üblichen Kollergangpresse geschieht.

Integriert man die beiden Kurven der Reaktionswärmeströme, um den gesamten Energieinhalt der Flüchtigen zu erhalten, ergibt sich für die selbst Hergestellten 9570 J und für die maschinell gepressten Pellets 9050 J. Der mit dem Bombenkalorimeter bestimmte Heizwert des losen Weizenstrohs ist ebenso höher als jener der Hammermühlepellets (siehe Tabelle 4.5).

Bei Betrachtung des relativen Massenverlusts der beiden Proben ist neben eines schnelleren Entgasungsverhaltens der selbst hergestellten Probe ein Unterschied im Pyrolysekoksgehalt erkennbar. Es ergibt sich für die selbst gepressten Pellets ein geringerer Koksgehalt von 21,5 % gegenüber den maschinell Gepressten mit 27,5 %. Im Gegensatz zum höheren Koksgehalt ist der Aschegehalt für die letztere Probe geringer und folgend der brennbare Anteil (C_{fix}) um einiges größer. Es ergibt sich ein C_{fix} von 19,9 % und für die selbst Hergestellten 12,8 %. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch besseres Pressen eines Brennstoffs der Pyrolysekoksanteil erhöht werden kann. Bei den selbst hergestellten Pellets entweichen die Gase aufgrund der instabilen Form ohne verschlossene Außenporen auf kürzestem Weg in radialer Richtung.

In Abbildung 4.31 sind die restlichen Ergebnisse der Entgasungsversuche der selbst hergestellten Weizenstrohpellets dargestellt.

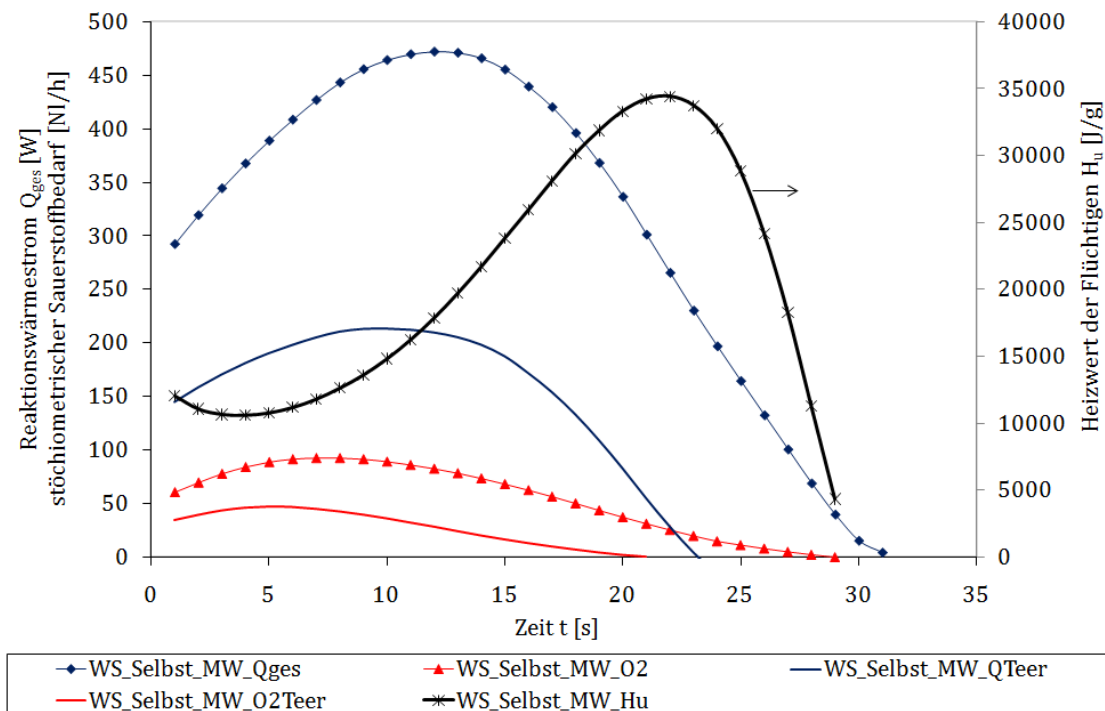


Abbildung 4.31: Einfluss des Teers auf den Reaktionswärmestrom und Sauerstoffbedarf der selbst hergestellten Weizenstrohpellets

Es wurden Versuche mit der Teerfalle durchgeführt, um den Einfluss des Teers auf den Reaktionswärmestrom und den stöchiometrischen Sauerstoffverbrauch zu ermitteln. Dabei kann festgestellt werden, dass der Teer fast 50 % des Energieinhalts der Flüchtigen ausmacht. Ebenso wird ein beinahe gleich großer Anteil des Sauerstoffs für die Verbrennung von diesem benötigt.

In dem Moment, in dem der Teer verschwindet, bildet der Heizwertverlauf sein Maximum. Zu diesem Zeitpunkt liegen Gase mit hohem spezifischen Heizwert vor. Der Verlauf der Kurve ist ähnlich wie

jener der maschinell gepressten Pellets.

In Abbildung 4.32 werden die selbst hergestellten Weizenstrohpellets mit losem unaufbereitetem Weizenstroh aus Chile und mit den zu Tabletten gepressten Weizenschalen verglichen. Im Fall der Weizenschalen, war eine Pressung zu Tabletten notwendig, um die gesamte Probe am Wagenkorb plazieren zu können, ohne dass durch die Durchströmung des Ofenraums Probenverluste auftraten. Die Tabletten wurden mit wenig Kraft gepresst, um lediglich einen Zusammenhalt zu gewährleisten.

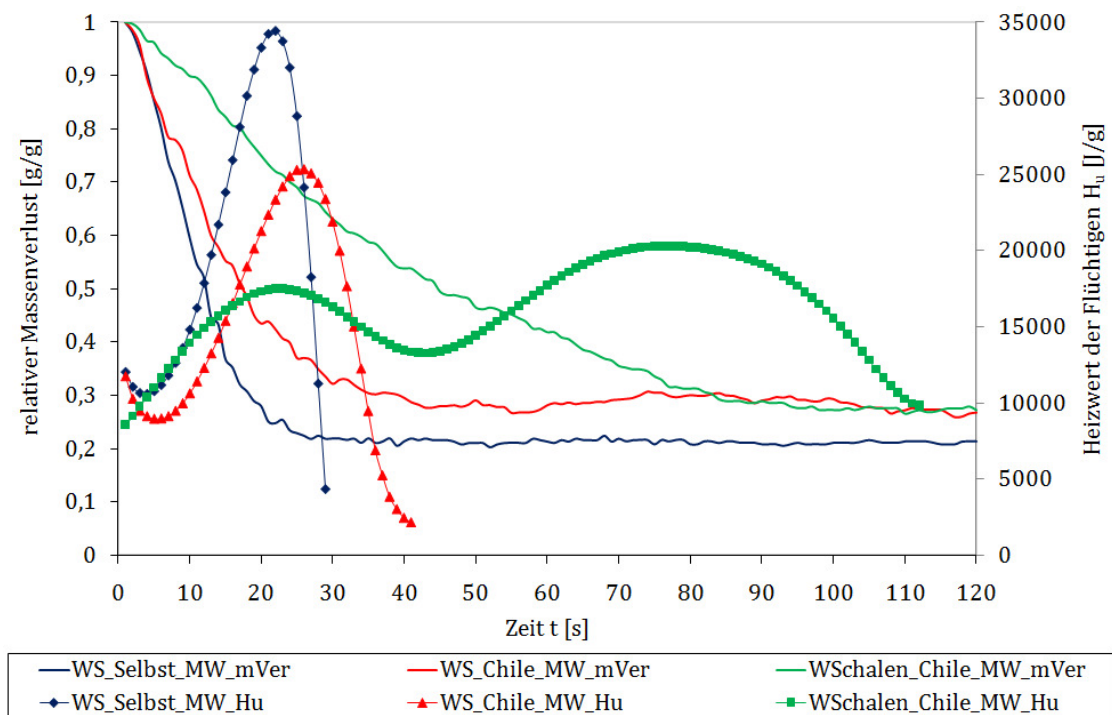


Abbildung 4.32: Vergleich Weizenstroh Hammermühle mit Weizenstroh und Weizenschalen aus Chile

Anhand des Massenverlusts ist sichtbar, dass aufbereitetes Weizenstroh in Form von selbst hergestellten Pellets schneller pyrolysiert als loses Unaufbereitetes. In den ersten Sekunden ist die Abnahme der Masse noch gleich, bis sich dann jene der unaufbereiteten Probe verlangsamt. Bei dieser Probe bleibt auch mehr Pyrolysekoks übrig. Durch die kompaktere Eigenstruktur aufgrund der unbehandelten Strohhalme kommt es zu einer Limitierung, wobei die Gase, die aus dem Inneren der Halme entweichen, länger mit dem schon gebildeten heißen Koks reagieren. Im Fall der selbst hergestellten Pellets finden vermehrt homogene sekundäre Pyrolysereaktionen statt, da weniger Koks vorhanden ist, an dem die Gase gespalten werden können.

Einen noch ausgeprägteren Effekt zeigen dabei Weizenschalen, deren Pyrolyse mehr als doppelt so lange dauert. Weizenschalen haben ursprünglich eine verschlossene Außenschicht, durch die das Ausströmen der Gase verzögert wird. Anhand des Heizwertverlaufs der Flüchtigen zeigt sich

nach etwa 40 Sekunden eine Limitierung der Entgasungsgeschwindigkeit. Die Massenabnahme verzögert sich und die Flüchtigen entströmen langsamer aus den Probenpartikeln. Aufgrund der verschlossenen Außenschicht wird das Ausströmen der Gase aus dem Inneren gehemmt. Dadurch haben die Flüchtigen im Inneren der Schale eine längere Verweilzeit und können besser an der heißen Koksoberfläche in kürzere Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff gespalten werden. Durch diesen Effekt bildet der Heizwertverlauf ein zweites Maximum aus.

Anhand des Reaktionswärmestroms in Abbildung 4.33 ist die Verzögerung der Entgasung nach circa 40 Sekunden gleichfalls erkennbar, welche durch eine Kurvenschulter und anschließender verlangsamerter Abnahme des Wärmestroms beschreibbar ist. Anhand der einzelnen Versuche ist sichtbar, dass alle Versuche den gleichen Verlauf zeigen.

Die gesamte Energie der Flüchtigen ist trotz der längeren Pyrolysezeit jedoch durch ein geringes Maximum der Kurve mit 10200 J nur um 630 J größer als jene der selbst hergestellten Weizenstroh-pellets.

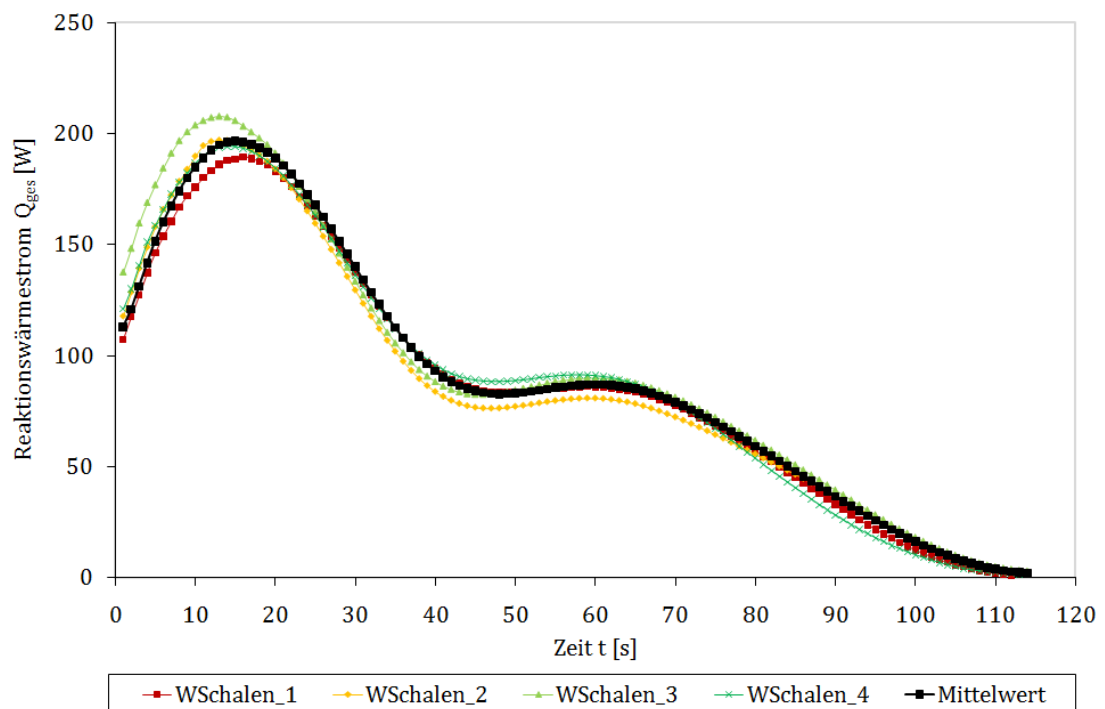


Abbildung 4.33: Reaktionswärmestrom der Weizenschalen aus Chile

4.5.2.5 Auswirkung von Zusatzstoffen auf das Entgasungsverhalten von Weizenstroh-pellets

Ebenso wie bei der Analyse der anderen Brennstoffeigenschaften wurde die Auswirkung der Zusatzstoffe auch auf das Entgasungsverhalten des Weizenstrohs untersucht. Dafür wurden Pellets mit 3 % und 6 % Hochofenschlacke (HOS) sowie mit 10 % und 20 % Melasse mit einer Länge von 15 mm und

einem Durchmesser von 6 mm per Hand gepresst. Pro Versuch wurden wie bei den anderen selbst hergestellten Pellets zwei Probenstücke im Ofen pyrolysiert.

Abbildung 4.34 zeigt die Auswirkung der Zuschlagstoffe auf den relativen Massenverlust und den Gehalt an Pyrolysekoks.

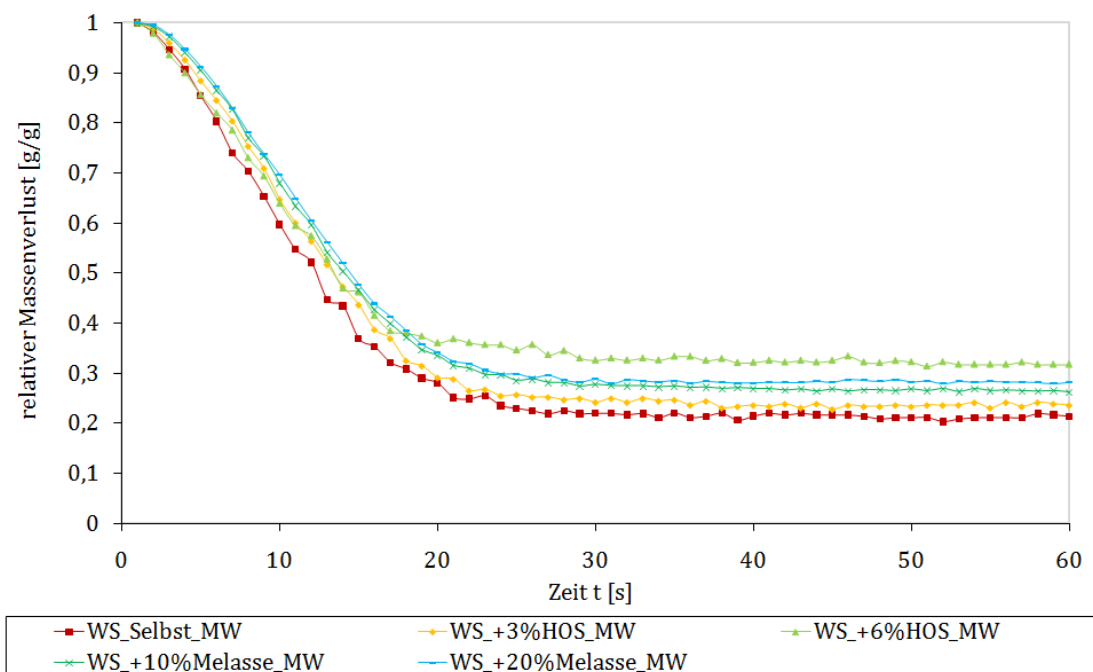


Abbildung 4.34: Auswirkung der Zusatzstoffe auf den relativen Massenverlust

Anhand der relativen Massenverluste ist erkennbar, dass alle Zusatzstoffe die Massenabnahme geringfügig verlangsamen und den Gehalt an Pyrolysekoks erhöhen. Dabei kommt es bei den Pellets mit Melasse gleich am Beginn zu einer etwas verzögerten Entgasung, was auf die kompaktere Form dieser Proben zurückzuführen ist. Die Erhöhung des Pyrolysekoksanteils ist wie erwartet im Fall der Zugabe von 6% der inerten Hochofenschlacke am größten. Bei den Ergebnissen des Koks muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Ascheanteil bei den unterschiedlichen Kombinationen verschieden hoch ist. Um den tatsächlich brennbaren Rückstand zu ermitteln, muss der Aschegehalt subtrahiert werden (siehe Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Auswirkungen der Zusatzstoffe auf den Pyrolysekoks

| Brennstoff-Pellet | Pyrolysekoks [%] | Asche [%] | brenn. Rückstand [%] |
|-------------------|------------------|-----------|----------------------|
| Weizenstroh | 21,5 | 8,7 | 12,8 |
| +3 % HOS | 24 | 11,4 | 12,6 |
| +6 %HOS | 32,5 | 14,0 | 18,5 |
| +10 % Melasse | 27,0 | 8,9 | 18,1 |
| +20 % Melasse | 28,0 | 9,0 | 19,0 |

Betrachtet man den brennbaren Anteil, ist ersichtlich, dass dieser durch Zugabe von Melasse erhöht wird. In beiden Fällen haben die Flüchtigen aufgrund einer stabileren Struktur des Pellets eine erhöhte Aufenthaltsdauer und können vermehrt gespalten werden. Diese Struktur kommt durch die klebrige Eigenschaft der Melasse zustande, die einen positiven Effekt sowohl auf die Abriebfestigkeit als auch auf die Stabilität der Pellets hat. Zusätzlich kann dies durch eine eventuelle katalytische Wirkung des Zusatzstoffes erklärt werden.

Im Fall von Hochofenschlacke rührt der höhere Anteil an brennbaren Pyrolysekoks nicht von der Festigkeit der Pellets, da inerte Stoffe einen negativen Effekt auf die Abriebfestigkeit zeigen. Dieses Ergebnis weist auf eine rein katalytische Wirkung der Hochofenschlacke auf die Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu Kohlenstoff und Wasserstoff hin. Bei der Zugabe von 3 % Hochofenschlacke kann dieser Effekt im Bezug auf den Pyrolysekoks noch nicht beobachtet werden. Es ergibt sich dabei ein ebenso großer brennbarer Rückstand wie bei reinem Weizenstroh.

Die Reaktionswärmeströme aller Versuche mit Zusatzstoffen, die in Abbildung 4.35 dargestellt sind, spiegeln die Ergebnisse der Heizwertuntersuchungen mit dem Bombenkalorimeter wider. Der Energieinhalt der Flüchtigen wird durch die Zugabe von Hochofenschlacke kontinuierlich erniedrigt (vgl. Tabelle 4.9). Dieser Effekt ist ebenso bei der Zugabe von Melasse zu beobachten, wobei es kaum einen Unterschied macht, wieviel Melasse zugesetzt wird, da es sich dabei um eine organische Substanz handelt. Für die Berechnung der gesamten Energie der Pellets muss neben der Energie durch die Flüchtigen jedoch auch der Heizwert des Pyrolysekoks berücksichtigt werden, um einen repräsentativen Vergleich mit den Ergebnissen aus den Bombenkalorimeterversuchen machen zu können.

Tabelle 4.9: Auswirkungen der Zusatzstoffe auf den Energieinhalt der Flüchtigen

| Brennstoff-Pellet | Energieinhalt [J] |
|-------------------|-------------------|
| Weizenstroh | 9570 |
| +3 % HOS | 8960 |
| +6 %HOS | 6870 |
| +10 % Melasse | 8200 |
| +20 % Melasse | 8400 |

Sieht man sich die einzelnen Verläufe in Abbildung 4.35 genauer an, ist erkennbar, dass die Kurve des reinen Weizenstrohs und jene mit Zugabe von Hochofenschlacke einen ähnlichen Verlauf zeigen.

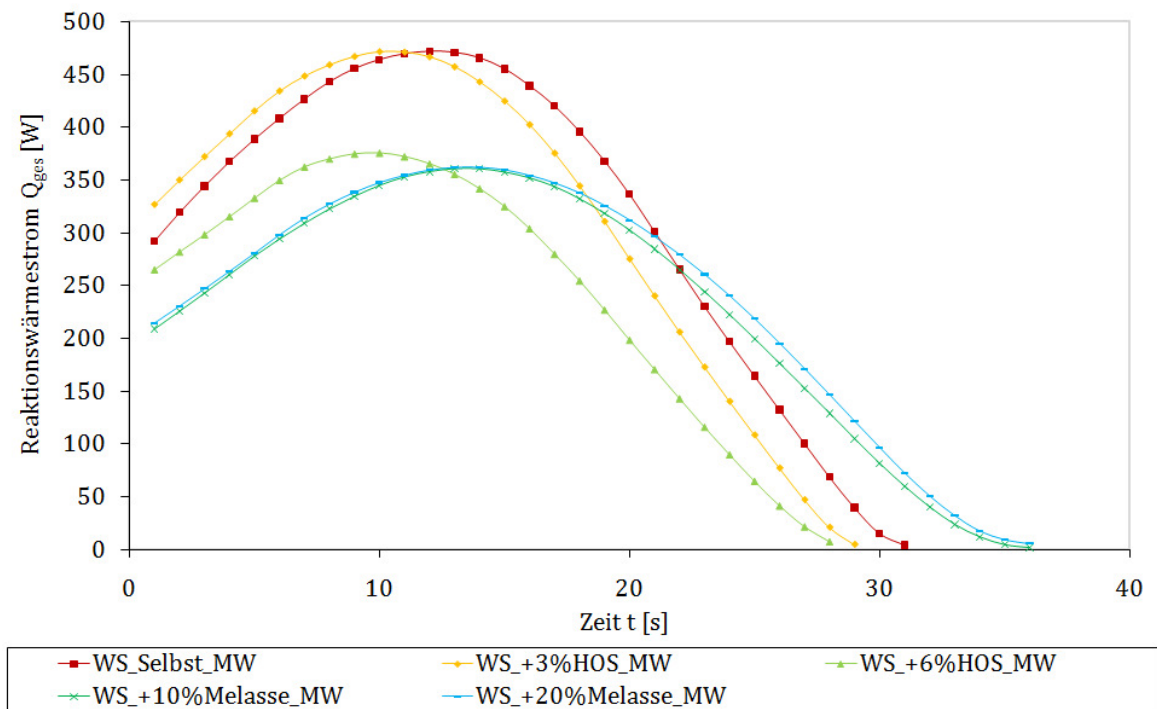


Abbildung 4.35: Auswirkung der Zusatzstoffe auf den Reaktionswärmestrom

Zu Beginn der Pyrolyse wird durch die Instabilität der Pellets viel Energie frei und die Kurve zeigt einen steilen Verlauf. Kurz vor der Halbzeit der Pyrolyse sinkt der Reaktionswärmestrom etwas langsamer gegen Null. Die Pyrolysezeit wird durch den Einsatz von inerten Zusatzstoffen verringert. Im Gegensatz dazu dauert die Entgasung der Pellets mit Melasse länger als jene der reinen Weizenstrophpellets, was wiederum durch den besseren Zusammenhalt der einzelnen Partikel durch Melasse bedingt ist. Der Verlauf des Reaktionswärmestroms von Weizenstroh mit Melasse ist etwas gleichmäßiger. Anfangs werden weniger Flüchtige frei, was schon anhand des relativen

Massenverlusts erkennbar war. Die beiden Reaktionswärmeströme der Proben mit 10 % und 20 % Melasse zeigen kaum einen Unterschied.

In Abbildung 4.36 sind die Ergebnisse der spezifischen Heizwertverläufe der Flüchtigen zu sehen.

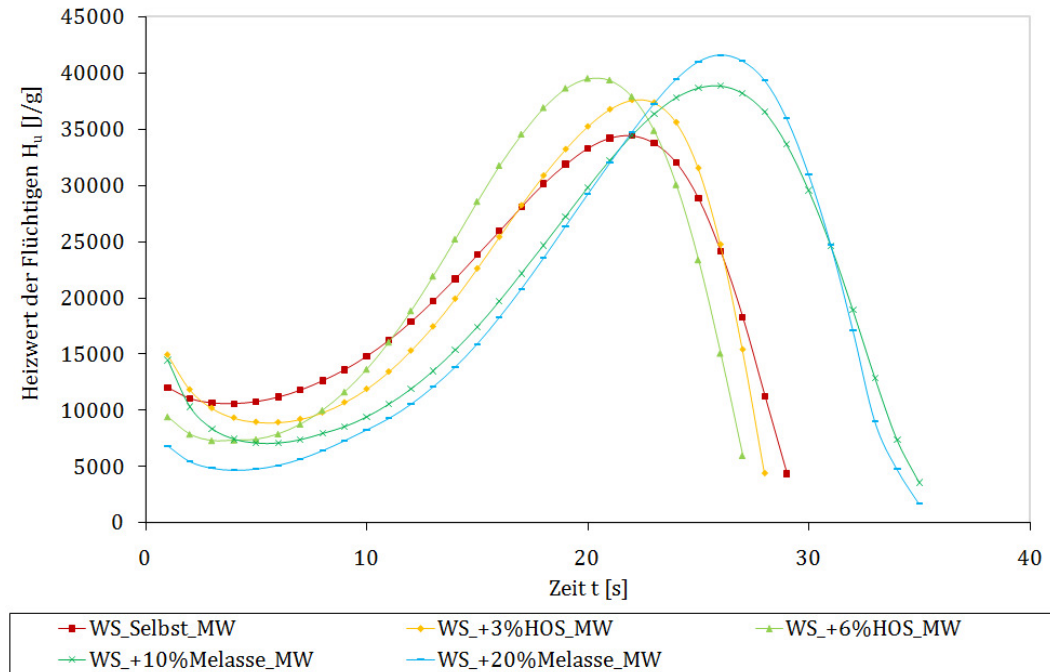


Abbildung 4.36: Auswirkung der Zusatzstoffe auf den Heizwert der Flüchtigen

Anhand der Heizwertverläufe ist die unterschiedliche Dauer der Pyrolyse für die einzelnen Versuchsreihen ebenso erkennbar. Der Verlauf der Heizwertkurve ist bei allen Proben ähnlich. Zu Beginn der Pyrolyse entströmen Flüchtige mit niedrigem spezifischen Heizwert bis gegen Ende der Pyrolyse in allen fünf Fällen die Kurve zu einem Maximum ansteigt und schließlich rasch wieder absinkt. Der wesentliche Unterschied dieser Heizwertverläufe ist die unterschiedliche Höhe der gebildeten Maxima. Dabei ist eine Erhöhung des Maximalwerts von reinem Weizenstroh durch die Beimischung von Zusatzstoffen zu beobachten. Eine Zugabe von 3 % HOS ergibt eine Steigerung von 3140 kJ/kg, wobei 6 % HOS einen noch höheren Anstieg der Kurve zeigt. Eine noch bessere Auswirkung auf den Heizwert hat Melasse. Sowohl 10 % als auch 20 % Melasse weisen die höchsten Maxima auf. Bei Melasse kommt neben einem eventuellen katalytischen Effekt zusätzlich eine längere Verweilzeit der Flüchtigen im Pellet hinzu, die einen positiven Einfluss auf das Spalten der Kohlenwasserstoffe ausübt. Wie schon bei der Charakterisierung des Pyrolysekoks festgestellt werden konnte, weist vor allem Hochofenschlacke auf eine katalytische Wirkung auf das Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen hin.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurden für die Weizenstrohproben mit Hochofenschlacke Versuche

mit der Teerfalle durchgeführt. In Abbildung 4.37 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

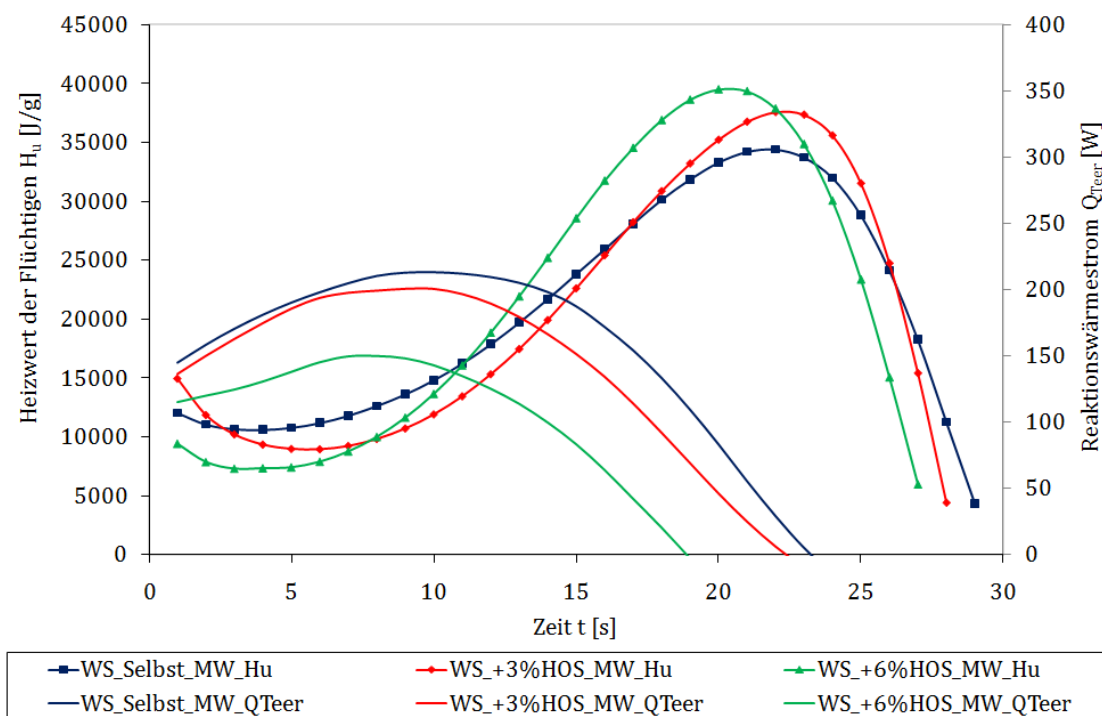


Abbildung 4.37: Heizwert der Flüchtigen und Reaktionswärmestrom von Teer von Weizenstroh mit Zusatzstoffen

Dabei ist eindeutig erkennbar, dass der Energieinhalt des Teers mit zunehmender Beigabe von Hochofenschlacke immer geringer wird. Vergleicht man reines Weizenstroh mit Weizenstroh +6 % HOS, hat die letztere Probe zwar eine um 3 Sekunden kürzere Pyrolysezeit jedoch verschwindet der Teer um 5 Sekunden früher als bei reinem Weizenstroh. Zu dem Zeitpunkt werden alle kondensierbaren Kohlenwasserstoffe in kürzere Verbindungen und vor allem zu Wasserstoff gecrackt. Daher steigt der spezifische Heizwertverlauf weiter zu einem erhöhten Maximum an. Dies zeigt, dass es möglich ist, mit Zuschlagstoffen, wie Hochofenschlacke oder Melasse, sekundäre Pyrolysereaktionen zu begünstigen und somit den Teeranteil im Pyrolysegas zu minimieren.

Mit der Zugabe von Melasse konnte ebenso der Anteil an Pyrolysekoks erhöht werden, wobei ein großer brennbarer Rückstand gebildet wurde. Zusätzlich ist eine längere Pyrolysezeit erkennbar, die sich gleichfalls durch den besseren Zusammenhalt der Pellets aufgrund der klebrigen Eigenschaften von Melasse ergibt. Dies führt zu vermehrten sekundären Pyrolysereaktionen, die einen steilen Anstieg des Heizwertverlaufs zu einem hohen Maximum verursachen. Negative Auswirkungen hat Melasse auf den Energieinhalt der Flüchtigen, der dadurch etwas verringert wird. Es macht jedoch aufgrund deren organischer Substanz kaum einen Unterschied, wie viel davon zugesetzt wird.

4.5.3 Untersuchungen des Pyrolysekoks

Für einige Proben wurde der Pyrolysekoks näher untersucht. Neben dem Massenanteil an der Anfangsmasse und dessen Heizwert wurden zusätzlich die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff analysiert.

In Abbildung 4.38 sind die Massenverluste der maschinell gepressten Pellets aus Miscanthus und Weizenstroh, das einerseits mit einer Hammermühle und andererseits mit einer Schneidemühle aufbereitet wurde, dargestellt. Zusätzlich wurde der bei 600°C hergestellte Pyrolysekoks analysiert, um den Einfluss der Temperatur auf die Koks zusammensetzung zu untersuchen. Die erhaltene Menge an Koks unterscheidet sich für die unterschiedlichen Brennstoffe wesentlich. Dabei haben die Hammermühle Weizenstrohpellets, welche bei 600°C entgast wurden, den höchsten Anteil an Koks, gefolgt von den Schneidemühlepellets und den bei 800°C pyrolysierten Hammermühlepellets. Am geringsten ist die Koxmenge bei den Miscanthuspellets aufgrund deren niedrigeren Aschegehalts.

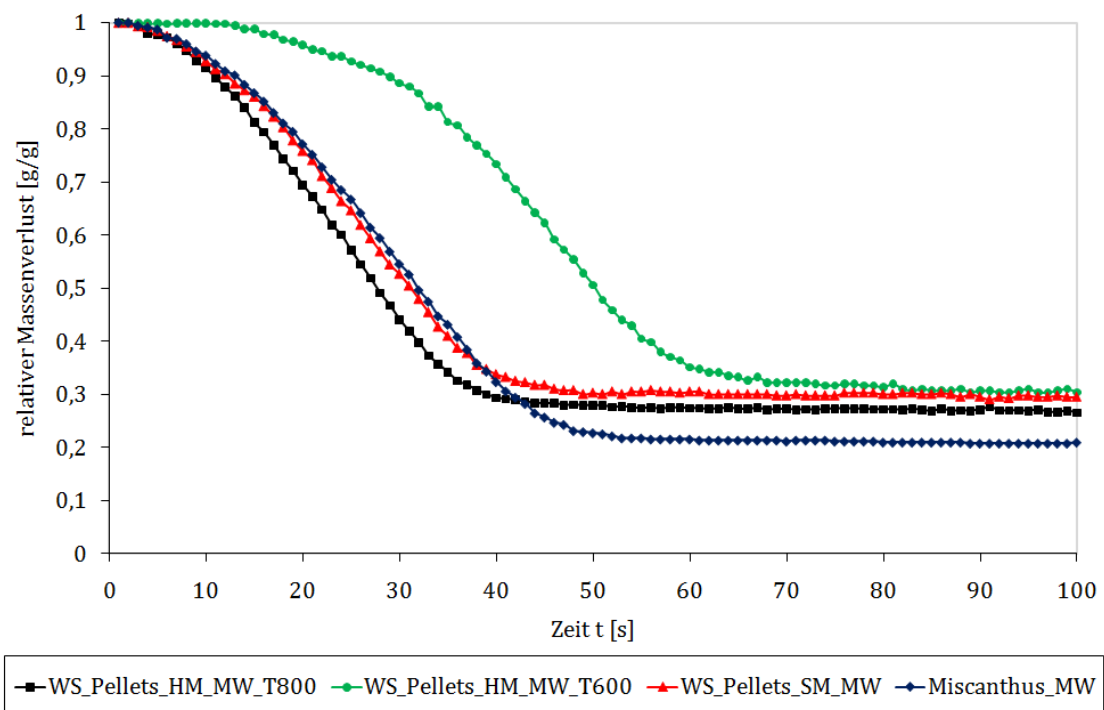


Abbildung 4.38: Relativer Massenverlust und Pyrolysekoksanteil von Weizenstroh- und Miscanthuspellets

Für die Ermittlung des brennbaren Anteils am Pyrolysekoks wird wieder der Aschegehalt der Probe abgezogen (siehe Tabelle 4.10). Folglich ergibt sich für alle bei 800°C entgasten Proben ein etwa gleich großer Anteil an brennbaren Rückständen. Nur im Fall der bei 600°C pyrolysierten Probe ist der Gehalt größer. Daraus folgt, dass sich der Pyrolysekoksanteil sowie jener der brennbaren

Reststoffe durch eine Senkung der Pyrolysetemperatur steigern lässt. Bei den untersuchten Pellets ergab die Erniedrigung von 800° auf 600°C eine Erhöhung des Koksanteils von 3,5 %.

Tabelle 4.10: Anteil und Zusammensetzung des Pyrolysekoks von Weizenstroh- und Miscanthus-pellets

| Brennstoff | Pyrolysekoks [%] | Asche [%] | verbr. Rückstand [%] | C [%] | H [%] | N [%] | H _u [J/g] |
|---------------------|---------------------|--------------|-------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|
| WS_Pellets HM*_T800 | 27,5 | 7,6 | 19,9 | 65,06 | 1,87 | 0,91 | 24543 |
| WS_Pellets HM*_T600 | 31 | 7,6 | 23,4 | 62,23 | 2,90 | 1,04 | 24352 |
| WS_Pellets SM** | 30 | 10,5 | 19,5 | 57,87 | 1,57 | 1,12 | 21269 |
| Miscanthuspellets | 21,5 | 2,2 | 19,3 | 80,72 | 2,06 | 0,48 | 28227 |

aufbereitet mit: *Hammermühle **Schneidemühle

Trotz gleicher Menge an brennbarem Rückstand der bei 800°C pyrolysierten Proben unterscheidet sich der Energieinhalt des Koks für die verschiedenen Proben wesentlich. Dabei hat der Koks der Miscanthuspellets den höchsten Heizwert mit 28277 J/g, sowie den höchsten Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff und den Niedrigsten an Stickstoff. Der Kohlenstoffgehalt ist mit 80,72 % sogar auffällig hoch, was auf ein vermehrtes Cracken der langkettigen Kohlenwasserstoffketten hinweist. Dabei entsteht Kohlenstoff, der sich im Rückstand anreichert, und Wasserstoff, der den spezifischen Heizwertverlauf der Flüchtigen erhöht.

Eher gering ist der Kohlenstoffgehalt beim Schneidemühlepellets, welcher knapp unter 60 % liegt. Daraus folgt ein niedriger Heizwert dieser Probe.

Vergleicht man den Pyrolysekoks der Hammermühlepellets, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden, ist ein Anstieg des Wasserstoff- und Stickstoffgehalts zu beobachten. Im Gegensatz dazu erhält man einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt. Der Heizwert des Koks ist jedoch bei beiden Pyrolysetemperaturen ähnlich.

Bei einer Gegenüberstellung der Hammermühle Weizenstrophellets mit dem unaufbereiteten losen Weizenstroh und Weizenschalen in Abbildung 4.39 lässt sich bei gleicher Pyrolysetemperatur die selbe Menge an Pyrolysekoks ermitteln.

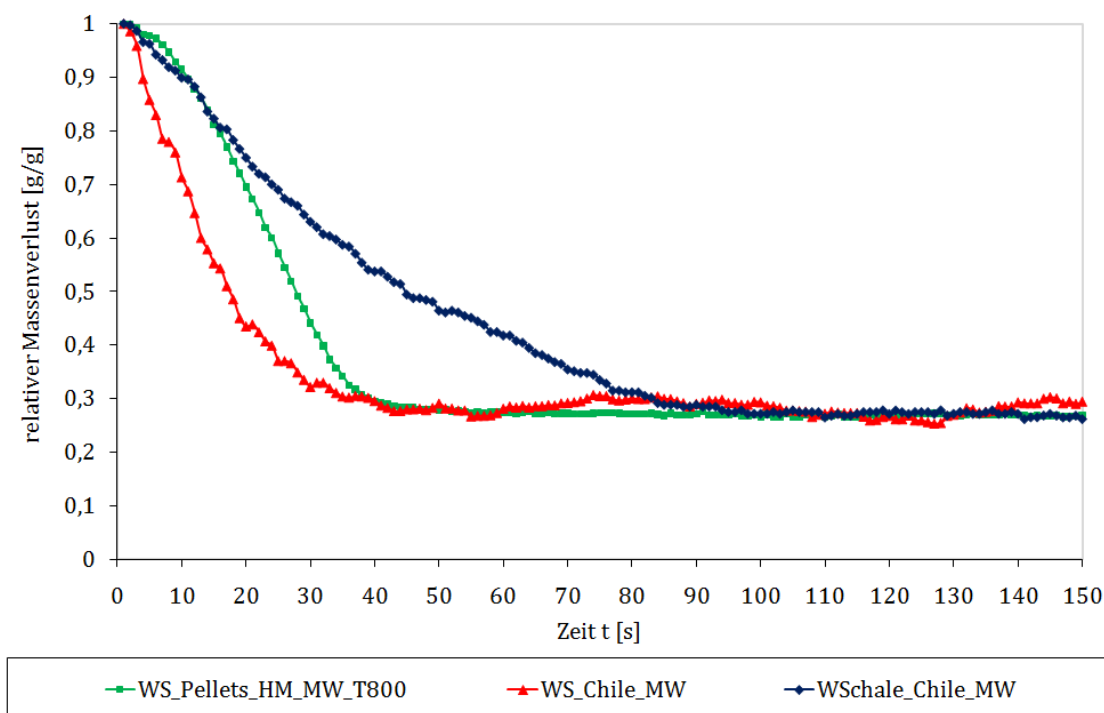


Abbildung 4.39: Relativer Massenverlust und Pyrolysekoksanteil von Hammermühle Weizenstroh-pellets, Weizenstroh und Weizenschalen aus Chile

Abzüglich des Aschegehalts erhält man jedoch eine unterschiedliche Menge an brennbaren Verbindungen (siehe Tabelle 4.11).

Tabelle 4.11: Anteil und Zusammensetzung des Pyrolysekoks von Weizenstrohpellets, Weizenstroh und Weizenschalen aus Chile

| Brennstoff | Pyrolysekoks [%] | Asche [%] | brenn. Rückstand [%] | C [%] | H [%] | N [%] | H_u [J/g] |
|-------------------------|------------------|-----------|----------------------|-------|-------|-------|-------------|
| WS_Pellets HM* | 27,5 | 7,6 | 19,9 | 65,06 | 1,87 | 0,91 | 24543 |
| WS aus Chile | 28 | 5,8 | 22,2 | 67,64 | 1,67 | 0,56 | 24865 |
| Weizenschalen aus Chile | 27,5 | 6,1 | 21,4 | 65,64 | 1,79 | 3,72 | 24458 |

aufbereitet mit: *Hammermühle

Der größte Anteil an brennbaren Substanzen ergibt sich für das unaufbereitete Weizenstroh aus Chile. Zusätzlich erhält man in diesem Fall auch den höchsten Kohlenstoffgehalt sowie den höchsten Heizwert. Etwas niedriger sind der brennbare Rückstand und der Kohlenstoffgehalt von Weizenschalen. Auffallend hoch ist bei dieser Probe der Stickstoffgehalt des Pyrolysekoks mit 3,72 %. Im Allgemeinen haben Weizenschalen ohnehin einen höheren Stickstoffgehalt gegenüber den anderen analysierten Biobrennstoffen (vergleiche die Ergebnisse der Brennstoffelementaranalyse in Tabelle 4.3).

Aufgrund des etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalts des Weizenstrohpelletskoks gegenüber dem unaufbereiteten Weizenstrohkoks, ergibt sich ein ebenso geringerer Heizwert.

4.6 Untersuchungen zum Ausbrandverhalten

Während des Einsatzes der Weizenstrohpellets in einer Rostfeuerung kam es zu Problemen bezüglich des Ausbrandes der Pellets. Weizenstrohpellets haben, wie die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, einen hohen Aschegehalt sowie ein großes Aschevolumen. Es bildet sich während der Verbrennung durch mehrfaches Abkühlen und Erwärmen des Partikels ein stabiles Asche- Kohlenstoff- Gerüst aus, welches den Ausbrand des Brennstoffes verlangsamt. Bei den Verbrennungsversuchen im Pelletsofen kam es zu unvollständigen Verbrennungen der Pellets, wobei Kokspellets übrig blieben [78].

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurden Verbrennungsversuche am einzelnen Pellet mit der TGA-Anlage bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Abbildung 4.40 zeigt das Abbrandverhalten der Hammermühle Weizenstrohpellets bei unterschiedlichen Temperaturen.

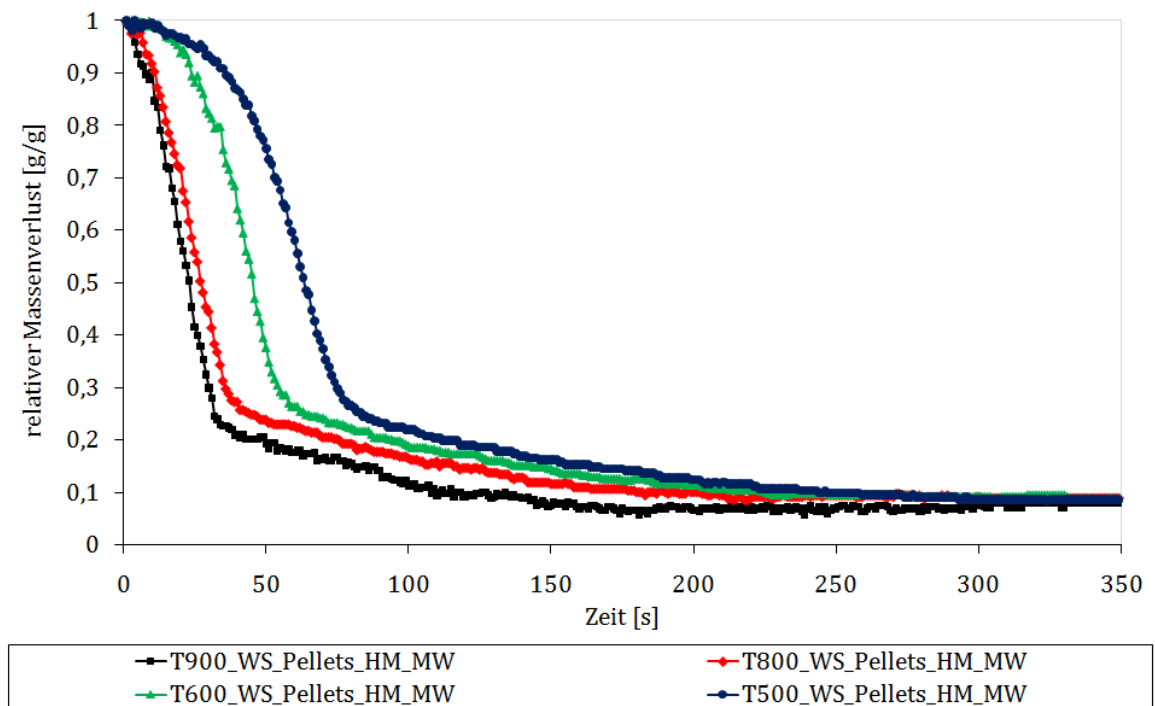


Abbildung 4.40: Relativer Massenverlust bei der Verbrennung von Weizenstrohpellets bei unterschiedlichen Temperaturen

Dabei ist deutlich zu sehen, dass bei höheren Temperaturen, 800° und 900°C, die ersten Schritte der

thermischen Umsetzung - Trocknung und Pyrolyse - sehr schnell ablaufen. Ab einer relativen Masse von etwa 25 % beginnt der Ausbrand des gebildeten Koks, welcher sogar bei einer Temperatur von 900°C sehr lange (bis circa 160 Sekunden) dauert. Je niedriger die Temperatur wird, umso länger dauert es bis die Verbrennung des Probepartikels abgeschlossen ist. Bei 800°C sind es etwa 210 Sekunden bis das Pellet vollständig ausgebrannt ist. Im Fall von niedrigeren Temperaturen wie 500° oder 600°C verlangsamt sich zusätzlich der Teilschritt der Pyrolyse und folgend auch die thermische Umsetzung.

Es ist deshalb notwendig, während einer Verbrennung neben einer Vermeidung von Temperaturspitzen wegen dem niedrigen Ascheschmelzverhalten auch Temperaturerniedrigungen zu verhindern, um eine vollständige Verbrennung des Brennstoffs zu gewährleisten.

In Abbildung 4.41 wird die relative Massenabnahme der Weizenstrohpellets mit jener der Holzpellets während der Verbrennung bei 900°C verglichen.

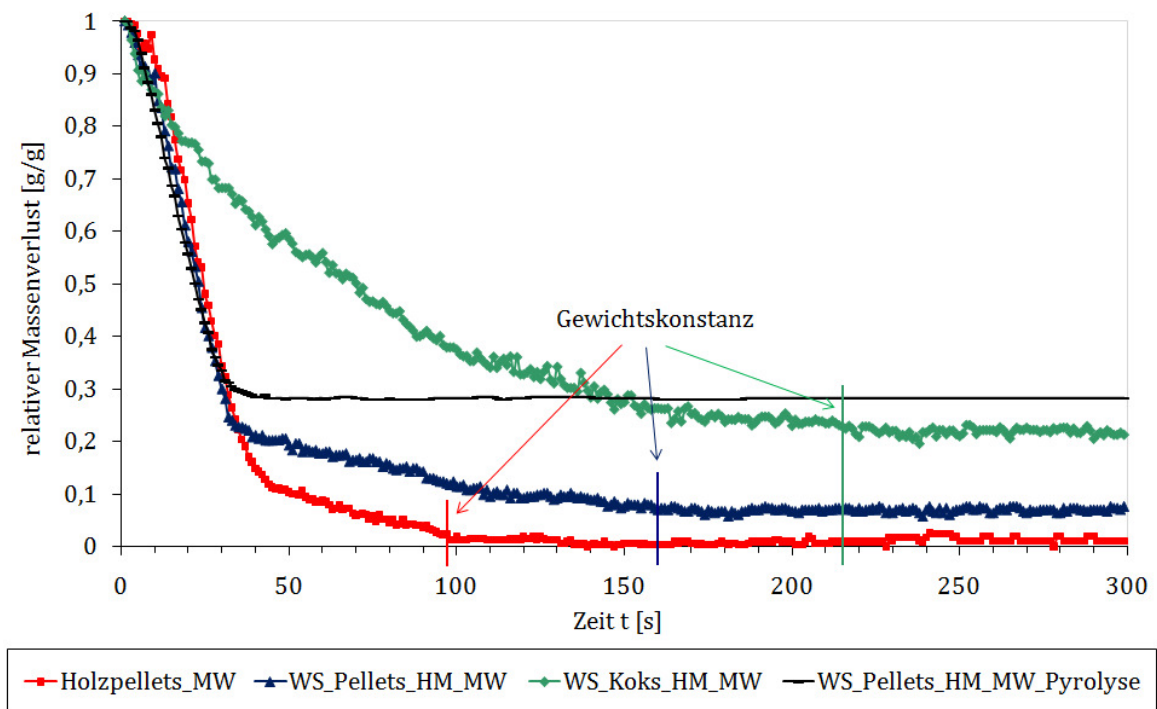


Abbildung 4.41: Vergleich des relativen Massenverlusts von Weizenstroh-, Holzpellets und Weizenstrohkokks bei 900°C

Dabei ist zu sehen, dass Holzpellets viel schneller vollständig ausbrennen als die untersuchten Weizenstrohpellets, obwohl die Pyrolyse von Holz sogar anfangs etwas langsamer verläuft. Vergleicht man die relative Massenabnahme der Weizenstrohpellets mit (blaue Linie) und ohne Sauerstoff (schwarze Linie), ist erkennbar, dass die Pyrolyse gegen Ende, bei etwa 30 s unter Anwesenheit von Sauerstoff, beschleunigt wird. Nach circa 40 s ist der Pyrolyseversuch abgeschlossen und die Massenabnahme

ändert sich nicht mehr. Zu diesem Zeitpunkt beginnt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre die heterogene Verbrennung des Pyrolysekoks, welche im Fall der Weizenstrohpellets dreimal so lange dauert wie der Pyrolyseschritt.

Herrschen in einer Feuerung niedrigere Temperaturen, kann der Ausbrand länger dauern beziehungsweise wird ein kompaktes Asche- Kohlenstoff- Gerüst gebildet [78]. Untersuchungen zur Verbrennung dieser Kokse haben gezeigt, dass im Durchschnitt etwa 215 Sekunden benötigt werden bis diese vollständig ausgebrannt sind. Dabei konnten noch etwa 75 % des Koks umgesetzt werden.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Brennstoffeigenschaften von festen Biobrennstoffen als Alternativen zu Holz für einen geplanten Einsatz in Kleinf Feuerungsanlagen untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Biomassen haben gezeigt, dass vor allem der niedrige Ascheerweichungspunkt, ein schnelles Entweichen der Flüchtigen sowie der hohe Asche- und Stickstoffgehalt dabei Schwierigkeiten bereiten. Ziel dieser Arbeit war es, Brennstoffe dahingehend zu verändern, dass diese für Pelletsöfen in Haushaltsfeuerungen zum Einsatz kommen können. Dafür wurden die wichtigsten Brennstoffeigenschaften, unter anderem mit Verwendung von Zusatzstoffen, untersucht:

- Asche-, Wasser-, Flüchtigen-, C_{fix} - Gehalt
- Elementarzusammensetzung (C, H, N, O, S, Cl)
- Heizwert
- Ascheschmelzverhalten
- Entgasungsverhalten

Wie die Ergebnisse der Untersuchungen gezeigt haben, stellt die niedrig schmelzende Asche bei alternativen Biobrennstoffen ein Hauptkriterium dar. Mit Hilfe von Zusatzstoffen mit hohem Gehalt an Calciumoxid oder Magnesiumoxid war es möglich, den Erweichungspunkt zu erhöhen. Bei der Zugabe ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich dabei meist um inerte Stoffe handelt, die negative Effekte in Bezug auf andere Brennstoffeigenschaften wie den Aschegehalt, Heizwert und das Abriebverhalten mit sich bringen. Die Auswirkungen der beiden eingesetzten Zusatzstoffe - Melasse und Hochofenschlacke - auf den Aschegehalt und Heizwert wurden ebenso ermittelt. Im Fall von Melasse sind die Verschlechterungen geringer. Außerdem zeigte Melasse einen positiven Effekt auf das Abriebverhalten beziehungsweise auf die Stabilität der Pellets.

Ein wichtiges Kriterium bei der Bestimmung des Heizwerts, der tatsächlich nutzbaren Energie, ist der Wassergehalt des Brennstoffs. Daher ist bei sehr feuchten Brennstoffen eine vorhergehende Trocknung notwendig, welche jedoch zusätzliche Kosten bei deren Aufbereitung beinhaltet.

Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse der Asche- und Wassergehaltsbestimmung der verschiedenen Weizenstrohproben kann ein definitiver Einfluss der Erntezeit auf diese beobachtet werden. Es ist sinnvoll Weizenstroh nach der Ernte des Weizens einige Zeit am Feld zu belassen, damit eventuell anorganische Salze sowie Chlor durch Regenfälle ausgewaschen werden, da diese zu niedrigen

Ascheerweichungspunkten und Korrosionsschäden führen. In weiterer Folge verbessern sich dadurch die Brennstoffeigenschaften.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Zusatzstoffen haben gezeigt, dass es möglich ist, Verbesserungen bezüglich des niedrigen Ascheschmelzverhaltens dieser Stoffe zu erzielen. Es ist jedoch aufgrund anderer Einflüsse nicht sinnvoll, eine größere Menge beizugeben. Beim Einsatz alternativer Biomassen in Kleinf Feuerungsanlagen wird es daher notwendig sein, auch auf Seite der Feuerung Maßnahmen zu setzen und die Verbrennung optimal zu regeln, um lokale Temperaturerhöhungen zu vermeiden. Für eine gut geregelte Verbrennung ist es wichtig, die einzelnen Schritte der thermischen Umsetzung des Brennstoffes zu kennen. Ein wichtiger Teilschritt dabei ist, vor allem bei Biomassen, die Pyrolyse. Es wurden daher Entgasungsversuche mit den verschiedenen Biomassen durchgeführt und weiters die Auswirkung der Zusatzstoffe darauf ermittelt.

Die Untersuchungen des Entgasungsverhaltens wurden mit einer Thermogravimetrischen Apparatur (TGA) mit anschließendem Strömungskalorimeter (DSC) durchgeführt. Diese Methode ist eine schnelle und einfache Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionswärme der Pyrolysegase beziehungsweise deren Heizwert und des notwendigen stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs zur Verbrennung von diesen. Im Zuge dieser Arbeit wurde die Auswertung der Versuche weiterentwickelt, indem eine neue Funktion für das Übertragungsverhalten des Kalorimeters verwendet wurde. Dabei handelt es sich um eine Differentialgleichung, die das Antwortsignal von dynamischen Systemen beschreibt. Zusätzlich wurde für die Versuche mit den selbst hergestellten Pellets eine neue Funktion für das Fitten des Massenverlaufs angewendet, da es mit dem bisherigen Fitting nicht möglich war, die Kurve des relativen Massenverlusts der selbst hergestellten Pellets exakt zu beschreiben.

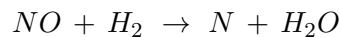
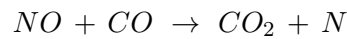
Die Pyrolyseuntersuchungen zeigten, dass verschiedene Parameter, wie die Pyrolysetemperatur, die Struktur beziehungsweise die Kompaktheit des Brennstoffs und die Zugabe von Zusatzstoffen, Einfluss auf das Entgasungsverhalten der Brennstoffe aufweisen.

Durch eine Beimengung von Zusatzstoffen konnte eine positive Auswirkung auf das Cracken des Teers durch vermehrte sekundäre Pyrolysereaktionen festgestellt werden. Begünstigt wurden diese Crackreaktionen im Fall von Hochofenschlacke durch eine katalytische Wirkung. Bei der Zugabe von Melasse kam es zur Bildung eines kompakteren heißen Asche- Kohlenstoffgerüsts, an dem vermehrt sekundäre Pyrolysereaktionen stattfanden. Aufgrund dieser Crackreaktionen wurde der spezifische Heizwert durch die Bildung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und vor allem Wasserstoff erhöht. Diese positiven Ergebnisse konnten ebenso für die kompakter gepressten Brennstoffproben ohne Zusatzstoff sowie für die unaufbereiteten Biomassen wegen ihrer verschlossenen Außenporen erreicht werden.

Wird die Pyrolysetemperatur erniedrigt, kann durch eine längere Pyrolysezeit eine vermehrte Anreicherung des Pyrolysekoks erzielt werden.

Ein wichtiger Aspekt für zukünftige Untersuchungen ist die Ermittlung der Auswirkung von Zusatzstoffen auf die Bildung der Abgase. Bei der Verbrennung alternativer Biomassebrennstoffe stellt vor allem ein erhöhter NO_x - Gehalt aufgrund des hohen Brennstoffstickstoffs ein Problem dar.

Möglicherweise könnte sich durch die Zugabe von Zusatzstoffen, die aufgrund ihrer katalytischen Wirkung länger-kettige Kohlenwasserstoffe zu vor allem Wasserstoff aber auch Kohlenmonoxid spalten, in weiterer Folge eine primäre Reduzierung der NO_x - Verbindungen ergeben.



Im Fall von Melasse könnte jedoch auch ein negativer Effekt auftreten, da Melasse selbst einen hohen Stickstoffgehalt (verwendete Melasse $\text{N} = 3,5\%$) aufweist.

Beim gewünschten Einsatz dieser alternativen Biomassebrennstoffe in einem Verbrennungsprozess stellt die Regelung der Feuerraumtemperatur ein wichtiges Kriterium dar. Durch auftretende Temperaturspitzen oder auch -senkungen kommt es zur Ausbildung eines kompakten Asche- Kohlenstoff-Gerüsts. Aufgrund dessen Kompaktheit wird der vollständige Ausbrand des Brennstoffs verlängert oder verhindert. Zusätzlich verzögert sich bei niedrigen Temperaturen unter 800°C der Verbrennungsvorgang, wodurch längere Verweilzeiten des Brennstoffs im Feuerraum notwendig werden.

Trotz der erwähnten Probleme bei der thermischen Umsetzung von alternativen Biomassen, welche sich durch eine gut geregelte Verbrennung und unter Zugabe von Zusatzstoffen einschränken lassen, werden diese in Zukunft eine wichtige Rolle in der Energiegewinnung einnehmen.

A Anhang - Ergebnisprotokolle des Ascheschmelzverhaltens

Bild-Analyse**Hesse-Instruments**

Bezeichnung: **090610_3** **MU_Leoben_TPT** Ausdruck vom 01.04.2011
 Material: **Weizenstroh114-07b-550°C_2** Gruppe: **Meyer** Meßdatum: 10.06.2009

MESSPROTOKOLL**Charakteristische Temperaturen:**

| | |
|------------------------|---|
| Sinterbeginn: | 735 °C |
| Erweichungstemperatur: | 1090 °C Erweichungsbereich: 1090 °C - 1282 °C |
| Sphärischtemperatur: | 1216 °C |
| Halbkugeltemperatur: | 1282 °C Fließbereich: 1282 °C - 1354 °C |
| Fließtemperatur: | 1354 °C |

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15), außer Sphärisch- und Fließtemperatur

Heizprogramm:

| Segm. | Heizrate | Endtemp. | Haltezeit |
|-------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 80 °C/min | 500 °C | 00:00 |
| 2 | 10 °C/min | 1600 °C | 00:00 |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |

Messungsparameter:

Aufgenommene Bilder: **92**
 Meßwerte: **2945**
 Verfolgter Eckwinkel: **rechts**
 Operator: **MP**
 Gerät: **EMI1**
 Verzeichnis der Meßdaten: **D:\EMI2\DATEN\G0906090\M0906100**

Aufnahmeeinstellungen:

Erstes Bild ab: **500 °C**
 Bilder mindestens alle –
 Flächenänderung: –
 Eckwinkeländerung: –
 Formfaktoränderung: –
 Temperaturänderung: **10 °C**

Anmerkungen:

(n.b. = 'nicht bestimmt')

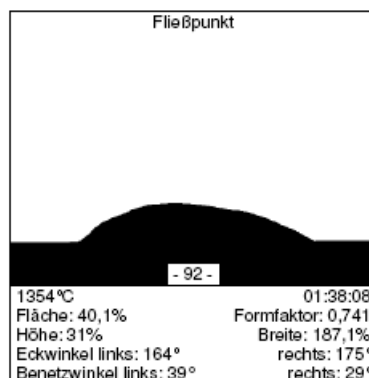
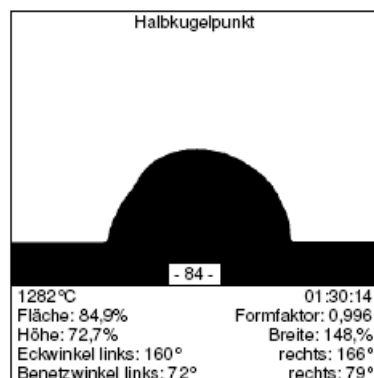
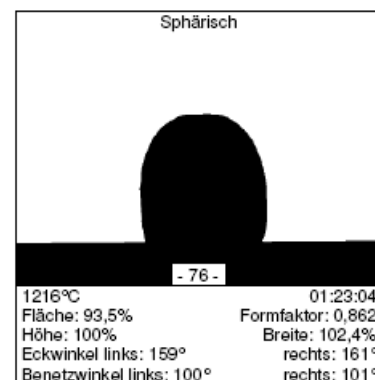
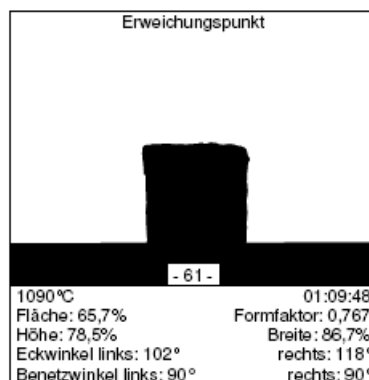
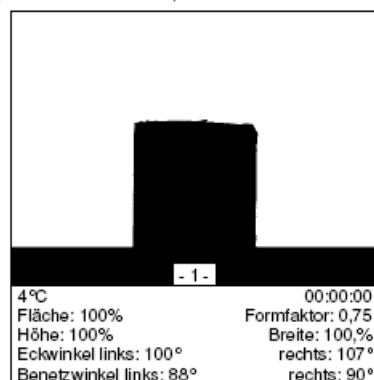


Bild-Analyse**Hesse-Instruments**

Bezeichnung: **090617_1** **MU_Leoben_TPT** Ausdruck vom: **01.04.2011**
 Material: **Weizenstroh114-07b-815°C_1** Gruppe: **Meyer** Meßdatum: **17.06.2009**

MESSPROTOKOLL**Charakteristische Temperaturen:**

| | | | |
|------------------------|---------|---------------------|-------------------|
| Sinterbeginn: | 900 °C | | |
| Erweichungstemperatur: | 1053 °C | Erweichungsbereich: | 1053 °C - 1283 °C |
| Sphärischtemperatur: | 1196 °C | | |
| Halbkugeltemperatur: | 1283 °C | Fließbereich: | 1283 °C - 1362 °C |
| Fließtemperatur: | 1362 °C | | |

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15), außer Sphärisch- und Fließtemperatur

Heizprogramm:

| Segm. | Heizrate | Endtemp. | Haltezeit |
|-------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 80 °C/min | 550 °C | 00:00 |
| 2 | 10 °C/min | 1600 °C | 00:00 |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |

Messungsparameter:

| | | | |
|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------|
| Aufgenommene Bilder: | 88 | Erstes Bild ab: | 550 °C |
| Meßwerte: | 2870 | Bilder mindestens alle – | |
| Verfolgter Eckwinkel: | rechts | Flächenänderung: | – |
| Operator: | MP | Eckwinkeländerung: | – |
| Gerät: | EMI1 | Formfaktoränderung: | – |
| Verzeichnis der Meßdaten: | D:\EMI2\DATEN\G0906090\M0906170 | Temperaturänderung: | 10 °C |

Anmerkungen:

('n.b.' = 'nicht bestimmt')

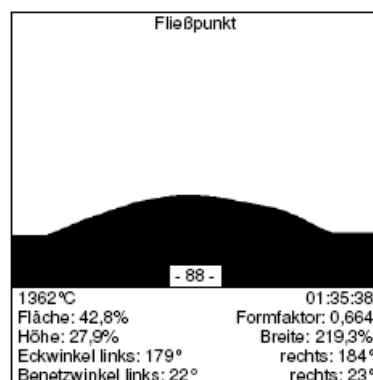
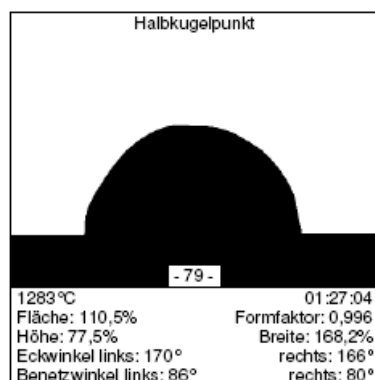
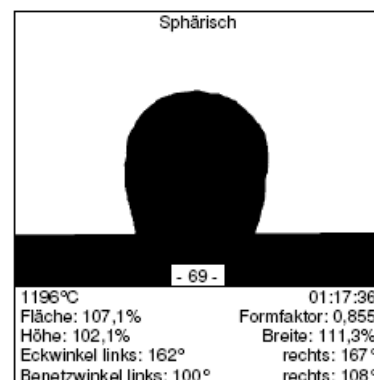
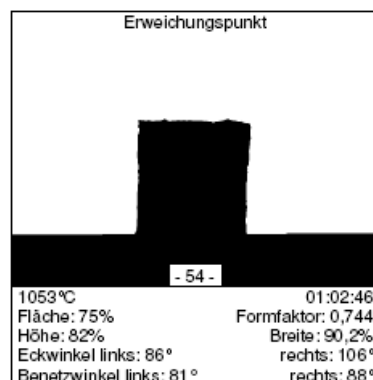
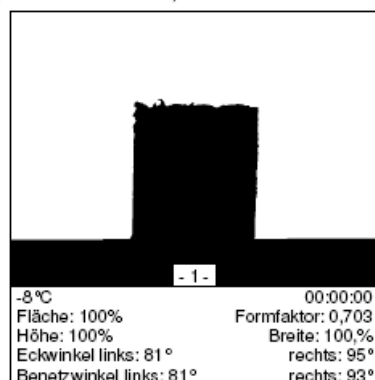


Bild-Analyse**Hesse-Instruments**

Bezeichnung: **100601_1** **MU Leoben_TPT** Ausdruck vom 01.04.2011
 Material: **Elefantengraspellets_61-10_VersuchNr1_Meyer** Meßdatum 01.06.2010

MESSPROTOKOLL**Charakteristische Temperaturen:**

| | |
|------------------------|---|
| Sinterbeginn: | 665 °C |
| Erweichungstemperatur: | 910 °C Erweichungsbereich: 910 °C - 1064 °C |
| Sphärischtemperatur: | 992 °C |
| Halbkugelttemperatur: | 1064 °C Fließbereich: 1064 °C - 1100 °C |
| Fließtemperatur: | 1100 °C |

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15), außer Sphärisch- und Fließtemperatur

Heizprogramm:

| Segm. | Heizrate | Endtemp. | Haltezeit |
|-------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 80 °C/min | 550 °C | 00:00 |
| 2 | 10 °C/min | 1600 °C | 00:00 |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |

Messungsparameter:

Aufgenommene Bilder: **60**
 Meßwerte: **2018**
 Verfolgter Eckwinkel: **links**
 Operator: **MP**
 Gerät: **EMI1**
 Verzeichnis der Meßdaten: **D:\EMI2\DATEN\G0906090\M1006010**
 Anmerkungen: **550 °C verascht**

Aufnahmeeinstellungen:

Erstes Bild ab: **550 °C**
 Bilder mindestens alle -
 Flächenänderung: -
 Eckwinkeländerung: -
 Formfaktoränderung: -
 Temperaturänderung: **10 °C**

(n.b. = 'nicht bestimmt')

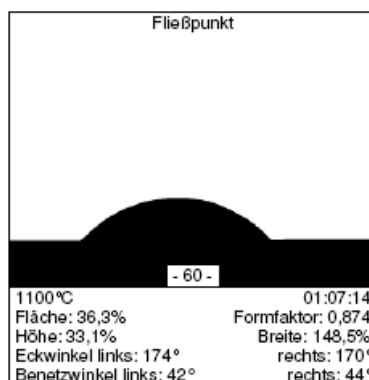
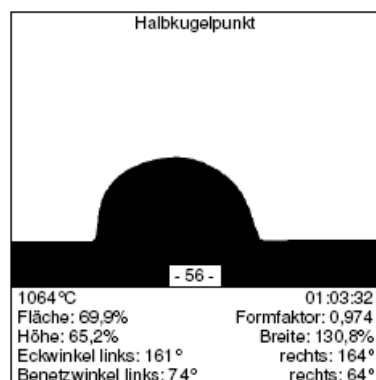
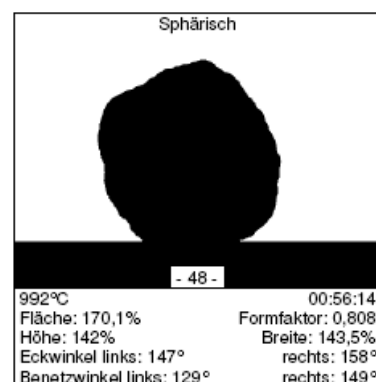
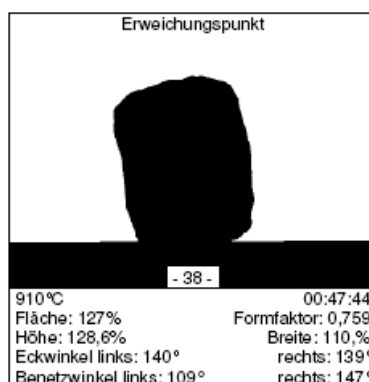
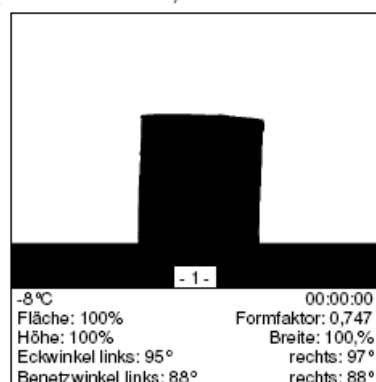


Bild-Analyse

Hesse-Instruments

| | | | |
|--------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Bezeichnung: | 090609_1 | MU_Leoben_TPT | Ausdruck vom 01.04.2011 |
| Material: | WeizenschalenProbe10-09_2 | Gruppe: ChileBiomass | Meßdatum 09.06.2009 |

MESSPROTOKOLL

Charakteristische Temperaturen:

| | |
|------------------------|--|
| Sinterbeginn: | 715 °C |
| Erweichungstemperatur: | 725 °C Erweichungsbereich: 725 °C - 804 °C |
| Sphärischtemperatur: | 749 °C |
| Halbkugeltemperatur: | 804 °C Fließbereich: 804 °C - 831 °C |
| Fließtemperatur: | 831 °C |

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15), außer Sphärisch- und Fließtemperatur

Heizprogramm:

| Segm. | Heizrate | Endtemp. | Haltezeit |
|-------|------------------|----------------|--------------|
| 1 | 80 °C/min | 450 °C | 00:00 |
| 2 | 10 °C/min | 1600 °C | 00:00 |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |

Messungsparameter:

| | |
|---------------------------|--|
| Aufgenommene Bilder: | 39 |
| Meßwerte: | 1462 |
| Verfolgter Eckwinkel: | links |
| Operator: | MP |
| Gerät: | EMH1 |
| Verzeichnis der Meßdaten: | D:\EMH2\DATEN\G0906030\M0906090 |

Aufnahmeeinstellungen:

| | |
|--------------------------|---------------|
| Erstes Bild ab: | 500 °C |
| Bilder mindestens alle – | |
| Flächenänderung: | – |
| Eckwinkeländerung: | – |
| Formfaktoränderung: | – |
| Temperaturänderung: | 10 °C |

Anmerkungen:

(n.b.' = 'nicht bestimmt')

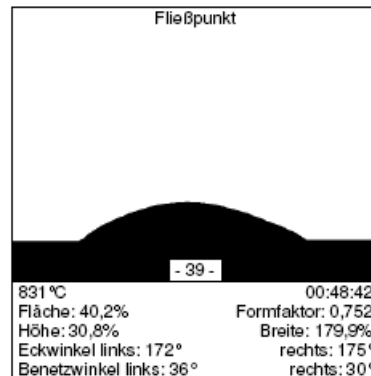
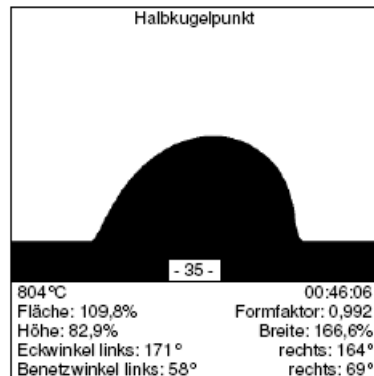
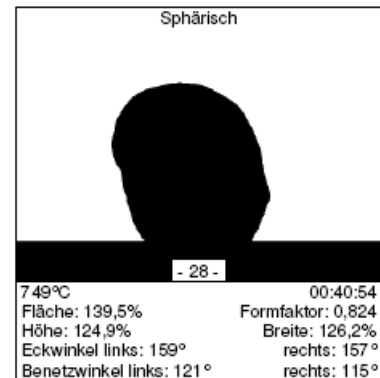
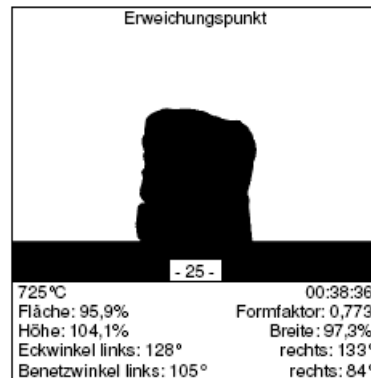
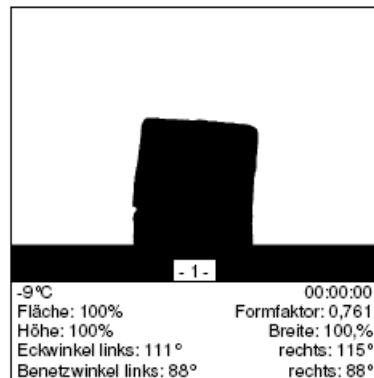


Bild-Analyse

Hesse-Instruments

Bezeichnung: **090717_2** **MU_Leoben_TPT** Ausdruck vom 01.04.2011
 Material: **Weizenstroh114-07b-550°C+3%HOS_2be: Meyer** Meßdatum: 17.07.2009

MESSPROTOKOLL

Charakteristische Temperaturen:

| | | |
|------------------------|---------|---------------------------------------|
| Sinterbeginn: | 735 °C | |
| Erweichungstemperatur: | 1071 °C | Erweichungsbereich: 1071 °C - 1300 °C |
| Sphärischtemperatur: | 1231 °C | |
| Halbkugeltemperatur: | 1300 °C | Fließbereich: 1300 °C - 1335 °C |
| Fließtemperatur: | 1335 °C | |

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15), außer Sphärisch- und Fließtemperatur

Heizprogramm:

| Segm. | Heizrate | Endtemp. | Haltezeit |
|-------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 80 °C/min | 550 °C | 00:00 |
| 2 | 10 °C/min | 1600 °C | 00:00 |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |

Messungsparameter:

Aufgenommene Bilder: **85**
 Meßwerte: **2726**
 Verfolgter Eckwinkel: **rechts**
 Operator: **MP**
 Gerät: **EMI1**
 Verzeichnis der Meßdaten: **D:\EMI2\DATEN\G0906090\M0907171**

Aufnahmeeinstellungen:

Erstes Bild ab: **550 °C**
 Bilder mindestens alle -
 Flächenänderung: -
 Eckwinkeländerung: -
 Formfaktoränderung: -
 Temperaturänderung: **10 °C**

Anmerkungen:

(n.b.' = 'nicht bestimmt')

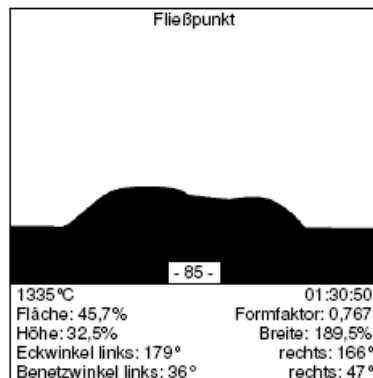
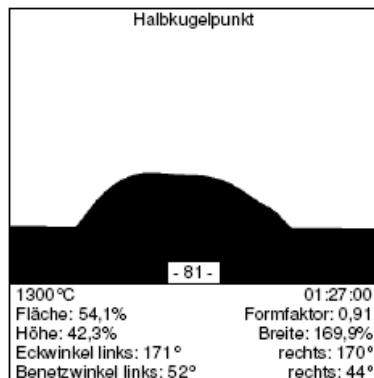
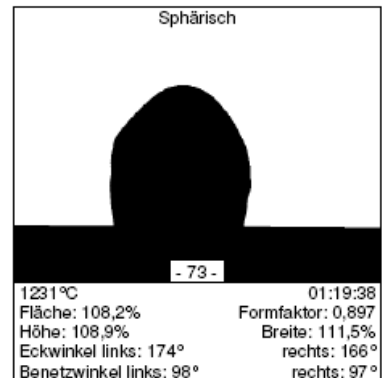
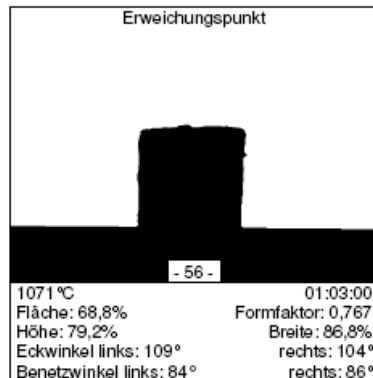
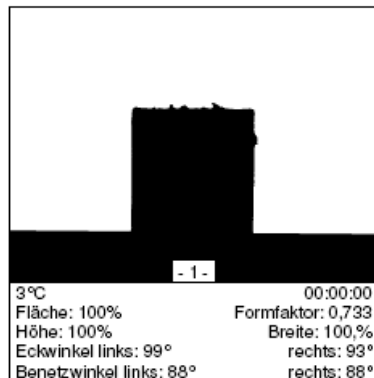


Bild-Analyse**Hesse-Instruments**

Bezeichnung: **090716_1** **MU_Leoben_TPT** Ausdruck vom: **01.04.2011**
 Material: **Weizenstroh114-07b-550°C+6%HOS_1be: Meyer** Meßdatum: **16.07.2009**

MESSPROTOKOLL**Charakteristische Temperaturen:**

| | |
|------------------------|--|
| Sinterbeginn: | 740°C |
| Erweichungstemperatur: | 1119°C Erweichungsbereich: 1119°C - 1258°C |
| Sphärischtemperatur: | 1142°C |
| Halbkugeltemperatur: | 1258°C Fließbereich: 1258°C - 1312°C |
| Fließtemperatur: | 1312°C |

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15), außer Sphärisch- und Fließtemperatur

Heizprogramm:

| Segm. | Heizrate | Endtemp. | Haltezeit |
|-------|-----------------|---------------|--------------|
| 1 | 80°C/min | 550°C | 00:00 |
| 2 | 10°C/min | 1600°C | 00:00 |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |

Messungsparameter:

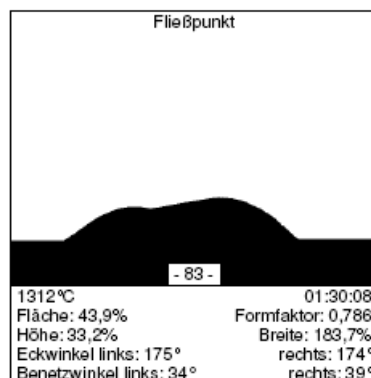
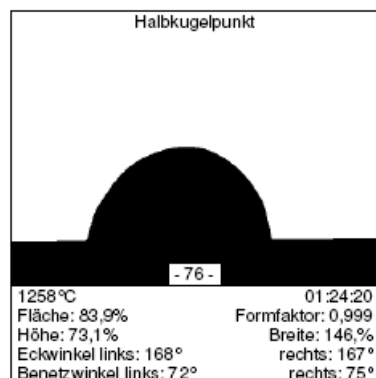
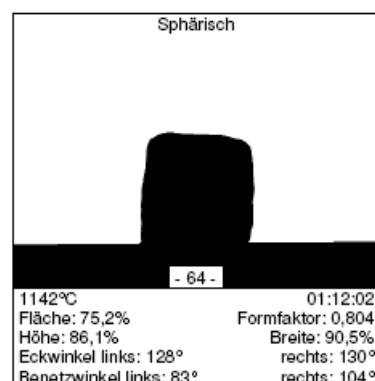
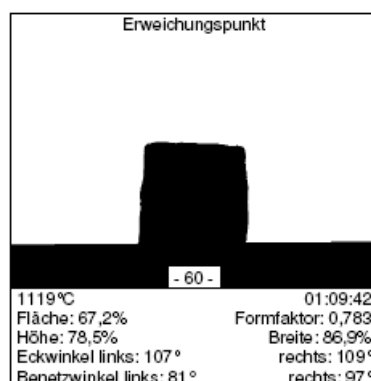
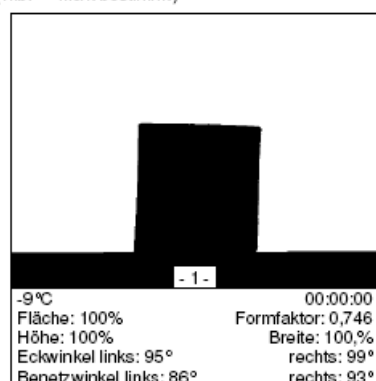
Aufgenommene Bilder: **83**
 Meßwerte: **2705**
 Verfolgter Eckwinkel: **rechts**
 Operator: **MP**
 Gerät: **EMH1**
 Verzeichnis der Meßdaten: **D:\EMH2\DATEN\G0906090\M0907160**

Aufnahmeeinstellungen:

Erstes Bild ab: **550°C**
 Bilder mindestens alle –
 Flächenänderung: –
 Eckwinkeländerung: –
 Formfaktoränderung: –
 Temperaturänderung: **10°C**

Anmerkungen:

(n.b.' = 'nicht bestimmt')



B Anhang - TGA-DSC Versuche

B.1 Parametereinstellungen

Tabelle B.1: Grundeinstellungen der Temperaturen und Durchflüsse für die Kalibrierung

| Geräte/ Gas | Einstellung |
|-----------------------|-------------|
| Ofentemperatur | 800°C |
| Katalysatortemperatur | 480°C |
| FID - Temperatur | 200°C |
| Stickstoffstrom | 20 L/min |
| Verbrennungsluft | 50 L/min |
| Kühlfalle | -5°C |

Tabelle B.2: Eingebachte Energie durch Propan bei der Kalibrierung

| $\frac{\dot{n}_{Propan}}{\dot{n}_{Propan,max}}$ [%] | \dot{Q}_{Propan} [W] |
|--|---------------------------|
| 5 | 37,27 |
| 10 | 73,80 |
| 15 | 110,34 |
| 20 | 146,14 |
| 30 | 219,22 |
| 40 | 292,29 |
| 50 | 365,36 |
| 60 | 438,43 |
| 70 | 511,50 |
| 80 | 584,58 |
| 90 | 657,65 |
| 100 | 730,72 |

B.2 Einwaagen und Abweichungen

Tabelle B.3: Hammermühle Weizenstrohpellets, $l= 23$ mm, $d= 6$ mm, $m= 0,75 - 0,79$ g

| Versuch 800°C | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] | T- Fehler_Teerfalle [%] |
|------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|
| WS_Pellet_HM_1 | 0,5866 | 7,8178 | 0,7342 | 0,6681 |
| WS_Pellet_HM_2 | 0,5906 | 5,0350 | 0,7255 | 0,5882 |
| WS_Pellet_HM_3 | 0,6910 | 0,0492 | 0,7475 | 0,5733 |
| WS_Pellet_HM_4 | 0,7012 | -2,1883 | 0,7395 | - |
| WS_Pellet_HM_5 | 0,6379 | -0,5526 | 0,7580 | - |
| WS_Pellet_HM_6 | 0,6055 | -5,7548 | 0,7339 | - |
| WS_Pellet_HM_7 | 0,6039 | -7,5750 | 0,7437 | - |
| 600°C | | | | |
| 1 | 0,6225 | 4,8734 | - | 0,6027 |
| 2 | 0,6136 | 0,3505 | 0,7230 | 0,5911 |
| 3 | 0,5748 | 1,5765 | 0,6844 | 0,4837 |
| 4 | 0,5875 | 8,8755 | 0,7453 | - |
| 5 | 0,6104 | 6,8053 | 0,7408 | - |
| 900°C | | | | |
| 1 | 0,6842 | 4,6597 | 1,2075 | 0,5628 |
| 2 | 0,6338 | -2,9825 | 1,2609 | 0,6790 |
| 3 | 0,7639 | -0,6523 | 1,0262 | 0,6085 |
| 4 | 0,6747 | -4,5656 | 1,2765 | - |

Tabelle B.4: Hammermühle Weizenstrohpellets, 2 Stück, $l_{proStück}= 15$ mm, $d= 6$ mm, $m_{ges}= 1,00 - 1,03$ g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] |
|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,6131 | 5,4159 | 0,7613 |
| 2 | 0,6360 | -4,9990 | 0,7434 |
| 3 | 0,5925 | -6,3255 | 0,7518 |
| 4 | 0,6078 | -0,8798 | 0,7678 |
| 5 | 0,5793 | -2,1476 | 0,7831 |

Tabelle B.5: Holzpellets, l= 22 mm, d= 6 mm, m= 0,73 - 0,77 g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] |
|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,7145 | -1,1888 | 0,7255 |
| 2 | 0,7009 | 0,9407 | 0,6582 |
| 3 | 0,7294 | -0,3439 | 0,7134 |
| 4 | 0,6430 | -5,8274 | 0,6725 |
| 5 | 0,7197 | -3,1988 | 0,7078 |
| 6 | 0,6892 | 1,3443 | 0,7845 |
| 7 | 0,6904 | -6,8619 | 0,7059 |

Tabelle B.6: Schneidemühle Weizenstrohpellets, l= 23 mm, d= 6 mm, m= 0,73 - 0,77 g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] | T- Fehler_Teerfalle [%] |
|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | 0,5662 | 3,7870 | 0,7162 | 0,7398 |
| 2 | 0,5724 | 2,2268 | 0,7238 | 0,6776 |
| 3 | 0,5313 | 2,5481 | 0,7268 | 0,6565 |
| 4 | 0,6095 | -4,2365 | 0,8211 | 0,6903 |
| 5 | 0,6678 | 1,3574 | 0,7372 | - |

Tabelle B.7: Miscanthuspellets, 2 Stück, $l_{proStück}$ = 15 mm, d= 6 mm, m_{ges} = 0,99 - 1,02 g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] |
|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,6316 | 0,5153 | 0,8315 |
| 2 | 0,6299 | 0,3244 | 0,7028 |
| 3 | 0,6305 | -2,1545 | 0,6600 |
| 4 | 0,6646 | -6,1513 | 0,6756 |
| 5 | 0,6409 | - | 0,6958 |

Tabelle B.8: Weizenstrophpellets selbst pelletiert, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 0,93 - 0,99$ g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] | T- Fehler_Teerfalle [%] | O ₂ - Fehler_Teerfalle [%] |
|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|--|
| 1 | 1,0859 | -3,8615 | 1,0899 | 0,5960 | 1,2465 |
| 2 | 1,0378 | 2,8642 | 1,3326 | 0,5763 | 1,3546 |
| 3 | 1,0538 | -0,0498 | 0,9885 | 0,5799 | 1,0603 |
| 4 | 1,0608 | - | 0,9022 | - | - |
| 5 | 1,1158 | - | - | - | - |

Tabelle B.9: Weizenstroh Chile, lose, $m = 0,91 - 1,00$ g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] |
|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,6369 | 0,3087 | 0,9497 |
| 2 | 0,6473 | -1,2989 | 0,9201 |
| 3 | 0,5792 | -1,6312 | - |

Tabelle B.10: Weizenschalen Chile, lose, $m = 0,98 - 1,02$ g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] |
|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,2990 | 12,7554 | 0,7180 |
| 2 | 0,3306 | -3,9037 | 0,6962 |
| 3 | 0,4813 | -8,2679 | 0,9363 |
| 4 | 0,4823 | -4,4957 | 0,7769 |

Tabelle B.11: Hammermühle Weizenstroh +3% HOS, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 1,01 - 1,02$ g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] | T- Fehler_Teerfalle [%] |
|---------|------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | 1,2417 | -3,0476 | 1,2141 | 0,6745 |
| 2 | 1,1714 | -3,2701 | 1,2708 | 0,6908 |
| 3 | 1,0014 | -4,1814 | 1,0937 | 0,7719 |
| 4 | 1,0912 | -3,0007 | - | 0,7921 |

Tabelle B.12: Hammermühle Weizenstroh +6% HOS, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 1,04 - 1,05$ g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] | T- Fehler_Teerfalle [%] |
|---------|---------------|----------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1 | 2,2935 | 5,1370 | 1,6801 | 0,5067 |
| 2 | 2,6012 | -5,7531 | 2,4313 | 0,7180 |
| 3 | 1,4557 | -7,3944 | 1,4914 | 0,8268 |
| 4 | 1,0328 | -3,8122 | 1,5197 | 0,6517 |

Tabelle B.13: Hammermühle Weizenstroh +10% Melasse, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 0,99 - 1,02$ g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] | T- Fehler_Teerfalle [%] |
|---------|---------------|----------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1 | 0,8024 | -0,1743 | 1,0735 | 0,5861 |
| 2 | 0,7538 | -5,6079 | 1,1102 | 0,5485 |
| 3 | 0,8535 | 0,6988 | 1,1130 | 0,4771 |
| 4 | 0,7490 | -0,7805 | 1,3068 | - |
| 5 | 0,8031 | 0,9335 | 0,9761 | - |

Abbildung B.1: Hammermühle Weizenstroh +20% Melasse, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 1,06 - 1,12$ g

| Versuch | T- Fehler [%] | Abweichung [%] | O ₂ - Fehler [%] |
|---------|---------------|----------------|-----------------------------|
| 1 | 0,7224 | 1,5299 | 1,1285 |
| 2 | 0,6453 | -2,2328 | 1,2532 |
| 3 | 0,7114 | 0,7593 | 1,0341 |
| 4 | 0,7775 | 4,3351 | 1,4459 |
| 5 | 0,7153 | -4,4078 | 1,0702 |
| 6 | 0,7592 | - | 1,2048 |

C Anhang - Auswertungsprogramm der Kalibrierung

C.1 Einlesen der Kalibrationsdaten

% Load a calibration data set and save it as Matlab data file for further processing.

```
close all;
clear;

for k=1:12
    dataSets(k) = genEmptyRecord;
end;

pathName = uigetdir;
pathName = [ pathName,'\'];
dataSets(1).fileName = '210410-5Propan.txt';
dataSets(1).pathName = pathName;
dataSets(1).q = 39.52;
dataSets(2).fileName = '210410-10Propan.txt';
dataSets(2).pathName = pathName;
dataSets(2).q = 79.04;
dataSets(3).fileName = '210410-15Propan.txt';
dataSets(3).pathName = pathName;
dataSets(3).q = 118.57;
dataSets(4).fileName = '210410-20Propan.txt';
dataSets(4).pathName = pathName;
dataSets(4).q = 158.09;
dataSets(5).fileName = '210410-30bPropan.txt';
dataSets(5).pathName = pathName;
dataSets(5).q = 237.13;
dataSets(6).fileName = '210410-40bPropan.txt';
dataSets(6).pathName = pathName;
dataSets(6).q = 316.18;
```

```
dataSets(7).fileName = '210410-50Propan.txt';
dataSets(7).pathName = pathName;
dataSets(7).q = 395.22;
dataSets(8).fileName = '210410-60Propan.txt';
dataSets(8).pathName = pathName;
dataSets(8).q = 474.27;
dataSets(9).fileName = '210410-70Propan.txt';
dataSets(9).pathName = pathName;
dataSets(9).q = 553.31;
dataSets(10).fileName = '09092008-Propan80%.txt';
dataSets(10).pathName = pathName;
dataSets(10).q = 632.36;
dataSets(11).fileName = '09092008-Propan90%.txt';
dataSets(11).pathName = pathName;
dataSets(11).q = 711.4;
dataSets(12).fileName = '09092008-Propan100%.txt';
dataSets(12).pathName = pathName;
dataSets(12).q = 790.45;

deadTimes.co2 = 9;
deadTimes.o2 = 7;
deadTimes.fid = 2;
deadTimes.t4 = 3;

endTime = 150;

dataSets = loadDataSets( dataSets, endTime, deadTimes);
save calibrationData;
```


C.2 Funktion loadDataSets.m

```
function result = loadDataSets( dataSets, endTime, deadTimes);

tco2 = deadTimes.co2;
to2 = deadTimes.o2;
tfid = deadTimes.fid;
tt4 = deadTimes.t4;

noRecords = length( dataSets );
for j = 1 : noRecords

    fileName = dataSets(j).fileName;
    pathName = dataSets(j).pathName;
    data = load( [pathName, fileName] );
    [noPoints, noFields] = size( data );

    % extract the required data from the files

    sekunde = zeros( noPoints, 1 );
    zeitachse = zeros( noPoints, 1 );
    for k=1:noPoints sekunde(k) =(data(k,3)+data(k,2)*60+data(k,1)*3600);
    end;

    t4 = data(:,11);
    co2 = data(:,6);
    o2 = data(:,4);
    fid = data(:,7);

    for k=1:noPoints
    zeitachse(k)=sekunde(k)-sekunde(1)+1;
    end;

    indices = find( zeitachse <= endTime );
    result(j).timeAxis = zeitachse(indices);

    % perform dead time correction
    temp = find( zeitachse <= deadTimes.t4 );
    start = temp(end); result(j).t4 = t4(indices + start);

    temp = find( zeitachse <= deadTimes.o2 );
    start = temp(end); result(j).o2 = o2(indices + start);

    temp = find( zeitachse <= deadTimes.fid );
    start = temp(end); result(j).fid = fid(indices + start);
```

```
temp = find( zeitachse <= deadTimes.co2 );
start = temp(end); result(j).co2 = co2(indices + start);

dt4 = result(j).t4 - t4(1);
dt4Max = max( dt4 );
result(j).dt4 = dt4;
result(j).dfid = result(j).fid - fid(1);
result(j).dt4max = dt4Max;

pver = pVerlust(result(j).dfid, result(j).o2, result(j).co2, result(j).timeAxis);
result(j).pver = pver;

qein = dataSets(j).q - result(j).pver;
result(j).qein = qein;

end;

k = result(end).dt4max/result(end).qein;
for j = 1 : noRecords % qred = result(j).dt4max/k;
result(j).qred = qred;

dt4zuQred = result(j).dt4/result(j).qred;
result(j).dt4zuQred = dt4zuQred;

%Umrechnung auf tatsächlichen O2 Bedarf in %
o2_bed = max(result(j).o2) - result(j).o2;
result(j).o2_bed = o2_bed;

%Normierung des O2 Verbrauchs
o2_norm = result(j).o2_bed / max(result(j).o2_bed);
result(j).o2_norm = o2_norm;

%Normierung des co2 Verbrauchs
co2_norm = result(j).co2 / max(result(j).co2);
result(j).co2_norm = co2_norm;

end;
```

C.3 Auswertung der Kalibrationsdaten

```
% Load the calibration data and start processing

close all;
clear;
SetupGraphics;
load calibrationData;

noRecords = length( dataSets );

=====

% present the results

xmax = 150;

fig1 = figure;
hold on;
for k=1:noRecords timeAxis = dataSets( k ).timeAxis;
dt4 = dataSets( k ).dt4;
plot( timeAxis, dt4, lineStyle(k));
end;
grid on;
v = axis;
axis([0 xmax 0 v(4)]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( '\Delta T [°C]');
title('Temperaturerhöhung bei definiertem Gasstrom');
legend('5%' , '10%' , '15%' , '20%' , '30%' , '40%' , '50%' , '60%' , '70%' , '80%' , '90%' , '100%' , 'Location' , 'SouthEast');

fig2 = figure;
hold on;
for k=1:noRecords timeAxis = dataSets( k ).timeAxis;
dfid = dataSets( k ).dfid;
plot( timeAxis, dfid, lineStyle(k));
end;
grid on;
v = axis;
axis([0 xmax 0 v(4)]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( '\Delta FID [ppm]');
```

```
title('Schlupf des Gasstroms');
legend('5%' , '10%' , '15%' , '20%' , '30%' , '40%' , '50%' , '60%' , '70%' , '80%' , '90%' , '100%' , 'Location' , 'NorthEast');

fig3 = figure; hold on;
for k=1:noRecords timeAxis = dataSets( k ).timeAxis;
o2 = dataSets( k ).o2;
plot( timeAxis, o2, lineStyle(k));
end;
grid on;
v = axis;
axis([0 xmax v(3) v(4)]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( 'O_2 [%]');
title('Signal des Sauerstoffanalysators');
legend('5%' , '10%' , '15%' , '20%' , '30%' , '40%' , '50%' , '60%' , '70%' , '80%' , '90%' , '100%' , 'Location' , 'NorthEast');

fig4 = figure;
hold on;
for k=1:noRecords timeAxis = dataSets( k ).timeAxis;
o2_bed = dataSets( k ).o2_bed;
plot( timeAxis, o2_bed, lineStyle(k));
end;
grid on;
v = axis;
axis([0 xmax 0 v(4)]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( 'O_2 [%]');
title('Ermittelter Sauerstoffbedarf bei der Verbrennung');
legend('5%' , '10%' , '15%' , '20%' , '30%' , '40%' , '50%' , '60%' , '70%' , '80%' , '90%' , '100%' , 'Location' , 'SouthEast');

fig5 = figure;
hold on;
for k=1:noRecords timeAxis = dataSets( k ).timeAxis;
o2_norm = dataSets( k ).o2_norm;
plot( timeAxis, o2_norm, lineStyle(k));
end;
grid on;
axis([0 xmax 0 1]) xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( 'O_2 [-]');
title('Normierter Sauerstoffbedarf bei der Verbrennung');
legend('5%' , '10%' , '15%' , '20%' , '30%' , '40%' , '50%' , '60%' , '70%' , '80%' , '90%' , '100%' , 'Location' , 'SouthEast');
```

```
fig6 = figure;
hold on;
for k=1:noRecords timeAxis = dataSets( k ).timeAxis;
co2 = dataSets( k ).co2;
plot( timeAxis, co2, lineStyle(k));
end;
grid on; v = axis;
axis([0 xmax 0 v(4)]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( 'CO_2 [%]');
title('Kohlendioxid - Konzentration');
legend('5%' , '10%' , '15%' , '20%' , '30%' , '40%' , '50%' , '60%' , '70%' , '80%' , '90%' , '100%' , 'Location' , 'SouthEast');

fig7 = figure;
hold on;
for k=1:noRecords timeAxis = dataSets( k ).timeAxis;
co2_norm = dataSets( k ).co2_norm;
plot( timeAxis, co2_norm, lineStyle(k));
end;
grid on;
axis([0 xmax 0 1]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( 'CO_2 [-]');
title('Normierte Kohlendioxid - Konzentration');
legend('5%' , '10%' , '15%' , '20%' , '30%' , '40%' , '50%' , '60%' , '70%' , '80%' , '90%' , '100%' , 'Location' , 'SouthEast');

fig8 = figure;
hold on;
for k=1:noRecords qred(k) = dataSets(k).qred;
dt4max(k) = dataSets(k).dt4max;
qein(k) = dataSets(k).qein;
end; plot( qred, dt4max, 'k');
plot( qein, dt4max, 'k-');
plot( qein, dt4max, 'ko', 'MarkerFaceColor', 'w');
grid on; xlabel( 'Q [W]');
ylabel( '\Delta T [°C]');
title('Antwortfunktion des DSC');
legend('Q_{red} vs T', 'Q_{ein} vs T', 'Location', 'NorthWest')

fig9 = figure;
hold on;
```

```

for k=1:noRecords timeAxis = dataSets( k ).timeAxis;
Q = dataSets( k ).dt4zuQred;
plot( timeAxis, Q, lineStyle(k));
end;
grid on;
v = axis;
axis([0 100 0 v(4)]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( '\Delta T / Q [C°/W]');
title('Relative Temperaturerhöhung während der Kalibrierung');
legend('5%' , '10%' , '15%' , '20%' , '30%' , '40%' , '50%' , '60%' , '70%' , '80%' , '90%' , '100%' , 'Location' , 'SouthEast');

% generate a vector of values and ztimes to do E fitting

YS = [];
TS = [];
for j = 1 : noRecords

yS = dataSets(j).dt4/dataSets(j).qred;
tS = dataSets(j).timeAxis;

TS = [TS; tS];
YS = [YS; yS];
end;

cData = [ TS' ; YS' ] ;
save cData;

% generate a vector of values and times to do o2 fitting

YO = [];
TO = [];
for j = 1 : noRecords

yO = dataSets(j).o2_norm;
tO = dataSets(j).timeAxis;

TO = [TO; tO];
YO = [YO; yO];
end;

o2Data = [ TO' ; YO' ] ;
save o2Data;

Data = 'o2Data.dat';
dlmwrite(Data, [TO,YO], ' ');

```

```
load o2Parameters;
A = o2Parameters(1);
a = o2Parameters(2);
B = o2Parameters(3);
b = o2Parameters(4);

g = 0:150;
f = A*( 1- exp(-a*g)) - B*g.*exp(-b*g);

fig10 = figure;
hold on;
plot(TO ,YO , 'r. ');
plot(g, f , 'k', 'LineWidth', 2);
axis([0 150 0 1]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( 'O_2 [-]');

% generate a vector of values and times to do co2 fitting

YCO = [];
TCO = [];
for j = 1 : noRecords
yCO = dataSets(j).co2_norm;
tCO = dataSets(j).timeAxis;

TCO = [TCO; tCO];
YCO = [YCO; yCO];
end;

co2Data = [ TCO' ; YCO' ] ;
save co2Data;

Data = 'co2Data.dat';

dlmwrite(Data, [TCO,YCO], ' ');

fig11 = figure; hold on; plot(TCO ,YCO , 'r. '); axis([0 150 0 1]); xlabel( 'Zeit [s]'); ylabel( 'CO_2
[-]');
```

```
load modelParameters;
A = modelParameters(1);
a = modelParameters(2);
B = modelParameters(3);
b = modelParameters(4);
```

```
g = 0:100;
f = A*( 1- exp(-a*g)) - B*g.*exp(-b*g);

fig12 = figure;
hold on;
plot(TS ,YS , 'r. ');
plot(g, f , 'k', 'LineWidth', 2);
grid on;
v = axis;
axis([0 100 0 v(4)]);
xlabel( 'Zeit [s]');
ylabel( '\Delta T / Q [C°/W]');

filetype = 'bmp';
printOn = true;
PrintFigure( fig1, 'TempDiffVsTime', filetype, printOn );
PrintFigure( fig2, 'FIDDiffVsTime', filetype, printOn );
PrintFigure( fig3, 'O2VsTime', filetype, printOn );
PrintFigure( fig4, 'O2_bedVsTime', filetype, printOn );
PrintFigure( fig5, 'O2_normVsTime', filetype, printOn );
PrintFigure( fig6, 'CO2VsTime', filetype, printOn );
PrintFigure( fig7, 'CO2_normVsTime', filetype, printOn );
PrintFigure( fig8, 'TempDiffVsQ', filetype, printOn );
PrintFigure( fig9, 'DeltatQVsTime', filetype, printOn );
PrintFigure( fig10, 'O2_Kalibrierung', filetype, printOn );
PrintFigure( fig11, 'CO2_Kalibrierung', filetype, printOn );
PrintFigure( fig12, 'E_Kalibrierung', filetype, printOn );
```


C.4 Fitten des Signalübertragungsverhaltens

```
close all
clear all

A = 1 ;
B = 3 ;
a = 3 ;
b = 3 ;
t = (0:0.03:4)' ;
f = inline([num2str(A),'*(1-exp(-',num2str(a),'*t)) - ',num2str(B),'*t.*exp(-',num2str(b),'*t)']) ;
y = f(t) + 0.05 * randn(size(t)) ;

load cData ;
t = cData(1,:)' ;
y = cData(2,:)' ;

figure
hold on,
plot( t, y, 'k.' ) ;

axis([0 100 0 0.32]) ;

% Initial estimate:
n = length( t ) ;
a = 0.16;
b = 0.075;
k = [ a; b ] ;
plotIt = true ;
NDZ = 1 ;
count = 1 ;

while (NDZ > 10e-6) & (count <= 50)

% Residual vector:
d = [ 1-exp(-a*t), -t.*exp(-b*t) ] ;
P = eye(n,n) - d * pinv( d ) ;
r = P * y ;

da = [ t.*exp(-a*t), zeros(n,1) ] ;
db = [ zeros(n,1), t.^2.*exp(-b*t) ] ;
```

```
Ja = -( (P*da*pinv(d)) + (P*da*pinv(d))' ) * y ;
Jb = -( (P*db*pinv(d)) + (P*db*pinv(d))' ) * y ;
J = [ Ja, Jb ] ;
dk = -pinv( J ) * r ;
k = k + 0.05*dk ;
% Loop control:
a = k(1) ;
b = k(2) ;
NDZ = norm( dk ) ;
count = count + 1 ;
end
d = [ 1-exp(-a*t), -t.*exp(-b*t) ] ;
AB = pinv(d)*y ;
A = AB(1) ;
B = AB(2) ;
f = inline([num2str(A),'*(1-exp(-',num2str(a),'*t)) - ',num2str(B),'*t*exp(-',num2str(b),'*t)']) ;
ezplot( f, axis ) ;
set(findobj('color','b'),'color','r','linewidth',3) ;
box on,
modelParameters = [ A; a; B; b];
save modelParameters;
```

Literaturverzeichnis

- [1] C.A.R.M.E.N. - CENTRALES AGRAR- ROHSTOFF- MARKETING- UND ENTWICKLUNGS- NETZWERK: *Preisentwicklung bei Holzpellets (5 Tonnen-Lieferung) im Norden und Süden Deutschlands sowie in Österreich*. <http://www.carmen-ev.de/>, 13.04.2011
- [2] KOPETZ, H. ; SCHEIBER, E. ; ÖSTERREICHISCHER BIOMASSE - VERBAND (Hrsg.): *34 Prozent Erneuerbare machbar - EU-Richtlinie für erneuerbare Energien- Konsequenzen für Österreich*. <http://www.biomasseverband.at/>, 13.04.2011
- [3] STATISTIK AUSTRIA: *Gesamtenergiebilanz 1970 bis 2009*. <http://www.statistik.at/>, 13.04.2011
- [4] ENERGY ECONOMICS GROUP, TU-Wien: *Strategien zur optimalen Erschließung der Biomassepotenziale in Österreich bis zum Jahr 2050 mit dem Ziel einer maximalen Reduktion an Treibhausgasemissionen*. Energie der Zukunft. Endbericht: Projektnummer 811260, Wien, 2008
- [5] KALTSCHMITT, M. ; THRÄN, D.: Biomasse im Energiesystem. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 7–36
- [6] HANDLER, F. ; HEINZLMAIER, F. ; RATHBAUER, J. ; BLUMAUER, E.: *Verfügbarkeit von Energiepflanzen zur Biogasproduktion*. Energiesysteme der Zukunft. Endbericht: Arbeitspaket 1. <http://www.dafne.at/>, 13.04.2011
- [7] AGRARMARKT AUSTRIA: *Informationsportal der Agrarmarkt Austria*. <http://www.ama.at/>, 13.04.2011
- [8] KALTSCHMITT, M. ; MERTEN, D. ; FRÖHLICH, N. ; NILL, M.: *Energiegewinnung aus Biomasse*. Externe Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003 - "Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit". Berlin, Heidelberg, 2003
- [9] THRÄN, D. U.A.: *Sustainable Strategies for Biomass Use in the European Context*. Analysis in the charged debate on national guidelines and the competition between solid, liquid and gaseous biofuels. IE-Report 1/2006. Leipzig, 2006
- [10] HAMMER, A.: *Entwicklung einer Feuerungsanlage für halmgutartige Biomassepellets*, Montanuniversität Leoben, Diss., in Arbeit
- [11] OBERNBERGER, I. ; WIDMANN, W. ; WURST, F. ; WÖRGETTER, M. ; INSTITUT FÜR VERFAHRENSTECHNIK (Hrsg.): *Beurteilung der Umweltverträglichkeit des Einsatzes von Einjahrespflanzen*

- zen und Stroh zur Fernwärmeerzeugung. Jahresbericht zum gleichnamigen Forschungsprojekt. Technische Universität Graz, 1995
- [12] SANDER, B.: *Properties of Danish Biofuels and the Requirements for Power Production*. Biomass and Bioenergy, 1996
- [13] NUSSBAUMER, T. ; BUNDESAMT FÜR ENERGIEWIRTSCHAFT (Hrsg.): *Verbrennung und Vergasung von Energiegras und Feldholz*. Jahresbericht 1992 zum gleichnamigen Forschungsprojekt. Bern, 1993
- [14] OBERNBERGER, I. ; INSTITUT FÜR VERFAHRENSTECHNIK (Hrsg.): *Thermische Biomassennutzung*. Vorlesungsskriptum. Technische Universität Graz, 1996
- [15] LEWANDOWSKI, I. ; TECHNISCHE AKADEMIE ESSLINGEN (Hrsg.): *Grundlagen der Biomassebildung*. Manuskript zum Lehrgang "Thermische Nutzung von Biomasse", 1996
- [16] OBERNBERGER, I.: *Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente*. Bd. 1. 4. Auflage. Institut für Ressourcenschonende und Nachhaltige Systeme TU-Graz, 2005
- [17] HARTMANN, H.: Brennstoffzusammensetzung und -eigenschaften. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 333–374
- [18] WERTHER, J. ; SAENGER, M. ; HARTGE, E.-U. ; OGADA, T. ; SIAGI, Z.: *Combustion of agricultural residues*. Progress in Energy and Combustion Science 26. Hamburg, 2000, S. 1-27
- [19] NUSSBAUMER, T.: Stickstoffoxide. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 417–426
- [20] NUSSBAUMER, T.: Abgasreinigung und -kondensation. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 533–551
- [21] LEWANDOWSKI, I. ; BÖHMEL, C. ; VETTER, A. ; HARTMANN, H.: Landwirtschaftlich produzierte Lignocellulosepflanzen. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 88–108
- [22] THRÄN, D.: Halmgutartige Biomasse. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 148–157
- [23] BAUDOCU ÖSTERREICH: *Alternative Energiesysteme*. <http://www.bau-docu.at/>, 14.04.2011
- [24] SPERR, R.: *Energie Pflanzen*. <http://www.energiepflanzen.at/>, 14.04.2011

- [25] HARTMANN, H. ; KALTSCHMITT, M.: Bereitstellungsketten für Halmgutbrennstoffe. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 199–211
- [26] HARTMANN, H.: *Analyse und Bewertung der Systeme zur Hochdruckverdichtung von Halmgut*. Reihe "Gelbes Heft"60, Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. München, 1996
- [27] HARTMANN, H. ; WITT, J.: Pressen. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 264–275
- [28] OBERNBERGER, I. ; THEK, G.: *Herstellung und energetische Nutzung von Pellets - Produktionsprozess, Eigenschaften, Feuerungstechnik, Ökologie und Wirtschaftlichkeit*. Bd. 5. 1. Auflage. Institut für Prozesstechnik TU-Graz, 2009
- [29] ESTEBAN, L. ; MEDIAVILLA, I. ; FERNANDEZ, M. ; CARRASCO, J. ; SWEDISH BIOENERGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Influence of the size reduction of pine logging residues on the pelleting process and on the physical properties of pellets obtained*. Proceedings of the 2nd World Conference on Pellets. Stockholm, Mai/Juni 2006, S. 19-23
- [30] INTERAID GMBH: *Heizpellets24 - günstig heizen modern & ökologisch*. <http://www.heizpellets24.at/>, 14.04.2011
- [31] KOCK, O.: *Potentiale regenerativer Festbrennstoffe und die Notwendigkeit der Charakterisierung ihres Brennverhaltens*. Chemie Ingenieur Technik 74, 2002, S. 1380-1388
- [32] SCHOLZ, R. ; BECKMANN, M. ; SCHULENBURG, F. ; BAHADIR, M., COLLINS, H.-J. UND HOCK, B. (Hrsg.): *Abfallbehandlung in thermischen Verfahren - Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte*. 1. Auflage. B.G. Teubner Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2001
- [33] HOFBAUER, H. ; KALTSCHMITT, M. ; NUSSBAUMER, T.: Thermo-chemische Umwandlungsprozesse. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 375–407
- [34] RÜDIGER, H.: *Pyrolyse von festen biogenen und fossilen Brennstoffen zur Erzeugung eines Zusatzbrennstoffes für Feuerungsanlagen*. Shaker Verlag, Aachen, 1997
- [35] ACT - AUSTRIAN CLEAN TECHNOLOGY: *Vergasung fester Biomasse*. <http://www.act-center.at/>, 20.05.2011
- [36] EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH: *Holzkunde II - Holzchemie*. Skriptum, 2001
- [37] MEIER, D.: Pyrolyse - Bereitstellung flüssiger Sekundärenergieträger. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 671–690

- [38] HOFBAUER, H.: Pyrolyse - Torrefizierung. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 703–709
- [39] HOFBAUER, H. ; VOGEL, A. ; KALTSCHMITT, M.: Gasreinigungstechnik. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 628–640
- [40] RATH, J.: *Untersuchung des Crackens von Pyrolyseteer aus Holz in der Gasphase*, Technische Universität Graz, Diss., 2002
- [41] DI BLASI, C. ; LANZETTA, M.: *Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 44. Napoli, Italien, 1998, S. 181-192
- [42] STENSENG, M. ; JENSEN, A. ; DAM-JOHANSEN, K.: *Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59. Dänemark, 2001, S. 765-780
- [43] DI BLASI, C. ; BRANCA, C. ; D'ERRICO, G.: *Degradation characteristics of straw and washed straw*. Thermochemica Acta 364. Napoli, Italien, 2000, S. 133-142
- [44] STEENARI, B.-M. ; LINDQVIST, O.: *High-Temperature Reactions of Straw Ash and the Anti-Sintering Additives Kaolin and Dolomite*. Biomass and Bioenergy 14, 1998, S. 67-76
- [45] HARTMANN, H. ; BÖHM, T. ; MAIER, L. ; BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR LANDESENTWICKLUNG UND UMWELTFRAGEN (STMLU) (Hrsg.): *Naturbelassene biogene Festbrennstoffe - umweltrelevante Eigenschaften und Einflussmöglichkeiten*. Abschlussbericht. Bayern, 2000
- [46] OTTMANN, M.: *Verbrennung biogener Brennstoffe in stationären Wirbelschichtfeuerungen*, Technischen Universität München, Diss., 2006
- [47] TELLE, R.: *Keramik*. 7. Auflage. Springer Verlag, 2007
- [48] KIESWALTER, S. ; SÄCHSISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (Hrsg.): *Pelletieren von Weizenstroh mit unterschiedlichen Bindemitteln und Zuschlagstoffen*. Facharbeitskreis Biomasse, Tagesunterlagen. Leipzig, 2002
- [49] KIESWALTER, S. ; RÖHRICHT, C.: *Pelletproduktion aus halmgutartiger Biomasse*. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2004
- [50] HOLLAU, B. ; KEPPLINGER, W.: *Thermische Abfallbehandlung*. Vorlesungskript. Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes. Montanuniversität Leoben, 2006
- [51] RENTZ, O. ; SCHULTMANN, F. ; SPENGLER, T. ; SIEVERDINGBECK, A. ; ENGELS, B.: *Prozessintegrierte Umweltschutzmaßnahmen in der Eisen- und Stahlindustrie*. Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP), Universität Karlsruhe, 1999
- [52] KEPPLINGER, W.: *Mechanische Verfahrenstechnik*. Vorlesungskript. Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes. Montanuniversität Leoben, 2007

- [53] DMH - DEUTSCHE MELASSE HANDELSGESELLSCHAFT MBH: *Rohr- und Rübenmelasse*. <http://www.deutsche-melasse.de/>, 15.04.2011
- [54] HOLLEMAN; WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Bd. 101. Auflage. 1995
- [55] HARTMANN, H. ; NUSSBAUMER, T. ; HOFBAUER, H. ; GOOD, J.: Automatisch beschickte Feuerungen. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer Verlag, 2009, S. 492–533
- [56] OBERNBERGER, I. ; VDI VERLAG GMBH (Hrsg.): *Thermische Nutzung fester biogener Brennstoffe*. Regenerative Energien in Ungarn und in Deutschland. Düsseldorf, 2000, S. 59-101
- [57] AUSTRIAN CLEAN TECHNOLOGY - ÖSTERREICHISCHE UMWELTECHNOLOGIE: *Verbrennung von Biomasse*. <http://www.act-center.at/>, 14.04.2011
- [58] RAUPENSTRAUCH, H.: *Feuerungstechnik*. Vorlesungskript. Technische Universität Graz, 2007
- [59] ÖSTERREICHISCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): *ÖNORM CEN/TS 14775: Feste Biobrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Aschegehaltes*. Wien, 2009
- [60] ÖSTERREICHISCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): *ÖNORM CEN/TS 14774-1 bis 3: Feste Biobrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes - Verfahren der Ofentrocknung*. Wien, 2009
- [61] ÖSTERREICHISCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): *ÖNORM CEN/TS 15148 - Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Substanzen*. Wien, 2009
- [62] DEUTSCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): *DIN 51724-1: Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Schwefelgehaltes - Teil 1: Gesamtschwefel*. Berlin, 1999
- [63] DEUTSCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): *DIN 51727: Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Chlorgehaltes*. Berlin, 2001
- [64] QUALITÄTS- UND UMWELTMANAGEMENT ARP/ECV (Hrsg.): *Q146 - Maßanalytische Bestimmung von Schwefel und Chlor*. 1999
- [65] ÖSTERREICHISCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): *ÖNORM CEN/TS 14918: Feste Biobrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Heizwertes*. Wien, 2010
- [66] ÖSTERREICHISCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): *ÖNORM CEN/TS 15370-1: Feste Biobrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche - Teil 1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen*. Wien, 2006
- [67] RAUPENSTRAUCH, H. ; MAURER, C.: *Untersuchung des Heizwertes der Flüchtigen und des Feststoffes in den einzelnen Pyrolysestadien großer Holzpartikel*. VDI/GVC - Fachausschusssitzung Hochtemperaturtechnik und Energieverfahrenstechnik. Köln, 2004
- [68] MAURER, C.: *Development of a Differential Scanning Calorimeter - Experimental Investigations of Wood and Plastics*, Technische Universität Graz, Diss., 2006

-
- [69] POPPENWIMMER, M.: *Reaktionswärmestrom von Flüchtigen und Teer in Abhängigkeit der Zeit bei der Pyrolyse von festen Brennstoffen*, Technischen Universität Graz, Diplomarbeit, 2007
- [70] PERL, M.: *Pyrolyseverhalten von Weizenstrohpellets*, Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, 2009
- [71] TAR PROTOCOL: *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases*. Version 3.3. Energy project ERK6-CT1999-2002, 2002
- [72] SPLIETHOFF, H. ; SIEGEL, V. ; HEIN, K.R.G.: *Erforderliche Eigenschaften holz- und halmgutar-tiger Biomasse bei einer Zufeuerung in existierenden Kraftwerksanlagen*. Tagung "Biomasse als Festbrennstoff - Anforderungen, Einflussmöglichkeiten, Normungen". Schriftreihe "Nachwachsende Rohstoffe". Bd. 6. Landwirtschaftsverlag. Münster, 1996, S. 155-175
- [73] ART. 15A B-VG: *Vereinbarung gemäß Art. 15a B-VG über das Inverkehrbringen und die Überprüfung von Feuerungsanlagen*. Überarbeiteter Entwurf, Stand: 01.02.2007
- [74] KARNER, P.: *Entwicklung einer Feuerungsanlage für Pellets eines alternativen Energieträgers*, Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, 2009
- [75] VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE: *Schlackenatlas*. Verlag Stahleisen, 1981
- [76] LEVIN, E. M. ; McMURDIE, H. F. ; P., Hall F.: *Phase Diagrams For Ceramists*. The American Ceramic Society, Inc., 1956
- [77] MANDL, C.: *Heizwertuntersuchungen der Flüchtigen und des Feststoffes großer Holzwürfel in verschiedenen Pyrolysestadien*, Technische Universität Graz, Diplomarbeit, 2005
- [78] HAMMER, A. ; POPPENWIMMER, M. ; RAUPENSTRAUCH, H. ; VDI (Hrsg.): *Verbrennung von landwirtschaftlichen Reststoffen in Haushaltsfeuerungen*. 29. Deutscher Flammentag. VDI-Bericht Nr. 2056. Bochum, 2009, S. 487-490

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Preisentwicklung von Holzpellets im Norden und Süden Deutschlands sowie in Österreich [1] | 4 |
| 1.2 | Erneuerbare Energieträger und Bioenergie in Österreich 2009 (nach [3]) | 5 |
| 1.3 | Ziele und Potenziale für Energie aus Biomasse bis 2020 [2] | 6 |
| 2.1 | Anteil der stillgelegten Fläche [%] an der gesamten landwirtschaftlichen Nutzfläche Österreichs [6] | 10 |
| 2.2 | Entwicklung der Stilllegungs- und Energiepflanzenflächen in Österreich, Stand: Oktober 2009 [7] | 11 |
| 2.3 | Technische Potenziale von Rückständen und Nebenprodukten aus der Landwirtschaft [5] | 12 |
| 2.4 | Chlorgehalt von Biomasse - Brennstoffen (nach [11, 12, 13, 14, 15] aus [16]) | 15 |
| 2.5 | Stickstoffgehalt von Biomasse - Brennstoffen (nach [11, 12, 13, 14, 15] aus [16]) | 15 |
| 2.6 | Vereinfachte Darstellung der Ernteprozessketten für die Bereitstellung von Halmgut (nach [26] aus [25]) | 19 |
| 2.7 | Prozesskette und Arbeitsschritte bei der Pelletierung (nach [27]) | 20 |
| 2.8 | Kollergangpresse mit Ringmatrize [27] | 21 |
| 2.9 | Thermische Zersetzung eines Brennstoffpartikels (nach [31]) | 22 |
| 2.10 | Thermischer Abbau von trockenem Buchenholz [33] | 24 |
| 2.11 | Verbrennung des Pyrolysekoks [33] | 25 |
| 2.12 | Produkte bei der Pyrolyse von Mandelschalen im Flugstromverfahren in Abhängigkeit der Temperatur [34] | 27 |
| 2.13 | Teeranteil an den flüchtigen Bestandteilen von Fichtenholz [40] | 28 |
| 2.14 | Vergleich der Gasausbeute bei der Pyrolyse von Stroh und gewaschenem Stroh [43] | 29 |
| 2.15 | Pyrolysegase von Stroh in Abhängigkeit der Temperatur [34] | 30 |
| 2.16 | Durchschnittliche Aschezusammensetzung von Weizenstroh, Fichtenholz und Kohle angegeben in Oxiden [46] | 31 |
| 2.17 | Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems AB [47] | 33 |
| 2.18 | Darstellung der Zigarrenabbrandfeuerung zur thermischen Nutzung von Stroh [55] | 37 |
| 2.19 | Schematische Darstellung einer Schrägvorschubrostfeuerung mit dreifach geteiltem Rostbereich und Primärluftzufuhr [56] | 39 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.20 | Schematische Darstellung eines Wanderrostes [16] | 40 |
| 2.21 | Zirkulierende Wirbelschicht [55] | 41 |
| 3.1 | Leitz Erhitzungsmikroskop | 46 |
| 3.2 | Formen des Probenkörpers während des Schmelzens der Asche [66] | 47 |
| 3.3 | Bild der TGA - DSC Anlage | 47 |
| 3.4 | Fließbild der TGA-DSC Anlage [67] | 48 |
| 3.5 | Schematische Darstellung der Teerfalle | 49 |
| 4.1 | Einfluss von Zusatzstoff Kalkmehl auf den Heizwert | 56 |
| 4.2 | Einfluss von Hochofenschlacke und Melasse auf den Heizwert | 56 |
| 4.3 | Abnahme der Fläche und Höhe während der Analyse des Schmelzverhaltens von Weizenstrohasche | 59 |
| 4.4 | Vergleich der Flächenabnahme von Weizenstrohasche hergestellt bei 550°C und 815°C | 60 |
| 4.5 | Vergleich der Flächenabnahme der Asche von Weizenstrohpellets, des chilenischen Weizenstrohs und der Weizenschalen | 61 |
| 4.6 | Flächen- und Höhenabnahme des Aschekörpers während des Schmelzversuches von Miscanthus | 62 |
| 4.7 | Zugabe von Kalkmehl zur Erhöhung der Erweichungstemperatur von Weizenstrohasche | 63 |
| 4.8 | Einfluss von Hochofenschlacke und Melasse auf die Erweichungstemperatur | 64 |
| 4.9 | Erhöhung der Schrumpfungstemperatur durch Hochofenschlacke | 65 |
| 4.10 | Phasendiagramm CaO-MgO [47] | 66 |
| 4.11 | Phasendiagramm SiO ₂ -K ₂ O [75] | 66 |
| 4.12 | Phasendiagramm CaO-K ₂ O-SiO ₂ [75] | 67 |
| 4.13 | Phasendiagramm K ₂ O-MgO-SiO ₂ [76] | 68 |
| 4.14 | Phasendiagramm CaO-K ₂ O-SiO ₂ - Theoretische Erhöhung der Schmelztemperatur mit Hochofenschlacke [75] | 69 |
| 4.15 | Signalübertragungsverhalten des Strömungskalorimeters | 72 |
| 4.16 | Eingebrachter und reduzierter Reaktionswärmestrom zur Bestimmung der Nicht-linearitätskorrektur | 74 |
| 4.17 | Signalübertragungsverhalten des Sauerstoffanalysators | 75 |
| 4.18 | Relative Massenverluste der Hammermühle Weizenstrohpellets, Länge 23 mm, T _{Ofen} = 800°C | 77 |
| 4.19 | Reaktionswärmeströme der Hammermühle Weizenstrohpellets, Länge 23 mm, T _{Ofen} = 800°C | 78 |
| 4.20 | Heizwerte der Flüchtigen der Hammermühle Weizenstrohpellets, Länge 23 mm, T _{Ofen} = 800°C | 79 |
| 4.21 | Vergleich des Heizwerts der Flüchtigen der Hammermühlepellets und Holzpellets, Länge 22-23 mm, T _{Ofen} = 800°C | 80 |

| | |
|--|-----|
| 4.22 Vergleich des Reaktionswärmestroms der Hammermühlepellets und Holzpellets, Länge 22-23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$ | 81 |
| 4.23 Vergleich von Hammermühle- und Schneidemühlepellets, Länge 23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$ | 82 |
| 4.24 Einfluss des Teers auf den Reaktionswärmestrom und Heizwert der Flüchtigen der Hammermühle- und Schneidemühlepellets, Länge 23 mm, $T_{Ofen} = 800^{\circ}\text{C}$ | 83 |
| 4.25 Auswirkung der Pyrolysetemperatur auf die Massenabnahme und den Reaktionswärmestrom der Flüchtigen | 84 |
| 4.26 Reaktionswärmestrom des Teers bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen | 85 |
| 4.27 Auswirkung der Pyrolysetemperatur auf den Heizwert der Flüchtigen | 86 |
| 4.28 Entgasungsverhalten von Miscanthuspellets | 87 |
| 4.29 Vergleich des Reaktionswärmestroms und des Heizwerts der Flüchtigen von Weizenstroh- und Miscanthuspellets | 88 |
| 4.30 Relativer Massenverlust und Reaktionswärmestrom der selbst hergestellten Weizenstrohpellets im Vergleich zu Hammermühlepellets | 89 |
| 4.31 Einfluss des Teers auf den Reaktionswärmestrom und Sauerstoffbedarf der selbst hergestellten Weizenstrohpellets | 90 |
| 4.32 Vergleich Weizenstroh Hammermühle mit Weizenstroh und Weizenschalen aus Chile | 91 |
| 4.33 Reaktionswärmestrom der Weizenschalen aus Chile | 92 |
| 4.34 Auswirkung der Zusatzstoffe auf den relativen Massenverlust | 93 |
| 4.35 Auswirkung der Zusatzstoffe auf den Reaktionswärmestrom | 95 |
| 4.36 Auswirkung der Zusatzstoffe auf den Heizwert der Flüchtigen | 96 |
| 4.37 Heizwert der Flüchtigen und Reaktionswärmestrom von Teer von Weizenstroh mit Zusatzstoffen | 97 |
| 4.38 Relativer Massenverlust und Pyrolysekoksanteil von Weizenstroh- und Miscanthuspellets | 98 |
| 4.39 Relativer Massenverlust und Pyrolysekoksanteil von Hammermühle Weizenstrohpellets, Weizenstroh und Weizenschalen aus Chile | 100 |
| 4.40 Relativer Massenverlust bei der Verbrennung von Weizenstrohpellets bei unterschiedlichen Temperaturen | 101 |
| 4.41 Vergleich des relativen Massenverlusts von Weizenstroh-, Holzpellets und Weizenstrohkoks bei 900°C | 102 |
| B.1 Hammermühle Weizenstroh +20% Melasse, 2 Stück, $l_{proStück} = 15\text{ mm}$, $d = 6\text{ mm}$, $m_{ges} = 1,06 - 1,12\text{ g}$ | 118 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|--|-----|
| 2.1 | Technisches Biomassepotenzial von Energiepflanzen im Vergleich zu Holz nach Regionen unterteilt [5] | 9 |
| 2.2 | Technische Biomassepotenziale der Mitgliedsländer EU - 15 2000/2001 | 13 |
| 2.3 | Korn- und Stroherträge von Weizen bezogen auf die Trockenmasse (TM) [21] | 17 |
| 2.4 | Gehalt an mineralischen Inhaltsstoffen von Stroh und Korn [21] | 17 |
| 2.5 | Schmelzverhalten unterschiedlicher Biomasseaschen | 32 |
| 2.6 | Chemische Zusammensetzung von Hochofenschlacke | 34 |
| 2.7 | Anorganische Gehalte von Melasse aus Zuckerrüben und Zuckerrohr [53] | 35 |
| 2.8 | Geeignete Fördereinrichtungen und Feuerungstechnologien für Biomassebrennstoffe [16] | 36 |
| 4.1 | Ergebnisse der Kurzanalyse für verschiedene Brennstoffe | 50 |
| 4.2 | Einfluss der Zusatzstoffe auf den Aschegehalt | 51 |
| 4.3 | Ergebnisse der Elementaranalyse | 53 |
| 4.4 | Ergebnisse der Elementaranalyse der Weizenstrohasche | 54 |
| 4.5 | Ergebnisse der Brennwert- und Heizwertbestimmungen | 55 |
| 4.6 | Ergebnisse des Ascheschmelzverhaltens der Erhitzungsmikroskopversuche | 58 |
| 4.7 | Ergebnisse der Fact Sage Berechnung der Weizenstrohasche | 70 |
| 4.8 | Auswirkungen der Zusatzstoffe auf den Pyrolysekoks | 94 |
| 4.9 | Auswirkungen der Zusatzstoffe auf den Energieinhalt der Flüchtigen | 95 |
| 4.10 | Anteil und Zusammensetzung des Pyrolysekoks von Weizenstroh- und Miscanthus-pellets | 99 |
| 4.11 | Anteil und Zusammensetzung des Pyrolysekoks von Weizenstrophpellets, Weizenstroh und Weizenschalen aus Chile | 100 |
| B.1 | Grundeinstellungen der Temperaturen und Durchflüsse für die Kalibrierung | 114 |
| B.2 | Eingebrachte Energie durch Propan bei der Kalibrierung | 114 |
| B.3 | Hammermühle Weizenstrophpellets, l= 23 mm, d= 6 mm, m= 0,75 - 0,79 g | 115 |
| B.4 | Hammermühle Weizenstrophpellets, 2 Stück, $l_{proStück}$ = 15 mm, d= 6 mm, m_{ges} = 1,00 - 1,03 g | 115 |
| B.5 | Holzpellets, l= 22 mm, d= 6 mm, m= 0,73 - 0,77 g | 116 |
| B.6 | Schneidemühle Weizenstrophpellets, l= 23 mm, d= 6 mm, m= 0,73 - 0,77 g | 116 |
| B.7 | Miscanthuspellets, 2 Stück, $l_{proStück}$ = 15 mm, d= 6 mm, m_{ges} = 0,99 - 1,02 g | 116 |

| | |
|--|-----|
| B.8 Weizenstrohpellets selbst pelletiert, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 0,93 - 0,99$ g | 117 |
| B.9 Weizenstroh Chile, lose, $m = 0,91 - 1,00$ g | 117 |
| B.10 Weizenschalen Chile, lose, $m = 0,98 - 1,02$ g | 117 |
| B.11 Hammermühle Weizenstroh +3 % HOS, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 1,01 - 1,02$ g | 117 |
| B.12 Hammermühle Weizenstroh +6 % HOS, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 1,04 - 1,05$ g | 118 |
| B.13 Hammermühle Weizenstroh +10 % Melasse, 2 Stück, $l_{proStück} = 15$ mm, $d = 6$ mm, $m_{ges} = 0,99 - 1,02$ g | 118 |

Erratum