

## Diplomarbeit

# Pyrolyseverhalten von Weizenstrohpellets

erstellt für den

**Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik**

**Vorgelegt von:**

BSc. Markus Perl  
m0035041

**Betreuer:**

Univ.-Prof. DI Dr. techn. Harald Raupenstrauch  
DI Martina Poppenwimmer

Leoben, 05.11.2009

## **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.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Markus Perl

Leoben, 05.11.2009

## **DANKSAGUNG**

Ich bedanke mich bei meinen Eltern für die lange und gute Unterstützung in jeder Hinsicht. Auch meiner Freundin Stefanie, die mich in den letzten schweren Jahren meines Studiums unterstützt und mir unsere kleine Lea geschenkt hat, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Weiters gilt mein Dank dem Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, insbesondere Herrn Professor Harald Raupenstrauch und meiner Betreuerin Dipl. Ing. Martina Poppenwimmer, die mich bei der Diplomarbeit so gut unterstützt und beraten haben.

# Kurzfassung

## Pyrolyseverhalten von Weizenstrophpellets

Aufgrund der steigenden Rohölpreise und den ständig neuen Anforderungen im Bereich des Umweltschutzes ist es sinnvoll, alternative Energieträger zu suchen. Mögliche Brennstoffe sind Reststoffe aus der Landwirtschaft, diese müssen hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile bewertet und negative Eigenschaften mithilfe verschiedener Maßnahmen verbessert werden.

Weizenstroh wäre einer dieser möglichen Energieträger. Denn es hat einen relativ hohen Heizwert, ist kostengünstig und nachwachsend. Nachteilig wirken sich allerdings der hohe Aschegehalt und der sehr niedrige Ascheschmelzpunkt aus. Die Aschegehaltsproblematik kann nur verfahrenstechnisch mit einem geeigneten Ascheaustrag gelöst werden. Dem tiefen Ascheschmelzpunkt kann bis zu einem bestimmten Grad durch Kombination mit verschiedenen Zuschlagsstoffen entgegengewirkt werden. Diese Zusatzstoffe sollten kostengünstig, ökologisch unbedenklich und mit Weizenstroh einfach vermischbar sein.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit dem Pyrolyseverhalten von Weizenstrophpellets mit und ohne Zuschlagsstoffe. Da die Pyrolyse ein Teilschritt der Verbrennung ist, sind diese Erkenntnisse für einen möglichen Einsatz in Feuerungsanlagen wichtig.

Es wurden Weizenstrophpellets mit den Zusatzstoffen Hochofenschlacke und Melasse hergestellt und hinsichtlich ihres Pyrolyseverhaltens analysiert. Die Untersuchungen wurden mit einer Thermogravimetrischen Anlage und einem anschließenden Strömungskalorimeter durchgeführt. Während der Versuche wurden mit einem PC die Masseverluste und die Temperaturerhöhungen für die Ermittlung der Reaktionswärmeströme aufgezeichnet. Mithilfe eines MATLAB – Auswertungsprogramms konnten anhand dieser Daten die Masseverlust-, Reaktionswärmestrom- und Heizwertverläufe erstellt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Verläufe waren Aussagen über die verschiedenen Pyrolyseverhalten aller Proben möglich.

Weiters war es notwendig, die Brennwerte sämtlicher Proben zu bestimmen, um die Energiebilanz der TGA – DSC – Anlage zu schließen. Die Brennwertbestimmung erfolgte mit einem Bombenkalorimeter. Ebenso wurden noch alle Wasser- und Aschegehalte ermittelt.

Die Kombinationen der reinen Weizenstrophpellets mit den Zusatzstoffen ändert deren Pyrolyseverhalten. Die Zugabe von Hochofenschlacke führt zu einer Verringerung der gesamten freiwerdenden Energiemenge. Das Heizwertmaximum des spezifischen Heizwertverlaufs wird jedoch erhöht. Dies deutet auf ein vermehrtes Teercracken hin. Eine negative Komponente ist der steigende Aschegehalt durch die Zugabe der inerten HOS.

Beim Einsatz der Melasse erhöht sich ebenso das Heizwertmaximum. Die gesamte freiwerdende Energiemenge ist ähnlich jener der reinen Weizenstrophpellets. Problematisch hierbei ist die Herstellung dieser Pellets, da die Melasse sehr klebrig ist.

## **Abstract**

### **Pyrolysis characteristics of wheat straw pellets**

Because of the raising prices of crude oil and the environmentalism it is important to determine alternative energy source. Possible fuels are residual materials of the agriculture and these must be appraised regarding their pros and cons. The negative properties should be improved with different arrangements.

Wheat straw would be such an energy source. It has a relative high value is cheap and renewable. Adverse are the high ash content and the very low ash fusing point. The ash content problem can only procedural with an ash discharge is solved. The low ash fusing point can be countered with different additives. These additives should be cheap, ecological harmless and with wheat straw easy to mix.

The following work engaged with the pyrolysis characteristics of wheat straw pellets with and without additives. Because pyrolysis is a sub – step of the combustion these technical expertise are important for a possible application in firing plant.

Wheat straw pellets with blast furnace slag and molasses have been made and regarding their pyrolysis characteristics analyzed. The studies have been done with a thermo gravimetric analysis – construction and then a DSC. In the meanwhile a personal computer mapped the mass losses and the rise of temperature to get the reaction heat flow. With these data and a MATLAB – program it was possible to create the mass loss-, heat flow- and the value curves. Because of the differences between the courses I could give information about the pyrolysis characteristics of every assay.

To close the energy balance it was important to determine the useful heats, the ash content and the moisture of each example. I got the useful heat with the aid of a bomb calorimeter. Also the ash content and the moisture have been established.

The combination of the pure wheat straw pellets with the additives change their pyrolysis characteristics. The blast furnace slag results in a reduction of the overall nascent energy quantity. The heat value maximum of the specific heat value curve though becomes higher. This indicates an increased tar cracking. A negative point is the rising ash content through the addition of the inert blast furnace slag.

When using the molasses the heat value maximum is also rising. The overall nascent energy quantity is similar to yonder of the pure wheat straw pellets. Problematical in this connection is the production of these pellets because the molasses is very clammy.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
1.1 Problemstellung .....	4
1.2 Zielsetzung .....	5
<b>2 GRUNDLAGEN DER THERMISCHEN VERWERTUNG .....</b>	<b>7</b>
2.1 Begriffsdefinitionen laut Norm .....	7
2.2 Die thermische Verwertung.....	8
2.2.1 Pyrolyse.....	9
2.2.2 Vergasung .....	11
2.2.3 Verbrennung .....	12
2.3 Eigenschaften des Brennstoffes Biomasse.....	13
2.3.1 Relevante Stoffdaten fester Biomasse .....	13
2.3.2 Ascheschmelzverhalten .....	14
<b>3 VERSUCHSAUFBAU .....</b>	<b>19</b>
3.1 Funktionsweise der Versuchsanlage .....	20
3.2 Thermogravimetrische Apparatur (TGA).....	21
3.2.1 Muffelofen.....	21
3.2.2 Schleuse.....	22
3.2.3 Waage .....	22
3.2.4 Gasversorgung .....	22
3.2.5 Gasvorheizung.....	23
3.2.6 Begleitheizung .....	23
3.2.7 Kühlfalle.....	24
3.3 Mobiles Strömungskalorimeter (DSC).....	25
3.4 Analytische Messgeräte .....	25
3.4.1 Sauerstoffanalysator .....	25
3.4.2 CO / CO <sub>2</sub> Analysator .....	26
3.4.3 Flammenionisationsdetektor FID.....	27

3.5	Bombenkalorimeter.....	29
<b>4</b>	<b>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....</b>	<b>31</b>
4.1	Probenvorbereitung .....	31
4.2	Anlagenkalibrierung .....	32
4.2.1	Energiebilanz des Strömungskalorimeters .....	34
4.2.2	Signalübertragungsverhalten .....	35
4.3	Versuchsdaten .....	41
4.4	MATLAB Auswertungsprogramm.....	43
4.5	Korrektur des Massenfits .....	43
4.6	Bestimmung des Wassergehalts ( $\omega$ ) .....	45
4.7	Aschegehaltsbestimmung.....	45
4.8	Brennwertbestimmung mit Bombenkalorimeter .....	47
<b>5</b>	<b>VERSUCHSERGEBNISSE.....</b>	<b>49</b>
5.1	Feuchte ( $\omega$ ).....	49
5.2	Heizwerte .....	51
5.3	Aschegehalte .....	52
5.4	Ergebnisse der Versuche mit der TGA – DSC Anlage.....	52
5.4.1	Händisch gepresste Weizenstrohpellets .....	53
5.4.2	Händisch gepresste Weizenstrohpellets + 3 % Hochofenschlacke .....	57
5.4.3	Händisch gepresste Weizenstrohpellets + 6 % Hochofenschlacke .....	60
5.4.4	Händisch gepresste Weizenstrohpellets + 10 % Melasse .....	62
5.4.5	Händisch gepresste Weizenstrohpellets + 20 % Melasse .....	68
5.5	Vergleich der Versuchsergebnisse .....	71
5.5.1	Vergleich händisch gepresster Weizenstrohpellets ohne Zusatzstoff, mit 3 %, HOS 6 %, HOS, 10 % Melasse und 20 % Melasse.....	71
<b>6</b>	<b>INTERPRETATION UND AUSBLICK.....</b>	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>78</b>
7.1	Literatur.....	78
7.2	Abkürzungsverzeichnis .....	81
7.3	Tabelle .....	83
7.4	Abbildungen.....	83

---

**ANHANG A** ..... **I**

**ANHANG B** ..... **V**

**ANHANG C** ..... **VI**

# 1 Einleitung

Fossile nicht erneuerbare Brennstoffe wie Kohle, Erdöl und Gas werden immer weniger und teurer. Es wird daher für unsere Gesellschaft immer wichtiger, auch die Reststoffe aus der Landwirtschaft sinnvoll zur Energiegewinnung zu nutzen. Hauptargumente für eine thermische Verwertung von Biomasse, sind ihr relativ hoher Heizwert und die lokale Bereitstellung. Weiters würde die Abhängigkeit gegenüber den Staaten, die uns mit Rohöl und Ergas versorgen, sinken. Kommen alternative Brennstoffe zum Einsatz, können fossile nicht erneuerbare Brennstoffe, eingespart werden.

Weiters gilt die Biomasseverbrennung als quasi CO<sub>2</sub> neutral und hilft somit dem Treibhauseffekt entgegenzuwirken.

Die Deponieverordnung von 2004 ist ein zusätzlicher Grund Biomasse zu verwerten. Diese besagt, dass keine Stoffe mit einem organischen Kohlenstoffanteil (TOC) über 5 Massen% und einem Brennwert höher als 6600 kJ/kg deponiert werden dürfen [1].

Beim Einsatz der Biomasse in Feuerungsanlagen gibt es aber nicht nur Vorteile. Probleme kann es hinsichtlich des Schadstoffausstoßes, des Ascheaustrages, des niedrigen Ascheschmelzpunktes und des hohen Wassergehaltes zum Anlieferungszeitpunkt geben. Daher sollte genau untersucht werden, wie die vorhandenen Nachteile minimiert werden können.

Ein möglicher alternativer Biomassebrennstoff sind Weizenstrohpellets, allerdings sind dabei der niedrige Ascheschmelzpunkt und der hohe Aschegehalt von diesen problematisch. Durch die Beigabe von Zusatzstoffen kann versucht werden, den Ascheschmelzpunkt anzuheben.

Die nachfolgende Arbeit setzt sich damit auseinander, wie sich mögliche Kombinationen mit zwei unterschiedlichen Zuschlagsstoffen auf das Pyrolyseverhalten auswirken. Die Pyrolyse ist ein Teilschritt der Verbrennung und eine Veränderung ihres Verhaltens kann sich enorm auf die erforderliche Technik und die benötigten Aggregate einer Feuerungsanlage auswirken.

## 1.1 Problemstellung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, stellt der niedrige Ascheschmelzpunkt ein Hauptproblem bei der thermischen Nutzung von Biomasse dar. Schon bei einer Betriebstemperatur von 800 – 900°C kann die Asche von Halmgütern schmelzen. Das hätte Verklebungen des Rostes zur Folge. Weiters führt es zur Agglomeration, die das Austragen der Asche aus dem Brennraum erschwert.

Durch Zugabe von unterschiedlichen Zusatzstoffen, welche die Ascheschmelztemperatur erhöhen, soll versucht werden, diese Problematik zu lösen.

Dafür werden das Pyrolyseverhalten von reinen Weizenstrohpellets und solchen in Kombination mit Zusatzstoffen untersucht. Da die gewünschten Pellets maschinell noch nicht produziert werden, wurden sie händisch hergestellt. Bei der händischen Pressung ist der Druck allerdings niedriger als bei der maschinellen. Die Pellets sind daher nicht so kompakt, weniger homogen und die Poren auf der Pellets Oberfläche weniger geschlossen. Das Pyrolyseverhalten von händisch und maschinell gepressten Weizenstrohpellets ist aufgrund dessen unterschiedlich. Als Zusatzstoffe kamen Hochofenschlacke und Melasse zum Einsatz.

Die Weizenstrohproben werden bei 800 °C in einer Thermogravimetrischen Apparatur (TGA) pyrolysiert und im Anschluss in einem Strömungskalorimeter (DSC) verbrannt. Dabei sollen die Heizwertverläufe, die Wärmeströme und der Sauerstoffbedarf in Abhängigkeit der Zeit ermittelt werden. Die Auswertung der Daten erfolgt mithilfe des Programms MATLAB.

## 1.2 Zielsetzung

Mit dieser Arbeit sollen einerseits Aufschlüsse über das Pyrolyseverhalten der händisch gepressten reinen Weizenstrohpellets und andererseits jener mit Zusatzstoffen bei 800 °C gegeben werden. Die Pellets werden dafür in eine TGA – DSC – Anlage eingebracht. Während dessen zeichnet ein Computer den Masseverlust und die Temperaturerhöhungen im Strömungskalorimeter auf. Aufgrund dieser Daten können der Reaktionswärmestrom und der Heizwert in Abhängigkeit der Zeit ermittelt werden. Aus diesen Verläufen lassen sich unterschiedliche Pyrolyseverhalten ablesen.

Um einen korrekten Reaktionswärmestrom zu erhalten, müssen die flüchtigen Bestandteile im Strömungskalorimeter vollständig verbrannt werden. Dazu ist ein zumindest leicht überstöchiometrischer Sauerstoffanteil notwendig.

Zusätzlich kann durch den bekannten eintretenden Sauerstoff durch die Verbrennungsluft und jenem im Abgas, der gemessen wird, der stöchiometrische Sauerstoffbedarf errechnet werden.

Weiters werden die Veränderungen der Brennwerte, des Wasser- und des Aschegehaltes von Weizenstroh in Kombination mit 3 % und 6 % Hochofenschlacke sowie 10 % und 20 % Melasse bestimmt und diskutiert.

Um die Energiebilanz der TGA – DSC – Anlage schließen zu können, kommt das Bombenkalorimeter zum Einsatz. Der Brennwert des Brennstoffes und des in der Versuchsanlage entstandenen Pyrolysekoks werden so bestimmt. Mithilfe der Feuchte und des Wasserstoffgehalts der einzelnen Proben wird der Heizwert aus dem gemessenen Brennwert errechnet.

## 2 Grundlagen der thermischen Verwertung

Biomasse kann grundsätzlich stofflich und thermisch verwertet werden. Verfahren zur thermischen Verwertung sind die Verbrennung, die Pyrolyse und die Vergasung.

Am Beginn dieses Kapitels sind einige Begriffe definiert. Es ist wichtig, diese zu kennen und ihre genauen, unterschiedlichen Bedeutungen zu verstehen.

### 2.1 Begriffsdefinitionen laut Norm

Pyrolyse: Dabei handelt es sich um eine thermische Spaltung von organischen Verbindungen unter Sauerstoffabschluss (anaerobe Bedingungen) [2].

Verbrennung: Sie ist eine unter Licht- und Wärmeentwicklung schnell ablaufende Reaktion eines Stoffes mit Sauerstoff oder einem anderen Oxidationsmittel [4].

Biomasse: Das sind sämtliche Stoffe organischer Herkunft. Dazu zählen Pflanzen, Tiere, tierische Exkremente, Stroh, Zellstoff und Pflanzenöl [7].

Ascheschmelzverhalten: „Verhalten der anorganischen Bestandteile eines Brennstoffs in der Feuerung“ [5].

Asche: „Der Rückstand, der nach der vollständigen Verbrennung des Brennstoffes mit Luft unter den in der Norm festgelegten Bedingungen verbleibt“ [6].

Brennwert  $H_o$ : Quotient aus der bei der vollständigen Verbrennung eines festen Brennstoffs freiwerdenden Wärmemenge und dessen Masse. Bei der Brennwertbestimmung liegen das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das bei der Verbrennung gebildete Wasser nach der Verbrennung im flüssigen Zustand vor. Die Verbrennungsprodukte von Kohlenstoff und Schwefel treten als Kohlendioxid und Schwefeldioxid im gasförmigen Zustand auf. Eine Oxidation des Stickstoffs findet nicht statt. Weiters müssen die Temperaturen des Brennstoffes vor der Verbrennung und die seiner Verbrennungsprodukte 25°C betragen [5].

Heizwert  $H_u$ : Quotient aus der bei der vollständigen Verbrennung eines festen Brennstoffs freiwerdende Wärmemenge und dessen Masse. Jedoch müssen bei der Heizwertbestimmung das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das bei der Verbrennung gebildete Wasser nach der Verbrennung im dampfförmigen Zustand vorliegen. Für die Verbrennungsprodukte von Kohlenstoff und Schwefel sowie für die Oxidation des Stickstoffs und die Temperaturen des Brennstoffes vor der Verbrennung und die seiner Verbrennungsprodukte gilt das Gleiche wie beim Brennwert [5].

## 2.2 Die thermische Verwertung

Neben der stofflichen ist die thermische Verwertung die zweite Einsatzmöglichkeit von Biomasse. Werden Vergleiche unter den erneuerbaren Energieträger, ohne Berücksichtigung der Wasserkraft, angestellt, so zeigt sich, dass Biomasse das größte Potential zur Erzeugung von Wärme, Strom und Treibstoff besitzt. Zusätzlich gilt sie als CO<sub>2</sub> neutral, da es während des Wachstums CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre aufnimmt und mithilfe der Photosynthese in Glukose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), Wasser und Sauerstoff umwandelt. [3]

Die Anlagentechnik für die thermische Nutzung wurde in den letzten Jahren deutlich verbessert. Die Folge davon ist, dass es nicht nur zu einer Reduzierung der CO<sub>2</sub> – Emissionen, sondern zu einer generellen Verbesserung der Umweltqualität gekommen ist. Dies gilt jedoch nur beim Einsatz von chemisch unbehandeltem Holz, Sägenebenprodukten, Stroh und Energiepflanzen. [3]

Biomasse als Energieträger eröffnet nicht nur für die europäischen Länder die Chance, sich ein wenig von der Abhängigkeit der fossilen Energieträger zu befreien, sondern bietet für die Bauern neue Einnahmequellen. Denn ein Biomasseeinsatz ist nur dann wirtschaftlich sinnvoll, wenn eine lokale Verwertung ohne weite Transportwege möglich ist. Der Grund dafür liegt in der niedrigen Energiedichte, die dieser alternative Brennstoff hat. [3]

Zur thermischen Verwertung gehören die Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung. In nachfolgender Tabelle 1 sind alle thermischen Behandlungsmöglichkeiten von Biomasse aufgeführt. Die Trocknung selbst wird jedoch häufig nicht als eigenes Verfahren dargestellt, sondern als eine Art der Vorbehandlung bezeichnet.

Tabelle 1: Einteilung der verschiedenen Möglichkeiten der thermischen Biomassebehandlung [8]

Mögliche Verfahrensstufen	Trocknung	Entgasung	Vergasung	Verbrennung
<b>Stufe 1</b>	Trocknung	Trocknung	Trocknung	Trocknung
<b>Stufe 2</b>		Entgasung ( Pyrolyse )	Entgasung ( Pyrolyse )	Entgasung ( Pyrolyse )
<b>Stufe 3</b>			Vergasung	Vergasung
<b>Stufe 4</b>				Verbrennung

## 2.2.1 Pyrolyse

Die Pyrolyse ist ein thermisches Verfahren, bei dem keine Sauerstoffzufuhr von außen, sondern nur eine Wärmezufuhr, stattfindet [9]. Es werden dabei flüchtige Stoffe bei einer Temperatur von 200 – 900° C ausgetrieben und langkettige Moleküle werden zu kurzkettigen gespalten [8]. Durch diese Zersetzung der organischen Verbindungen, bilden sich relativ heizwertreiche Pyrolysegase, Teere, Öle, Zersetzungswasser und ein koksartiger fester Rückstand (Pyrolysekoks) [9].

Die Pyrolyse von feuchten Einsatzstoffen wird in folgende Vorgänge unterteilt:

- Trocknung
- Verdampfung / Verschwelung
- Entgasung
- Chemische Spaltvorgänge

In der Trocknungsphase (bis 200° C) kommt es zur Wasserdampfbildung.

Während der Verschwelungsphase (200° C bis 500° C) werden im Wesentlichen Seitengruppen höher molekularer organischer Substanzen abgespalten, wodurch sich Öle und Teere bilden.

Die Entgasung ist ein endothermer Prozess, der zwischen 500° C und 1200° C abläuft. Es werden die bisher entstandenen Produkte weiter aufgespalten und die Gase H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, sowie CH<sub>4</sub> gebildet. [9]

Beim Pyrolyseverfahren kann in Abhängigkeit der Temperatur zwischen Tieftemperaturpyrolyse (weniger als 500° C), Mitteltemperaturpyrolyse (500 – 800° C) und Hochtemperaturpyrolyse (über 800° C) unterschieden werden.

Egal in welchem Temperaturbereich pyrolysiert wird, muss im Falle der Verwendung des entstehenden Pyrolysegases für Gasmotoren, eine Gasbehandlung (beispielsweise durch Crackung) erfolgen, da es kondensierbare Bestandteile enthält.

In Tabelle 2 ist der Ablauf einer vollständigen Pyrolyse mit allen chemischen Reaktionen eines organischen Materials (z.B. Biomasse) dargestellt. [8]

Tabelle 2: Pyrolytische Zersetzung organischer Materialien in Abhängigkeit der Temperatur [8]

Temperatur, Temperaturbereich [°C]	Chemische Reaktion
100 bis 120 250	Thermische Trocknung. Wasserabspaltung Desoxidation, Desulfurierung, Abspaltung von Konstitutionswasser und Kohlendioxid Depolymerisation. Beginn der Abspaltung von Schwefelwasserstoff
340	Bindungsbruch aliphatischer Bindungen. Beginn der Abtrennung von Methan und anderen Aliphaten
380	Carburierungsphase (Anreicherung des Schwelguts an Kohlenstoff)
400	Bindungsbruch der Kohlenstoff - Sauerstoff - und Kohlen - Stickstoff - Bindungen
400 bis 600	Umwandlung des Bitumenstoffes in Schwelöl bzw. Schwelteer
600	Crackung von Bitumenstoffen zu wärmebeständigeren Stoffen (gasförmige kurzkettige Kohlenwasserstoffe) Entstehung von Aromaten (Benzolderivaten) nach dem folgenden hypothetischen Reaktionsschema:
> 600	Olefin – (Äthylen – ) Dimerisierung zu Butylen; Dehydrierung zu Butadien; Dien – Reaktion mit Äthylen zu Cyclohexan; Thermische Aromatisierung zu Benzol und höher siedenden Aromaten

Es ist nicht möglich, die Abläufe während der Pyrolyse genau zu beschreiben, da in Abhängigkeit der jeweiligen Struktur des Feststoffes, insbesondere des organischen Anteils, unterschiedliche Vorgänge ablaufen. Diese können nicht durch Reaktionsgasmechanismen, wie sie bei der Verbrennung oder Vergasung vorkommen, erklärt werden. [9]

Die Haupteinflussgrößen bei der Pyrolyse lassen sich in zwei Gruppen unterteilen [12]:

**Prozessparameter:**

- Aufheizrate
- Reaktions – Endtemperatur
- Verweilzeit im Reaktionsbereich
- Entgasungsatmosphäre
- Druck im Reaktionsbereich

**Brennstoffparameter:**

- Struktur des Brennstoffes
- Korngröße
- Feuchtegehalt

Hierbei ist zu erwähnen, dass sich diese Diplomarbeit nicht mit dem eigentlichen Verfahren der Pyrolyse auseinandersetzt, sondern sie als ein Teilschritt der Verbrennung genauer untersucht wird.

## 2.2.2 Vergasung

Wird Sauerstoff unterstöchiometrisch zugeführt, kommt es zu einer Vergasung des Aufgabegutes. Diese verläuft exotherm und die chemisch gebundene Energie des Ausgangsstoffes wird beinahe vollständig in brennbare Gase umgewandelt. Diese Veränderung und die darauf folgende Teiloxidation laufen in einem Temperaturbereich von 700 – 900°C ab. [9]

Die Vergasungsbedingungen sind ausschlaggebend für den Heizwert und die Zusammensetzung der entstehenden Gase. [11]

Die Vergasung kann in mehrere Teilschritte unterteilt werden. Im ersten Schritt bei niedrigen Temperaturen bilden sich Teer, Flugstaub und feste Rückstände. In der anschließenden Oxidationszone werden diese mittels Sauerstoff in Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Kohlenwasserstoffe (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>), Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und Wasser (H<sub>2</sub>O) umgewandelt.

Als letzter Schritt kommt es in der Reduktionszone zur Bildung des gewünschten Vergasungsgases, indem die Produkte aus der Oxidation mit dem im Überschuss vorliegenden Brennstoff reagieren. Die wichtigsten Reaktionen während der Vergasung sind:



Die Vorteile der Vergasung von Biomasse sind die größeren  $CO_2$  – Einsparungspotentiale im Vergleich zur herkömmlichen Verbrennung. Außerdem wird mittels dieser erzeugten Gase ein höherer Wirkungsgrad in Gasmotoren oder Gasturbinen erzielt.

Anwendung findet die Vergasung vor allem beim Einsatzstoff Holz. Es können bis zu 70 – 80 Gew% in Produktgas umgewandelt werden. [9]

### 2.2.3 Verbrennung

Sobald die Sauerstoffzufuhr überstöchiometrisch erfolgt, wird das Einsatzmaterial nicht mehr vergast sondern verbrannt. Die Verbrennung ist das bis heute am häufigsten angewendete Verfahren zur Energiegewinnung aus fossilen aber auch regenerativen Brennstoffen.

Die Verbrennung wird in 4 Teilschritte unterteilt:

- Trocknung
- Entgasung (Pyrolyse)
- Vergasung
- Verbrennung

Diese physikalischen und chemischen Vorgänge laufen der Reihe nach und sich teilweise überlagernd ab. [9]

**Trocknung:** Sie erfolgt durch die Erwärmung des Materials auf eine Temperatur von über  $100^\circ C$ . Die zur Trocknung benötigte Wärmemenge hängt vom Wassergehalt des verwendeten Brennstoffes ab. [10]

**Entgasung:** Hierbei kommt es zu einer thermischen Zersetzung von organischem Material unter weitgehendem Ausschluss eines Vergasungsmittels. Die flüchtigen Stoffe werden bei einer Temperatur von 250 – 900° C ausgetrieben. Die entstehenden Gase bestehen aus gebundenem Wasser, Schwelgasen, Kohlenwasserstoffen und Teeren. [10]

**Vergasung:** Bei der Vergasung werden kohlenstoffhaltige Bestandteile bei hohen Temperaturen zu gasförmigen Brennstoffen umgesetzt. Hier kommen jedoch Vergasungsmittel wie Dampf, Kohlendioxid, Sauerstoff oder Luft zum Einsatz. In der Vergasungszone findet vor allem die Oxidation der fixen Kohlenstoffe, die aus der Entgasungszone stammen, statt. [10]

**Verbrennung:** Die Verbrennung führt bei vollständiger Oxidation des Einsatzstoffs zu Kohlendioxid, Wasser, Schwefel- und Stickoxiden. Weiters entsteht ausgebrannte Asche. Ziel ist es, eine vollkommene Verbrennung zu erreichen. Das bedeutet, dass sich keine unverbrannten Gase und Brennstoffanteile mehr im Rauchgas befinden. [10]

## 2.3 Eigenschaften des Brennstoffes Biomasse

Biomasse wird in der Literatur häufig in primäre und in sekundäre Biomasse unterteilt. Von der primären wird gesprochen, wenn der Brennstoff noch keiner biochemischen, thermochemischen oder physikalisch- chemischen Behandlung zugeführt wurde, ehe er energetisch genutzt wird. Die sekundäre Biomasse ist bereits vorbehandelt. [7]

### 2.3.1 Relevante Stoffdaten fester Biomasse

Biomasse wird bezüglich ihrer energetischen Verwendung in folgende charakteristische Eigenschaften gegliedert:

- Aggregatzustand (fest/flüssig/gasförmig)
- Wassergehalt
- Heizwert
- Ascheverhalten (enthaltene Mineralien)
- Dichte
- Elementarzusammensetzung

Diese Unterteilung ist hinsichtlich der Wahl des richtigen Einsatzes und der geeigneten Verfahrenstechnik wichtig. [9]

### 2.3.2 Ascheschmelzverhalten

Der Aschegehalt eines Brennstoffes beeinflusst die Feuerungstechnik, den Transport sowie die Lagerung. Holzspäne und Hackschnitzel sind relativ aschearm. Rinde, Stroh, Ganzpflanzen und Heu weisen jedoch deutlich mehr Asche auf. Der Grund dafür ist, dass letztgenannte Biomassen deutlich mineralstoffreicher sind. Abbildung 1 gibt einen Überblick über den Aschegehalt verschiedener regenerierbarer Brennstoffe. Die darin angegebenen Werte stellen obere und untere Grenzwerte dar. Die Aschegehaltsbestimmung wurde laut ISO 1171 – 1981 bei 550°C durchgeführt.

Zusätzlich ist zu sehen, wie bereits erwähnt, dass Stroh einen hohen Aschegehalt aufweist (bis zu 12 Gew% der Trockensubstanz). Daher ist das Ascheschmelzverhalten beim Einsatz dieses alternativen Brennstoffes von großer Bedeutung. Hinsichtlich des Schmelzpunktes sind die Konzentrationen der Erdalkalimetalle Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) sowie der Alkalimetalle Kalium (K) und Natrium (Na) von wesentlicher Bedeutung. Während Ca und Mg den Ascheschmelzpunkt normalerweise erhöhen, führt K genau zum gegenteiligen Effekt.

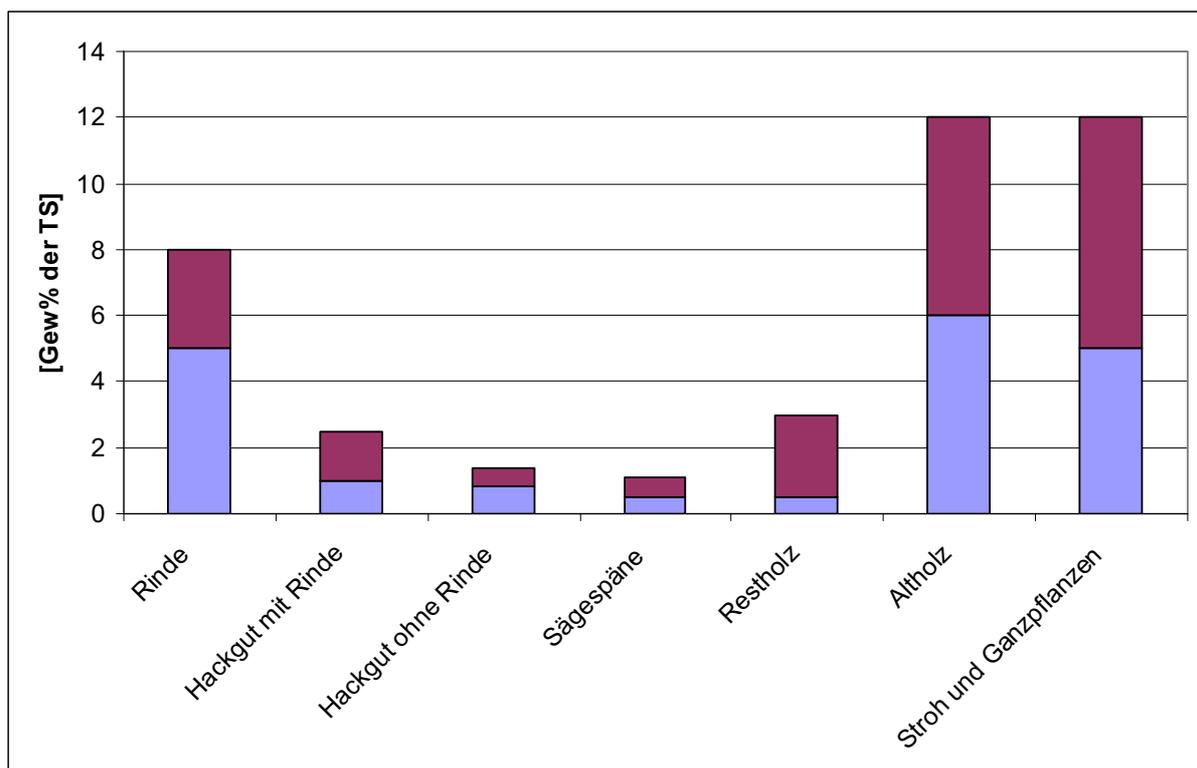


Abbildung 1: Aschegehalte unterschiedlicher Biomasse – Brennstoffe [3]

In Abbildung 2 sind die Hauptelemente unterschiedlicher Biomasseaschen dargestellt. Sämtliche für diese Untersuchung herangezogenen Proben stammen aus Österreich.

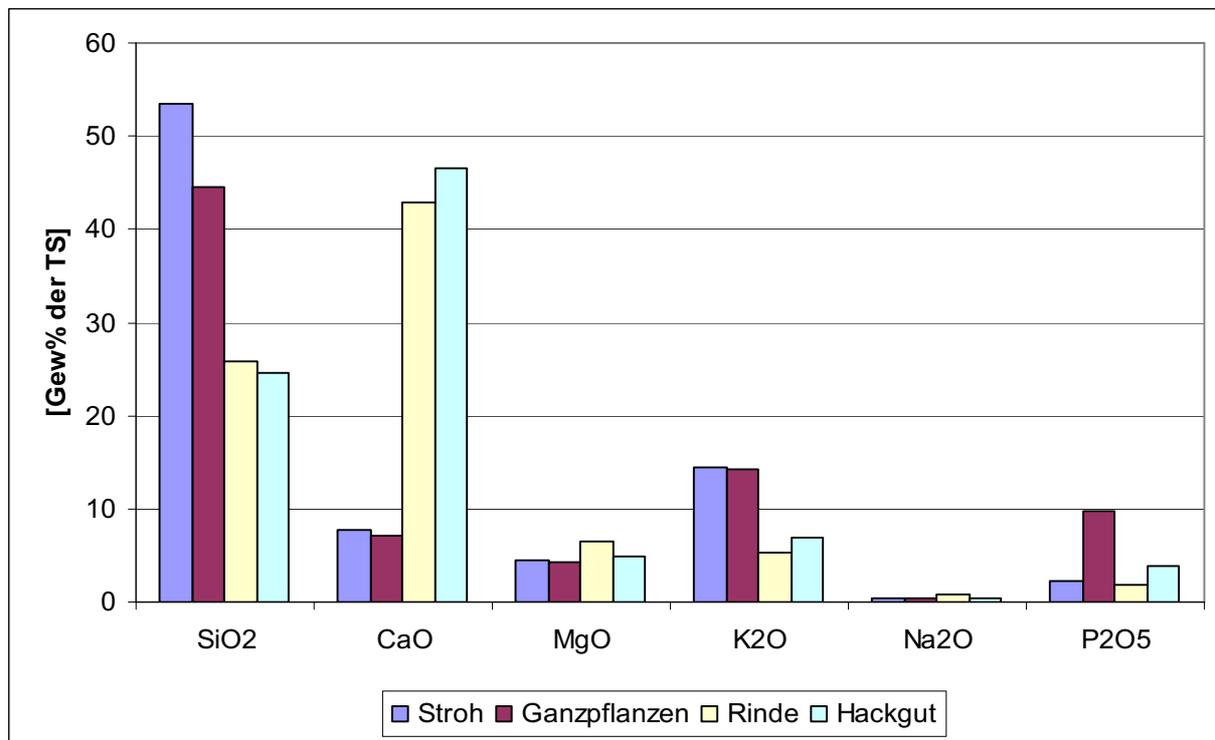


Abbildung 2: Durchschnittliche Gehalte an Hauptelementen in unterschiedlichen Biomasseaschen [3]

Aus Abbildung 2 lässt sich ablesen, dass die Asche des Strohs hauptsächlich aus SiO<sub>2</sub> (53,5 Gew%), K<sub>2</sub>O (14,5 Gew%) und CaO (7,8 Gew%) besteht, wobei der hohe K<sub>2</sub>O – Anteil zum Herabsetzen des Ascheschmelzpunktes führt. Im Vergleich dazu besteht die Asche der Rinde zum Großteil aus CaO (42,9 Gew%) und SiO<sub>2</sub> (25,9 Gew%). Der K<sub>2</sub>O – Anteil liegt nur bei 5,2 Gew%.

Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse für die Zusammensetzung einer speziellen Weizenstrohasche.

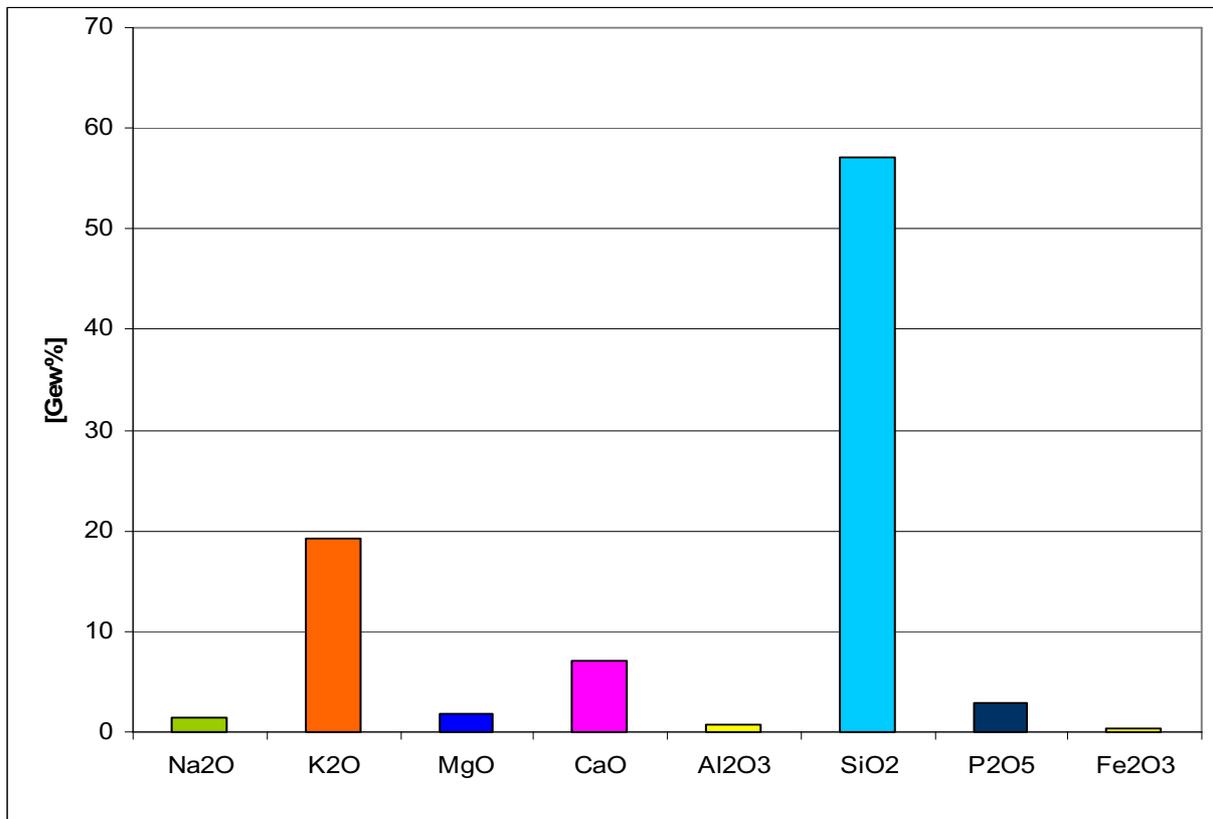


Abbildung 3: Typische Werte für die Zusammensetzung von Weizenstrohasche [16]

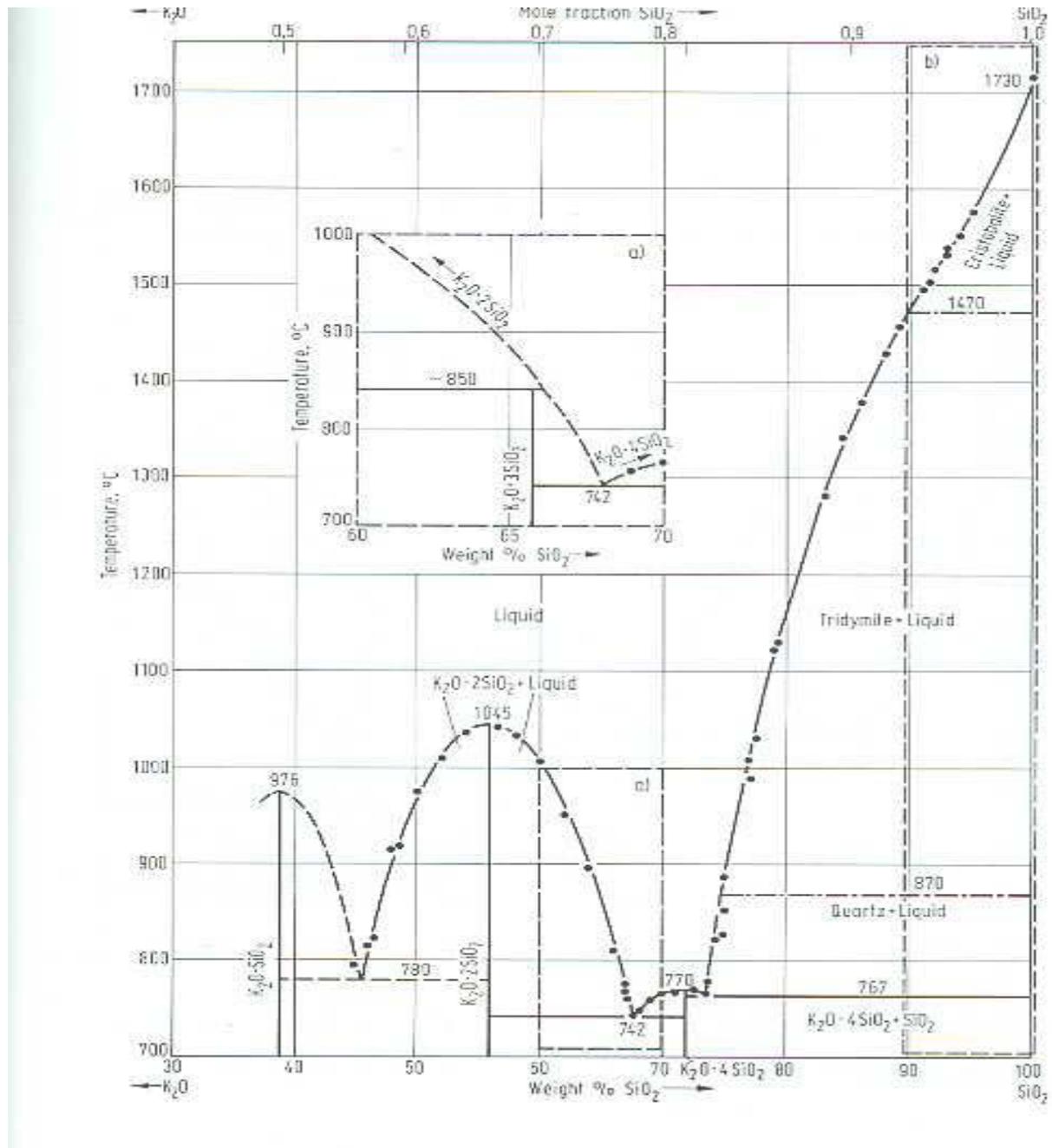
Es ist dabei deutlich zu sehen, dass auch bei dieser Methode zur Bestimmung der Aschezusammensetzung die größten Anteile SiO<sub>2</sub> (57,2 Gew%), K<sub>2</sub>O (19,2 Gew%) und CaO (7 Gew%) sind. Die Abweichungen hinsichtlich der Gew% der beiden Abbildungen 2 und 3 kommen aufgrund unterschiedlicher Analyseverfahren, aber auch wegen unterschiedlicher Strohfraktionen zustande.

In Tabelle 3 können die Schmelztemperaturen aller Elemente der Aschenanalyse nachgelesen werden.

Tabelle 3: Hauptelemente der Asche mit ihren Schmelztemperaturen [17]

Elemente (Summenformel)	Vollständiger Name	Schmelzpunkt [°C]
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Siliciumdioxid	1723
<b>K<sub>2</sub>O</b>	Kaliumoxid	350
<b>CaO</b>	Calciumoxid	2570 – 2580
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Diphosphorpentoxid	580 – 585
<b>MgO</b>	Magnesiumoxid	~2800
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	Natriumoxid	1950
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Aluminiumoxid	2050
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Eisen(3) - Oxid	1565

Eine Kombination der oben angegebenen Elemente führt zu einem bestimmten Ascheschmelzpunkt, der meist niedriger ist als der Schmelzpunkt der einzelnen Elemente. Der Grund dafür ist die Bildung von Eutektika. Ein Eutektikum ist eine physikalisch-chemische Bezeichnung für ein System von zwei oder mehreren Komponenten, welche im flüssigen Zustand mischbar, im festen jedoch nicht mischbar, sind. Das Besondere an eutektischen Punkten ist, dass an diesen Stellen die stärkste Schmelzpunkterniedrigung vorliegt. Eine Möglichkeit, Aussagen über das Erweichen von Aschen zu treffen, sind Phasendiagramme. In nachfolgender Abbildung 4 ist genau diese Erniedrigung zu sehen. Es handelt sich dabei um das Zweistoffsystem K<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub>. Der Grund für die Auswahl dieses Diagramms ist jener, dass die beiden Elemente in der Asche von Weizenstroh den größten Anteil ausmachen. Im folgenden Zustandsdiagramm ist gut zu erkennen, dass es drei Eutektika gibt, bei denen der Ascheschmelzpunkt unter 800°C liegt.

Abbildung 4: Zustandsdiagramm  $K_2O - SiO_2$ . [19]

In Abbildung 4 liegen die Eutektika bei einem Anteil von circa 45, 68 und 72 Gew%  $SiO_2$ .

### 3 Versuchsaufbau

Zur Analyse der Proben wird eine Versuchsanlage des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik (TPT) der Montanuniversität Leoben verwendet. Diese Anlage besteht aus einer Thermogravimetrischen Apparatur (TGA), einem mobilen Strömungskalorimeter (DSC), aus analytischen Messgeräten und einem Computer zur Datenerfassung. Abbildung 5 zeigt das Schema der Anlage, wie sie am Lehrstuhl aufgebaut ist. Abbildung 6 ist ein Foto der verwendeten TGA – DSC – Anlage.

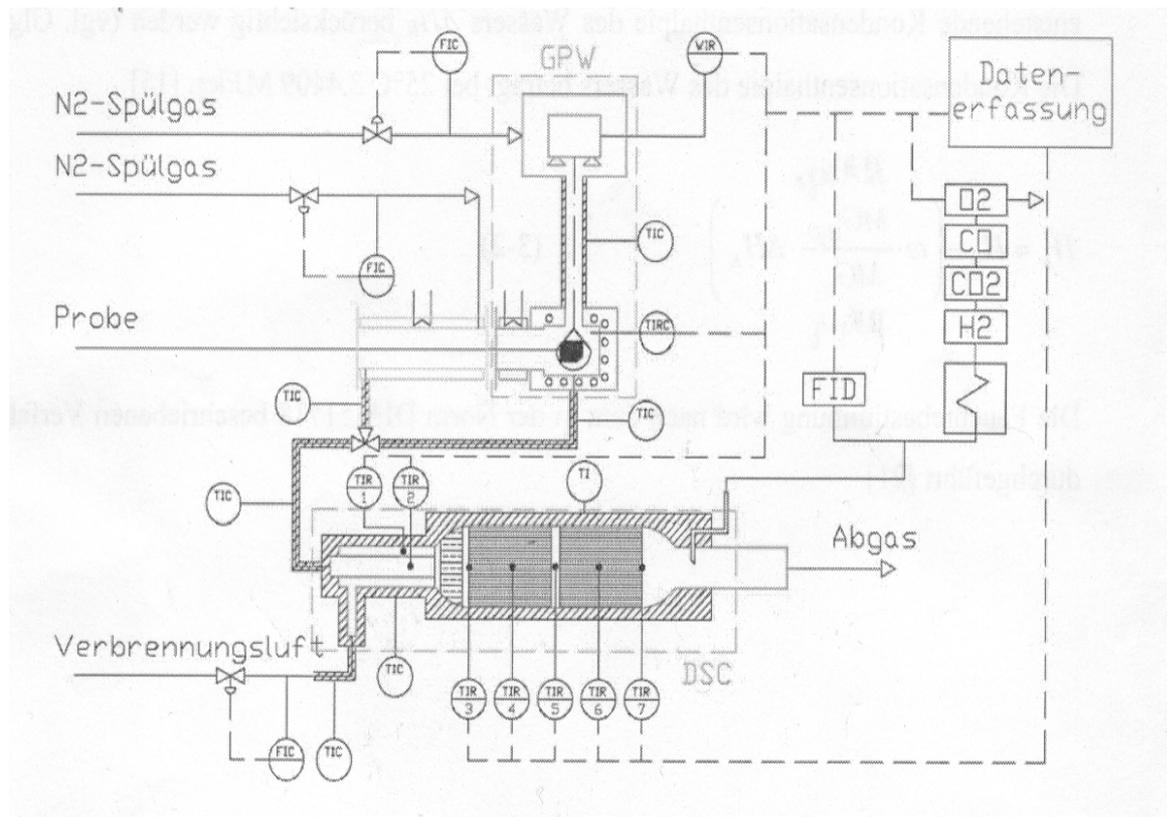


Abbildung 5: Anlagenschema der verwendeten TGA – DSC – Anlage

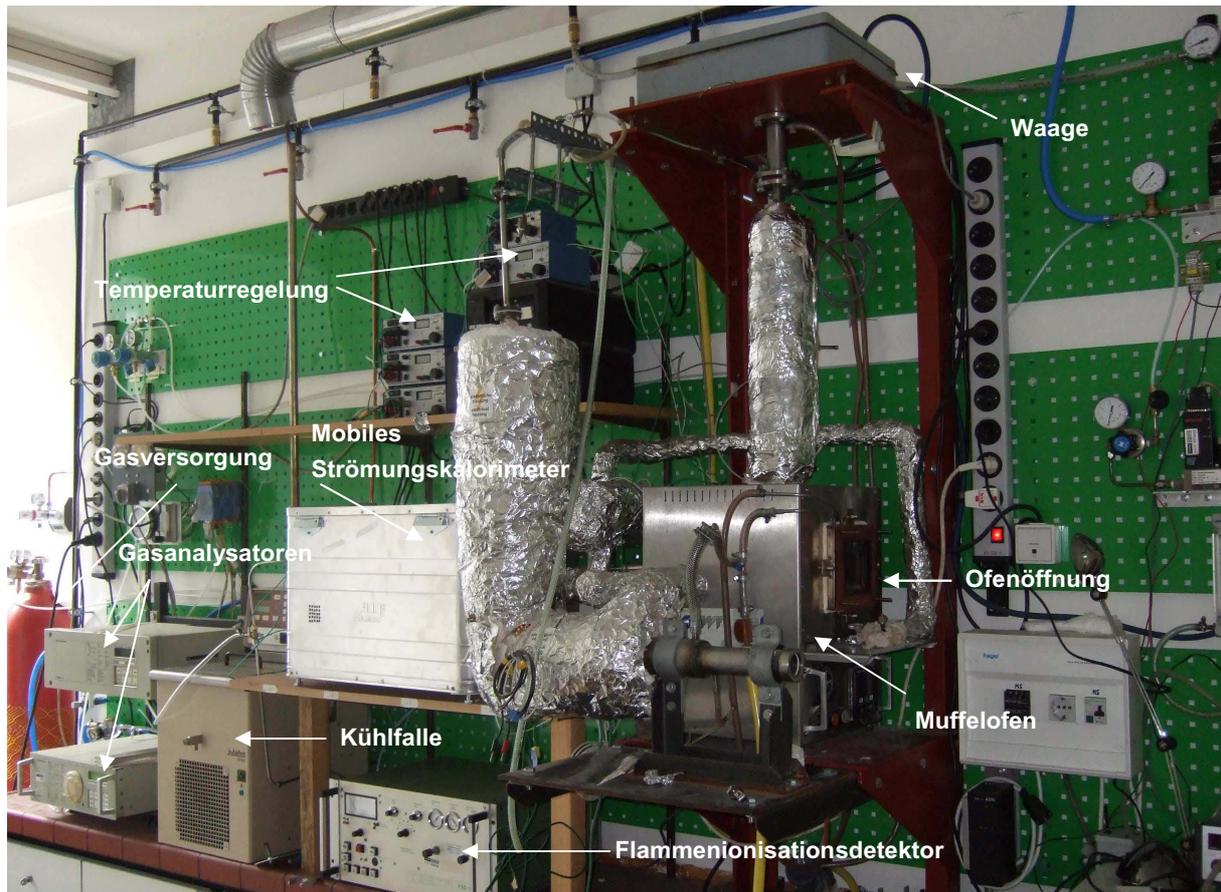


Abbildung 6: TGA – DSC Versuchsanlage

### 3.1 Funktionsweise der Versuchsanlage

Vor und nach jedem Versuch wird die Anlage anstelle von Stickstoff mit Luft betrieben, um den Einsatz des teuren  $N_2$  so gering als möglich zu halten.

Wie aus Abbildung 5 hervorgeht, muss die Probe mithilfe eines Probenschiebers durch die Schleuse in den Ofeninnenraum eingebracht werden. Aufgrund einer Gummidichtung in der Schleuse werden ein Entweichen des Stickstoffs und ein Eindringen der Umgebungsluft in dem Innenraum verhindert. Die Temperatur im Ofen beträgt circa  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Probenschieber wird umgedreht, so dass die Pellets auf den Waagenkorb fallen. Danach wird dieser wieder herausgezogen und die Ofentüre zugeschoben.

Während der Versuche wird Stickstoff in den Muffelofen eingebracht und die Proben werden pyrolysiert. Die entstehenden Pyrolysegase gelangen in das mobile Strömungskalorimeter und werden dort verbrannt. Der austretende Gasstrom wird aufgeteilt. Ein Teil gelangt in den Flammenionisationsdetektor. Der andere wird über eine Kühlfalle und eine Membranpumpe hin zum Sauerstoff- und zum Kohlenmonoxid- beziehungsweise Kohlendioxiddetektor geleitet.

In den nachfolgenden Kapiteln 3.1 bis 3.3 werden die einzelnen Bestandteile der TGA – DSC – Anlage genauer beschrieben.

## 3.2 Thermogravimetrische Apparatur (TGA)

Die Thermogravimetrische Apparatur besteht aus einem Muffelofen, einer Schleuse, einer Waage, einer Gasversorgung, einer Gasvorheizung und einer Gasbegleitheizung.

### 3.2.1 Muffelofen

Der bei der Versuchsanlage verwendete Ofen ist ein gasdichter Muffelofen vom Typ VMK - S22 der Firma LINN – HIGH – THERM. Er ist mit korrosions- und hitzebeständigem Stahl ausgestattet. Der 100 × 90 × 140 mm große Innenraum wird mit Heizspulen beheizt. Zur Temperaturregelung sind an der Ofenraumrückseite drei Thermoelemente angebracht, denn damit kann die Temperatur konstant auf den gewünschten 800° C gehalten werden. Um große Wärmeverluste zu vermeiden, ist der Muffelofen mit Keramikfasern isoliert. [20]

Der für den Ofen verwendete Regler ist vom Typ 815 der Firma EUROTHERM. An der Vorderseite ist der Muffelofen über einen wassergekühlten Flansch, auf dem eine Silikondichtung liegt, mit der Probenschleuse verbunden. Abbildung 7 zeigt den Muffelofen und dem Probenschieber. [21]

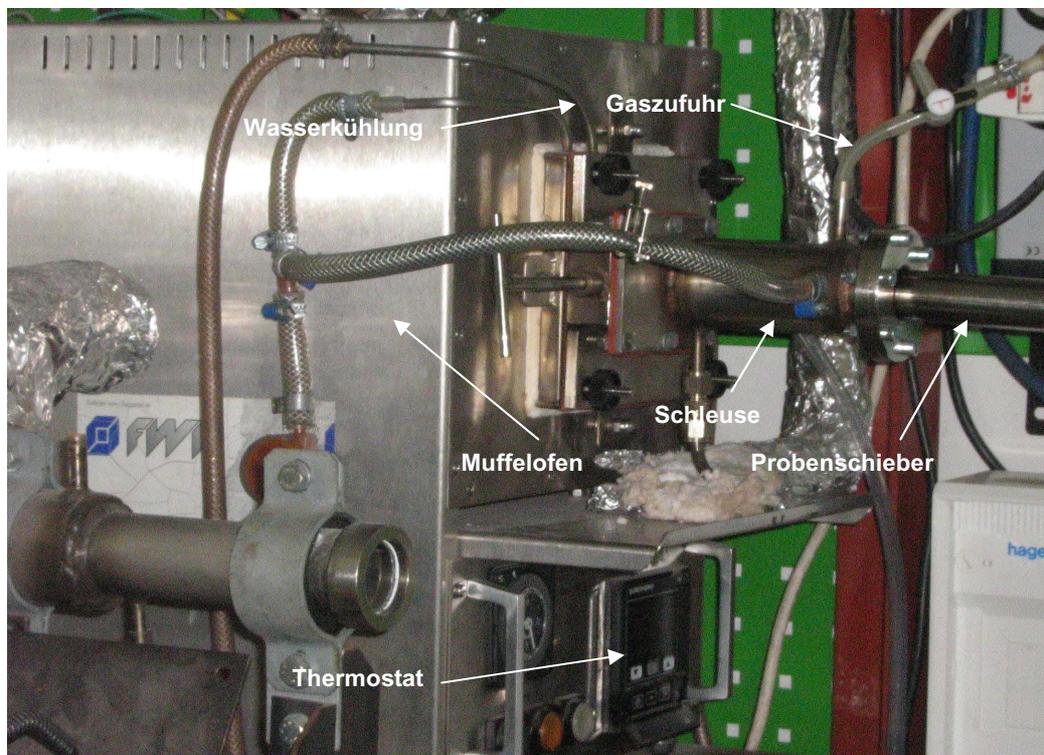


Abbildung 7: Muffelofen, Schleuse und Probenschieber

### 3.2.2 Schleuse

Die Schleuse dient zur Einführung der Probe. Nach der Einbringung des Aufgabegutes ermöglicht eine Gummidichtung, welche in der Schleuse angebracht ist, einen luftdichten Abschluss zur Umgebung. Da während des Versuchs durchgehend mit Stickstoff gespült wird, gelangt keine Umgebungsluft in den Brennraum. Der Nachteil dieser Schleuse ist, dass die Probengröße aufgrund der Schleusengeometrie auf eine maximale Kantenlänge von 20 mm beschränkt ist.

### 3.2.3 Waage

Die Waage produzierte die Firma METTLER. Es handelt sich um eine Großpartikelwaage des Typs PM 300. Der Messbereich dieser Waage geht von 0 bis 1000 g und die Messgenauigkeit liegt bei  $\pm 0,01$  g.

Während eines Versuchs kommt es zu einem Masseverlust des Aufgabegutes, der mit der Waage gemessen wird. Mithilfe dieses Wertes und dem später erhaltenen Reaktionswärmestrom kann der Heizwertverlauf der entstehenden Pyrolysegase ermittelt werden. Um die Masse bestimmen zu können, wird die Probe auf einen Waagenkorb gelegt. Dieser besteht aus einem feinmaschigen thermostabilen Gitter und ist mit vier hitzebeständigen Drähten an einem Haken angebracht. Er stellt das Ende einer circa 1,5 m langen Kette dar. Diese wiederum ist mit der Waage verbunden und besteht ebenfalls aus hitzebeständigem Draht.

Das Waagsignal wird über eine Schnittstelle vom Computer aufgezeichnet. Da es sich um eine bidirektionale Schnittstelle handelt, ist es möglich, die Waage vom PC aus zu tarieren. Das beheizte Rohr, in dem sich die Kette befindet, und der Muffelofen werden mit Gas durchströmt. Dadurch schwingt der Waagenkorb ein wenig. Die daraus resultierenden Schwankungen des Waagsignals betragen circa  $\pm 0,01$  g. [21]

### 3.2.4 Gasversorgung

Stickstoff und Luft werden im Anlagenbetrieb eingesetzt. Zur Kalibrierung wird Propan benötigt und im Speziellen erfolgt die jene des FIDs mittels Propangas mit 477,8 ppm. Des Weiteren wird im Flammenionisationsdetektor Wasserstoff als Brenngas verwendet.

Während Aufheiz- und Abkühlvorganges wird die Anlage mit Luft betrieben, um Stickstoff einzusparen. Diese der Anlage zugeführte Luft wird auch zur Verbrennung im Strömungskalorimeter verwendet. Sie wird aus dem Druckluftnetz der Montanuniversität Leoben entnommen und mithilfe einer Pumpe der Firma Metabo vom Typ Classic 250 über einen Koaleszenzfilter der Firma HEADLINE FILTERS zum Mass – Flow – Controller gepumpt. Der Filter scheidet die in der Luft enthaltenen Aerosole ab. Nur während der Probenpyrolyse wird die Anlage von Stickstoff durchströmt.

Die Regelung des Einsatzstickstoffstroms erfolgt mit einem Smart – Mass – Flow – Controller der Firma BROOKS vom Typ 5850S. Dieser Regler ermöglicht die Einstellung eines Stickstoffstroms von 0 – 20 NI/min.

Bei Versuchsbeginn muss ein Dreiwegehahn betätigt werden, um von Luft auf Stickstoff zu schalten. Der Stickstoffstrom (1200 l/h) wird in zwei Teile geteilt. Der eine Teil dient zur Spülung der Schleuse und der andere gelangt über ein Rotameter vom Typ DK40N der Firma KROHNE zur Waage. Diese befindet sich in einem gasdichten Gehäuse. Der Rotameterdurchfluss wird auf 800 l/h eingestellt. [21]

Das Propangas, welches zur Anlagenkalibrierung eingesetzt wird, regelt ein Mass – Flow – Controller der Firma BROOKS des Typs 5850 TR.

### 3.2.5 Gasvorheizung

Der Gasstrom, der von der Waagenbox zum Muffelofen geleitet wird, wird vorgeheizt. Das gewährleistet eine konstante Temperatur von 800° C im Ofenraum. Diese Vorheizung geschieht mit einer Heizschnur vom Typ HSQ der Firma LOHMANN, die um das Rohr gewickelt ist. Die Leistung dieser Schnur ist 700 W. Die Regelung erfolgt mit Hilfe eines PID – Reglers vom Typ R1140 von der Firma ROSSO. Die Gastemperatur erreicht dadurch circa 700° C.

Auch die Verbrennungsluft, die zum DSC gelangt, wird vorgewärmt. Die dafür eingesetzte Heizschnur ist 60 cm lang und hat eine Leistung von 75 W. Die Regelung der eingestellten 200° C erfolgt abermals mit einem Regler der Firma Winkler. Es handelt sich dabei aber um den Typ WRAKSN 1005.

### 3.2.6 Begleitheizung

Die Leitungen müssen beheizt sein, um ein Auskondensieren des Teers zu verhindern. Der Bypassstrom wird mit einer Heizschnur vom Typ HSQ der Firma LOHMANN beheizt. Ihre Länge beträgt 3 m mit einer Heizleistung von 500 W. Es werden 385° C eingestellt und die Regelung erfolgt mit einem Regler vom Typ R1140 der Firma ELOTECH.

Das Pyrolysegas und der Stickstoff werden mit einer 1 m langen Heizschnur vom selben Typ, jedoch mit einer Leistung von 100 W, auf Temperatur gehalten. Die Regelung erfolgt mit einem Regler der Firma Winkler vom Typ WRKN 505. Die eingestellte Temperatur beträgt 400°C.

Außerdem sind noch der Katalysator und Wärmetauscher mit Begleitheizungen versehen. Sie werden alle mit je einem Regler der Firma Winkler vom Typ WRAKSN 1005 geregelt. [20]

### 3.2.7 Kühlfalle

Die Kühlfalle der Firma JULABO vom Typ FP40 wird eingebaut, um den im Abgas enthaltenen Teer zu entfernen. Somit kann eine Beschädigung der nachfolgenden Messgeräte verhindert werden. Das Abgas gelangt durch einen mit Glaswolle gefüllten Glaskolben, welcher in die Kühlfalle gestellt wird, hin zu den Analysatoren. Mit einem Regler der Firma JULABO vom Typ MH wird eine Temperatur von -5°C eingestellt. In Abbildung 8 ist die Kühlfalle zu sehen.

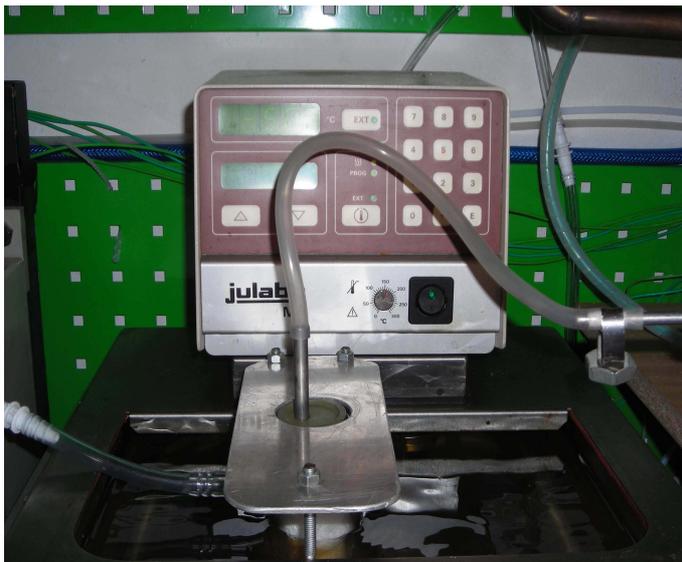


Abbildung 8: Kühlfalle

### 3.3 Mobiles Strömungskalorimeter (DSC)

Ein Strömungskalorimeter dient dazu, um entweder Gase oder Flüssigkeiten zu untersuchen. Es können damit thermodynamische Daten von Stoffen ermittelt werden. Die durchgeführten Versuche zielen auf die Ermittlung des Reaktionswärmestromes der Aufgabegüter ab. Dies gelingt, indem die Temperaturänderung während der Reaktion gemessen wird. Vor den Messungen ist es notwendig, das Strömungskalorimeter zu kalibrieren. [22]

Das in der Versuchsanlage verwendete mobile Strömungskalorimeter ist der an der TU Graz entwickelte Prototyp II. Dieses mobile DSC besteht aus einem Wärmetauscher, einem Katalysator, einer Mischeinheit und einer Probennahme. Die Aufgabe des Wärmetauschers besteht darin, dass er die Verbrennungsluft und den Pyrolyse- / Stickstoffstrom auf gleiche Temperatur bringt. Im Anschluss wird der gemischte Gasstrom durch eine hitzebeständige Keramikmischwabe mit 200 cpsi der Firma KAGER geleitet. Um eine noch bessere Gasvermischung zu erzielen, werden einige Waben mit einem Keramikkleber verschlossen.

Anschließend folgt ein Platinkatalysator (1,388 g/l Platin) mit 400 cpsi der Firma SÜD CHEMIE vom Typ D06. Der Katalysator ist in zwei Teile unterteilt, und in jedem befinden sich zwei Thermoelemente der Firma THERMOCOAX vom Typ K mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Der Katalysator ist in einem Rohr gasdicht eingeschlossen. [20]

Die Starttemperatur des Katalysators liegt bei den Messungen bei 480°C.

### 3.4 Analytische Messgeräte

Zur Analyse wird der austretende Gasstrom mit einem T - Stück geteilt. Ein Teil gelangt direkt in den Flammenionisationsdetektor, der andere wird über eine Kühlfalle, zwei Papierfilter und eine Membranpumpe zum Sauerstoff- und CO / CO<sub>2</sub> – Detektor geführt. Da aufgrund der Membranpumpe ein konstanter Volumenstrom von 60 NI/h gefördert wird, kann eine Beschädigung der nachfolgenden Analysatoren verhindert werden.

#### 3.4.1 Sauerstoffanalysator

Wie der Name schon sagt, dient er zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas. Über diesen Wert kann bei der Auswertung der stöchiometrische Sauerstoffverbrauch ermittelt werden.

Der Analysator stammt von der Firma Hartmann & Braun und ist vom Typ Magnos 7G (siehe Abbildung 9). Er funktioniert nach dem thermomagnetischen Messprinzip [23]. Sauerstoff ist im Gegensatz zu den anderen Komponenten der Luft paramagnetisch. Dieser Paramagnetismus und die Temperaturabhängigkeit des O<sub>2</sub> können zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Gas genutzt werden. Wird Luft in ein starkes Magnetfeld gebracht, so sammelt sich der enthaltene Sauerstoff an den Kraftlinien an.

Nun muss ein elektrisch beheizter Draht in das Magnetfeld eingebracht werden (am zweckmäßigsten an der Stelle mit der größten Kraftliniendichte). An dieser Stelle nimmt der Paramagnetismus aufgrund der Temperaturerhöhung ab. Der heiße  $O_2$  wird vom kalten verdrängt und es entsteht eine Strömung die den Draht abkühlt. Diese Abkühlung führt zu einer Änderung seines elektrischen Widerstandes. Die Messung dieser Veränderung ermöglicht eine unmittelbare Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Vol%. [24]

Die Kalibrierung wird mit Stickstoff und mit synthetischer Luft (20 %  $O_2$ ) durchgeführt.

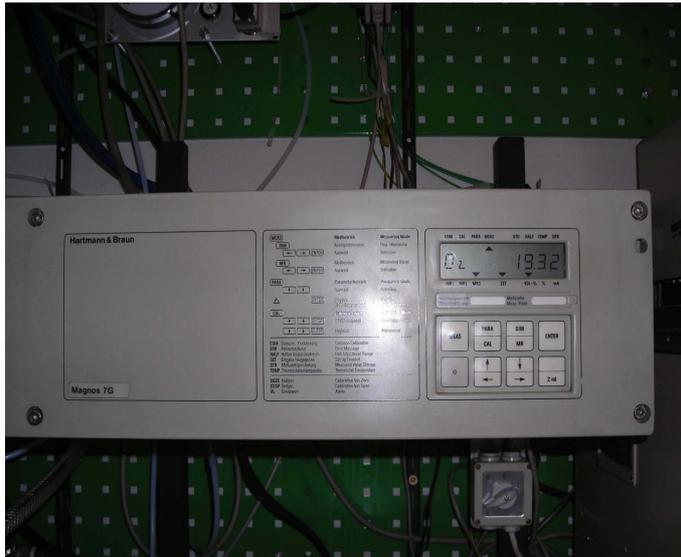


Abbildung 9: Sauerstoffanalysator (Magnos 7G)

### 3.4.2 CO / CO<sub>2</sub> Analysator

Zur Bestimmung des Kohlenmonoxids und Kohlendioxids wird der URAS 10E der Firma Hartmann & Braun eingesetzt. Würde es zu einem CO – Anstieg kommen, so könnte auf eine unvollständige Verbrennung geschlossen werden. Der Kohlendioxidanstieg dient zur Kontrolle des umgesetzten Sauerstoffes.

Das Messverfahren beruht auf der Fähigkeit von heteroatomigen Gasen infrarote Strahlung zu absorbieren (im Wellenbereich von  $\lambda = 2 - 8 \mu\text{m}$ ). Zwischen der gemessenen Absorption und der Konzentration des Messgases besteht ein exponentieller Zusammenhang. [25]



Abbildung 10: CO / CO<sub>2</sub> Analysator (URAS 10E)

### 3.4.3 Flammenionisationsdetektor FID

Der Flammenionisationsdetektor der Firma Testa vom Typ 123M erweist sich als wichtiges Werkzeug bei der direkten Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration.

Als Brenngas wird Wasserstoff eingesetzt. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit einer Stickstoff / Propanmischung, wobei der Propangehalt 477,8 ppm beträgt. Als Nullgas dient Stickstoff.

Bei der Messung wird an die Wasserstoffflamme ein elektrisches Feld angelegt. Dieses Feld erzeugt einen geringen Ionenstrom. Gelangt nun ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas hinzu, so steigt der Ionenstrom proportional zum  $C_xH_y$  – Anteil des Gases an. Somit kann die Summe organisch gebundener Kohlenstoffatome in den Kohlenwasserstoffen als Propanäquivalent gemessen werden. [21]

Die nachfolgende Abbildung 11 zeigt den verwendeten FID.



Abbildung 11: Flammenionisationsdetektor (TESTA FID 123)

Umfangreichere Informationen über die einzelnen Elemente der Thermogravimetrischen Apparatur, über das Strömungskalorimeter und die verwendeten analytischen Messgeräte können der Dissertation von Christoph Maurer und der Diplomarbeit von Martina Poppenwimmer entnommen werden. [19, 20]

### 3.5 Bombenkalorimeter

Zur Bestimmung des Brennwertes ( $H_o$ ) beziehungsweise des Heizwerts ( $H_u$ ) wird das Bombenkalorimeter der Firma IKA vom Typ C5000 verwendet. In einem Kalorimeter findet eine Verbrennung unter genau festgelegten Bedingungen statt. Die Messung wird nach DIN 51900 durchgeführt. In Abbildung 12 ist der Aufbau des Kalorimeters dargestellt.

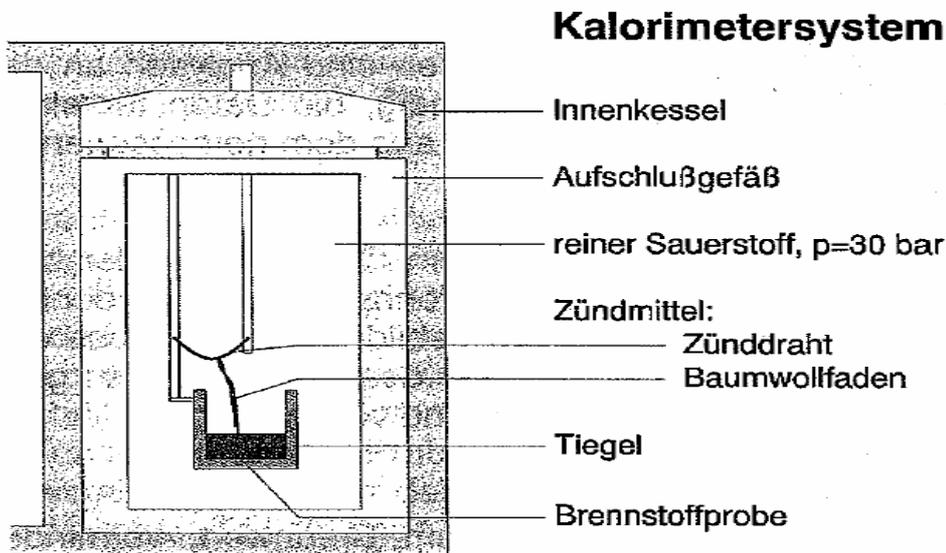


Abbildung 12: Schema des Bombenkalorimeters der Firma IKA [26]

Um die Wärmekapazität ( $C_K$ ) des Kalorimeters bestimmen zu können, wird eine Kalibriertablette aus Benzoesäure mit bekanntem Brennwert und bekannter Masse benötigt. Weiters muss die Zündquelle  $Q_1$  (Baumwollfaden 50 J/g) vorgegeben sein. Bei der Berechnung kommt die Formel 3.1 zum Einsatz:

$$C_K = \frac{H_{OB} * m + Q_1}{\Delta T} \quad (3.1)$$

Mit Hilfe der Wärmekapazität des Kalorimeters, der zusätzlichen Energie  $Q_z$  (Baumwollfaden + Zünddraht 70 J/g) und der Probenmasse ( $m_{PR}$ ), lässt sich mit Formel 3.2 der Brennwert der Probe bestimmen.

$$H_o(roh) = \frac{C_K * \Delta T - Q_z}{m_{PR}} \quad (3.2)$$

Zur Heizwertbestimmung muss die Feuchte der Probe ( $\omega$ ) und die daraus resultierende Kondensationsenthalpie des Wassers ( $\Delta H_K$ ) berücksichtigt werden.

Die Kondensationsenthalpie bei 25° C beträgt 2441 J/g. Die Berechnung des Heizwerts erfolgt nach der Formel 3.3 [26]

In dieser Formel wird auch der Wasserstoffgehalt (H) berücksichtigt.

$$H_u(\text{roh}) = H_o(\text{roh}) - 2441 * (9H(\text{OS}) + \omega) \quad (3.3)$$

Der H – Gehalt von Weizenstroh wurde am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik bestimmt und liegt für die Originalsubstanz bei 5,41 %, jener der Melasse bei 6,23 %. Da jedoch die Proben nicht vollkommen trocken sind, erfolgt die Berechnung in Abhängigkeit der Feuchte und des Zusatzstoffes mithilfe von Formel 3.4.

$$H(\text{OS}) = H(\text{TS}) * (1 - \omega - Z) \quad (3.4)$$

Das in Formel 3.4 enthaltene Z, ist die jeweilige Menge an Zusatzstoffen die für die unterschiedlichen Proben hinzugegeben wird.

Aus dem Heizwert  $H_u(\text{roh})$  kann mittels der Formel 3.5 der wasserfreie Heizwert ( $H_u(\text{wf})$ ) errechnet werden.

$$H_u(\text{wf}) = \left( \frac{H_u(\text{roh}) + 2441 * \omega}{1 - \omega} \right) \quad (3.5)$$

## 4 Versuchsdurchführung

Bevor die Versuche mit der TGA – DSC – Anlage durchgeführt werden konnte, war es notwendig die gewünschten Proben händisch herzustellen und die Anlage zu kalibrieren.

### 4.1 Probenvorbereitung

Bei der TGA – DSC – Versuchsanlage kamen fertige händisch gepresste Pellets aus unbehandeltem Weizenstroh zum Einsatz. Alle Proben müssen zwei Kriterien erfüllen. Es ist notwendig, dass sie mindestens 1 g wiegen, sonst wäre die Messgenauigkeit der Waage nicht ausreichend. Zusätzlich dürfen die Proben nicht zu groß sein, damit sie durch die Schleuse passen. Aufgrund dieser Anforderungen war es notwendig pro Versuch 2 Pellets auf den Waagenkorb zu bringen. In Abbildung 13 und Abbildung 14 sind jeweils links die maschinell gepressten Weizenstrohpellets und rechts die händisch hergestellten Pellets mit jeweils 6 mm Durchmesser und circa 15 mm Länge zu sehen.



Abbildung 13: Links maschinell gepresste Weizenstrohpellets der Firma Meyer und rechts die händisch gepressten.



Abbildung 14: Links maschinell gepresste Weizenstrohpellets der Firma Meyer und rechts die händisch gepressten

Werden nun die Pellets der Abbildungen 13 und 14 verglichen, so sind die bereits erwähnten Unterschiede zwischen maschinell und händisch gepressten Pellets zu erkennen. Deutlich sichtbar sind die größere Kompaktheit und die geschlosseneren Oberfläche der maschinell hergestellten Weizenstrohpellets. Der Grund dafür ist der höhere Pressdruck.

Für die Kombination mit den Zuschlagsstoffen wurde die Hochofenschlacke (3 % oder 6 %) extra abgewogen und im Anschluss zusammen mit dem Weizenstroh zu Pellets verpresst. Melasse (10 % beziehungsweise 20%) wurde vorher erhitzt, ehe sie mit dem Weizenstroh vermischt werden konnte. Beim Melasseinsatz kam es zu Verklebungen in der Pelletpressmatrix (Bild der Pelletspressanlage siehe Anhang B). Daher war es schwer eine exakte Masse beizumengen.

## 4.2 Anlagenkalibrierung

Die Anlage muss vor der Versuchsdurchführung kalibriert werden. Dies erfolgt mittels Propangas, dessen Wärmeinhalt bekannt ist. Das Propangas wird durch einen extra für die Kalibrierung angefertigten Probenschieber in den Ofenraum eingeleitet.

Es wird ein konstanter Durchfluss mit einem Durchflussregler MFC5850 der Firma Brooks eingestellt, wobei dieser vorerst jedoch über einen Bypass in den Abzug gelangt. Sobald die Temperaturen im Ofenraum und DSC, wie auch die Durchflüsse von Stickstoff und Propangas konstant sind, wird mit einem Magnetventil vom Typ E – 21A5204 der Firma LUCIFER GENEVE vom Bypass zum Probenschieber umgeschaltet.

Der Gasstrom gelangt für 2 min und 30 sec durch die gesamte Anlage. Dieser bisher beschriebene Vorgang wird für eine Propanmenge von 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100 % wiederholt. In Abbildung 15 sind alle gemessenen Temperaturerhöhungen nach der Zeit dargestellt.

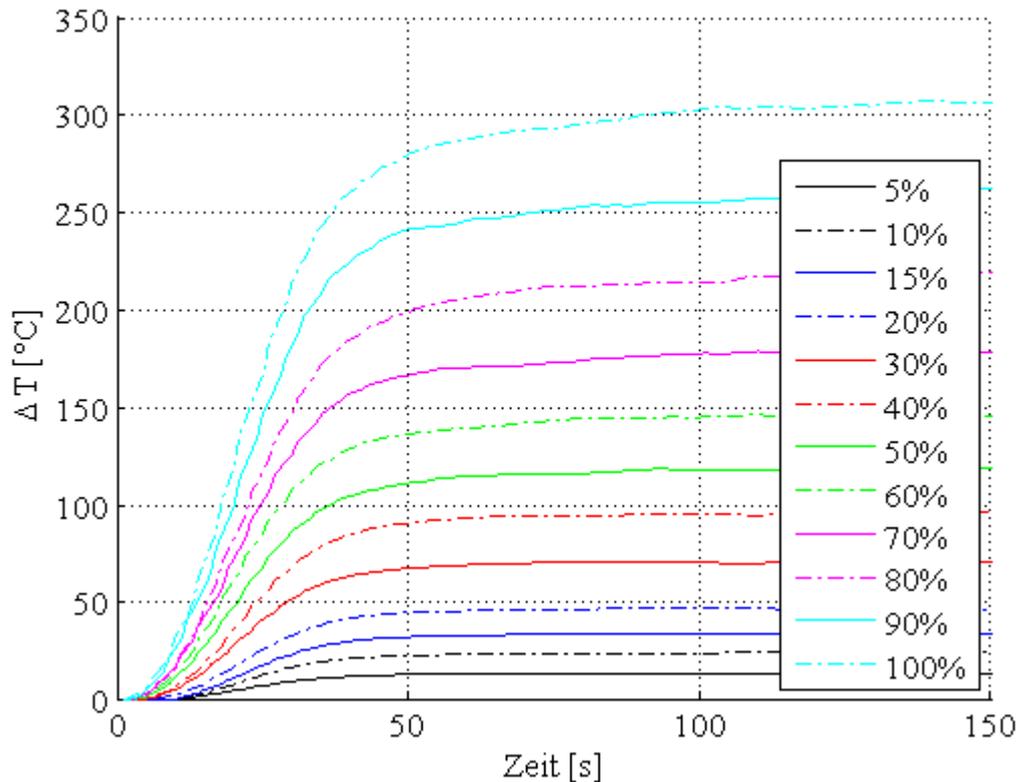


Abbildung 15: Temperaturerhöhung bei definiertem Propangasstrom

Für die Versuchsauswertung muss aus den Kalibrierversuchen die Proportionalitätskonstante  $K$  des Kalorimeters ermittelt werden. Dazu wird das Signalübertragungsverhalten des DSCs benötigt und mit diesem kann schließlich der Reaktionswärmestrom mit Hilfe der Fast-Fourier-Transformation errechnet werden.

Diese Berechnungen erfolgen auf idente Weise wie in den Arbeiten von Mandl und Maurer. Dort können die nachfolgenden Berechnungsschritte näher nachgelesen werden. [19, 27]

### 4.2.1 Energiebilanz des Strömungskalorimeters

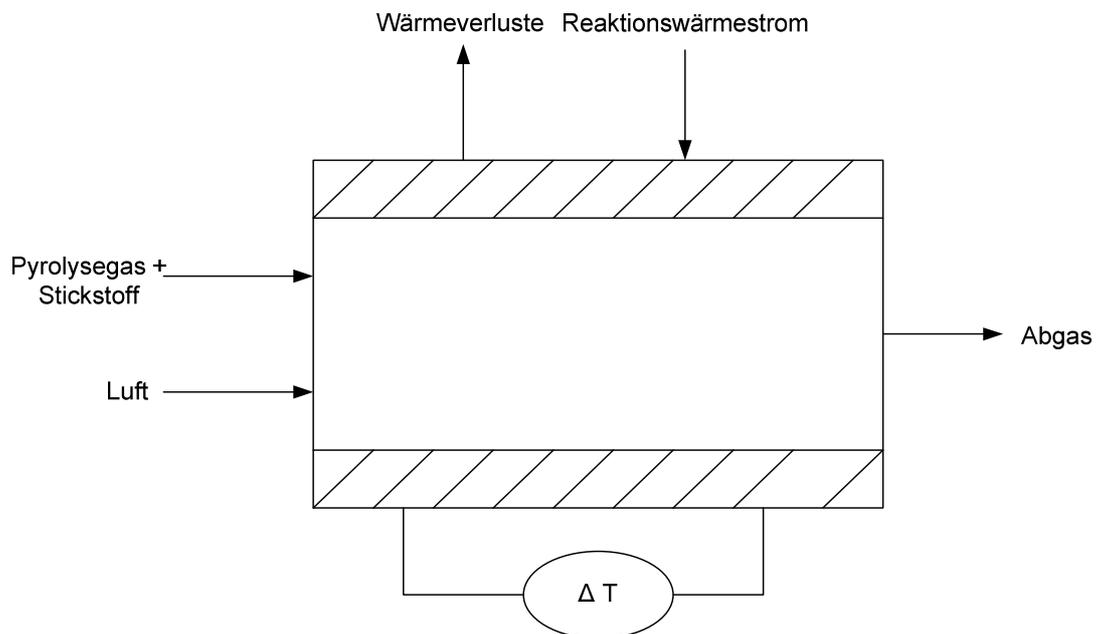


Abbildung 16: Energiebilanz des Strömungskalorimeters

Zur Ermittlung des Reaktionswärmestromes  $\dot{Q}_r$  wird die Temperaturdifferenz bei der Oxidationsreaktion im Katalysator benötigt. In der Energiebilanz über das Strömungskalorimeter (vgl. mit Abbildung 16) ist zu beachten, dass die Enthalpie der eintretenden Gasströme gleich jener der austretenden ist.

$$\dot{H}_{\text{Pyrolysegas}} + \dot{H}_{N_2} + \dot{H}_{\text{Luft}} + \dot{Q}_R = \dot{H}_{\text{Austritt}} + \dot{Q}_{\text{Verlust}} \quad (4.1)$$

Nicht alle Informationen sind direkt zu verwenden, daher müssen Vereinfachungen getroffen werden. Das Eintrittsgas durchströmt einen Wärmetauscher und daher kann die Temperatur als konstant angenommen werden.

$$T_{\text{Pyrolysegas}} = T_{N_2} = T_{\text{Luft}} = T_{\text{ein}} = \text{konst.} \quad (4.2)$$

Der Massenstrom des Pyrolysegases ist im Vergleich zum Verbrennungsluft- und Stickstoffstrom sehr gering und ist aus diesem Grund vernachlässigbar.

$$\dot{m}_{\text{ein}} = \dot{m}_{\text{aus}} = \dot{m}_{\text{Gas}} \quad (4.3)$$

Zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität des Gases werden nur die Verbrennungsluft und der Stickstoffstrom benötigt.

$$c_{p,Gas} = c_{p,Luft} * W_{Luft} + c_{p,N_2} * W_{N_2} = c_{p,ein} = c_{p,aus} \quad (4.4)$$

Der Wärmeverlust wird mithilfe des Wärmeübergangs ermittelt.

$$\dot{Q}_{Verlust} = K_{Verlust} * (T_{aus} - T_{ein}) \quad (4.5)$$

K ist die Proportionalitätskonstante des Kalorimeters. Dieser Wert ist abhängig von den getroffenen Vereinfachungen, der Strömungsgeschwindigkeit, vom Strömungsquerschnitt, der Dichte, der spezifischen Wärmekapazität des Strömungsmediums sowie dem Wärmeverlust an die Umgebung.

Werden alle Vereinfachungen miteinbezogen, so ergibt sich ein beinahe linearer Zusammenhang zwischen dem Reaktionswärmestrom und der Temperaturdifferenz.

$$\dot{Q}_R \approx \Delta T \quad (4.6)$$

Die Ermittlung der Proportionalitätskonstante K erfolgt für den stationären Fall mittels Kalibrierung. Der Pyrolysegasstrom von Weizenstrohpellets ist zeitlich nicht konstant und daher handelt es sich um einen instationären Fall. Dieses Problem kann nur über das Signalübertragungsverhalten des Strömungskalorimeters gelöst werden. [21]

## 4.2.2 Signalübertragungsverhalten

Darunter wird der zeitliche Zusammenhang zwischen Temperaturdifferenz und Reaktionswärmestrom verstanden. Der impulsartige Wärmeeintrag wird im Kalorimeter durch einen zeitlich verzerrten Verlauf der Temperaturdifferenz gemessen. Dies ist nur aufgrund von Wärmetransportphänomenen möglich. Das Signalübertragungsverhalten kann mit einer bekannten zugeführten Wärmemenge bestimmt werden.

Zur Kalibrierung des Strömungskalorimeters werden unterschiedliche Mengen an Propangas eingebracht (siehe Tabelle 4). Damit werden unterschiedliche Wärmeeinträge erreicht und nur so lässt sich das Temperaturspektrum des Katalysators von 470° C bis 800° C abdecken. [21]

Tabelle 4: Eingebraachte Energien für die Kalibrierung

$\frac{\dot{n}_{\text{Propan}}}{\dot{n}_{\text{Propan,max}}} [\%]$	$\dot{Q}_{\text{Propan}} [\text{W}]$
5	39,52
10	79,04
15	118,57
20	158,09
30	237,13
40	316,18
50	395,22
60	474,27
70	553,31
80	632,36
90	711,40
100	790,45

Um das Signalübertragungsverhalten zu bestimmen, muss die erste Ableitung vom Verlauf des Reaktionswärmestroms bezogen auf den Temperaturverlauf nach der Zeit gebildet und die Übertragungsfunktion  $E(t)$  ermittelt werden.

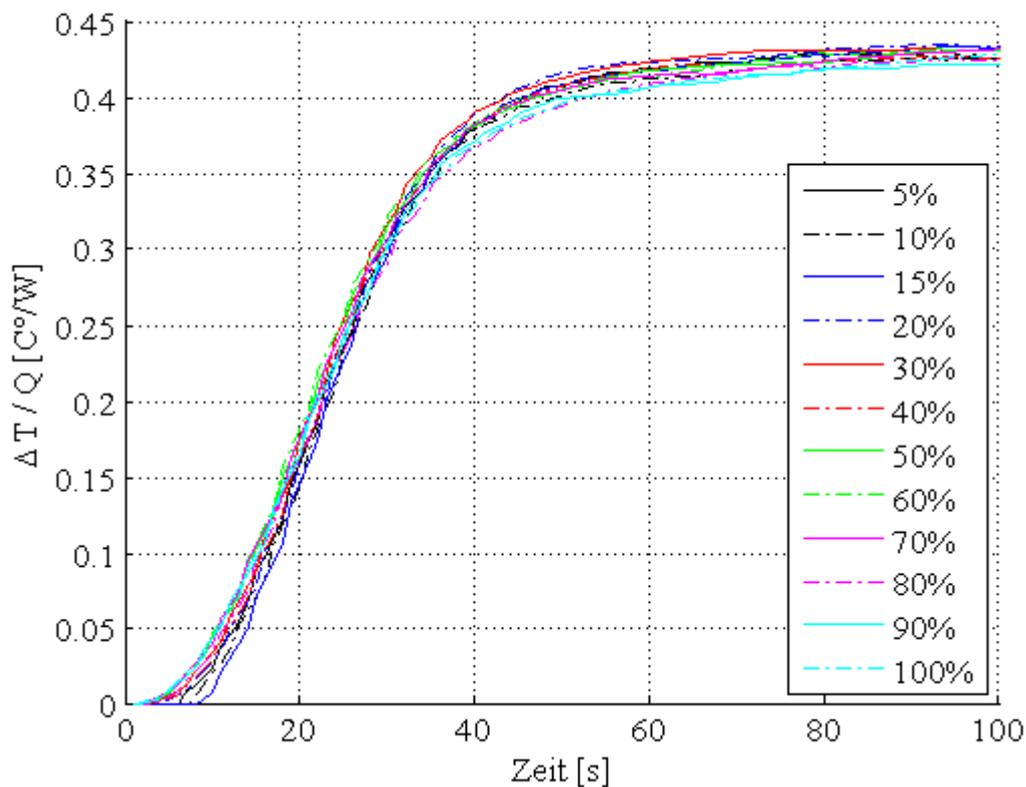


Abbildung 17: Relative Temperaturerhöhung bei der Kalibrierung

Dank der  $E(t)$  – Funktion und der gemessenen Temperaturdifferenz kann mittels Faltungsintegral 4.7 der Reaktionswärmestrom errechnet werden.

$$\Delta T(t) = \int_0^t \dot{Q}_R(\tau) * E(t - \tau) * dt \quad (4.7)$$

Dieses Faltungsintegral kann nicht direkt gelöst werden, da der Reaktionswärmestrom nicht bekannt ist. Zur Lösung wird daher die Fast- Fourier- Transformation (FFT), siehe Formel 4.8, angewendet.

$$Q_{R,j} = F^{-1} \left\{ \frac{F\{\Delta T_j\}}{F\{E_j\}} \right\} \quad (4.8)$$

Aufgrund der in Abbildung 18 zu sehenden kleinen Abweichungen zwischen den einzelnen Verläufen, ist es notwendig, mithilfe des Nichtlinearitätsmodells von Hammerstein ein lineares Übertragungsverhalten zu bestimmen.

Dabei wird der Reaktionswärmestrom in einen reduzierten Reaktionswärmestrom ( $\dot{Q}_{Red}$ ) und in die Nichtlinearitätskorrektur ( $\dot{Q}_{NLK}$ ) unterteilt. [21]

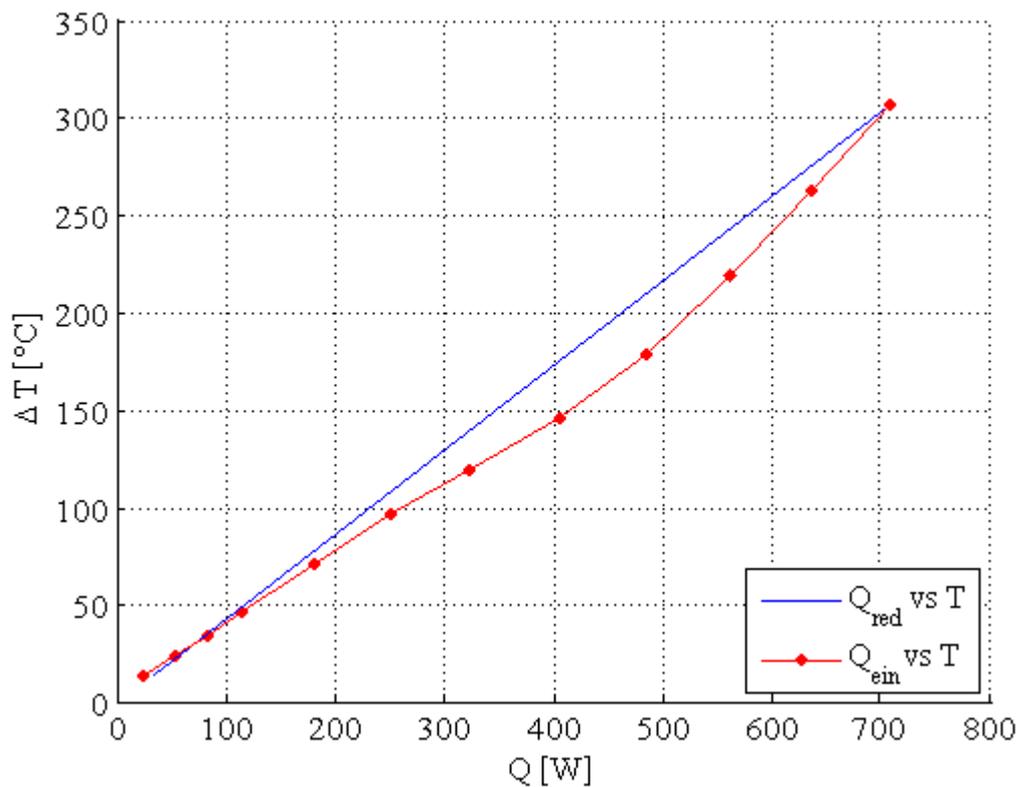


Abbildung 18: Temperaturdifferenz beim Reaktionswärmestrom und beim reduzierten Reaktionswärmestrom

In Abbildung 18 ist der Temperaturunterschied zwischen dem Reaktionswärmestrom und des reduzierten Reaktionswärmestroms dargestellt. Diese Differenz wird als Nichtlinearitätskorrektur bezeichnet.

Der reduzierte Reaktionswärmestrom ( $\dot{Q}_{Red}$ ) kann mit der bereits bekannten Signalübertragungsfunktion des Kalorimeters und der Temperaturdifferenz des Faltungsintegrals berechnet werden.

Der Katalysator, welcher sich im Strömungskalorimeter befindet, ist nicht in der Lage alle brennbaren Gase umzusetzen, daher entsteht ein Schlupf des Gases. Dieser Schlupf ist bei niedrigen Temperaturen deutlich zu sehen (siehe Abbildung 19). Das unverbrannte Gas wird im FID als Propanäquivalent in ppm gemessen.

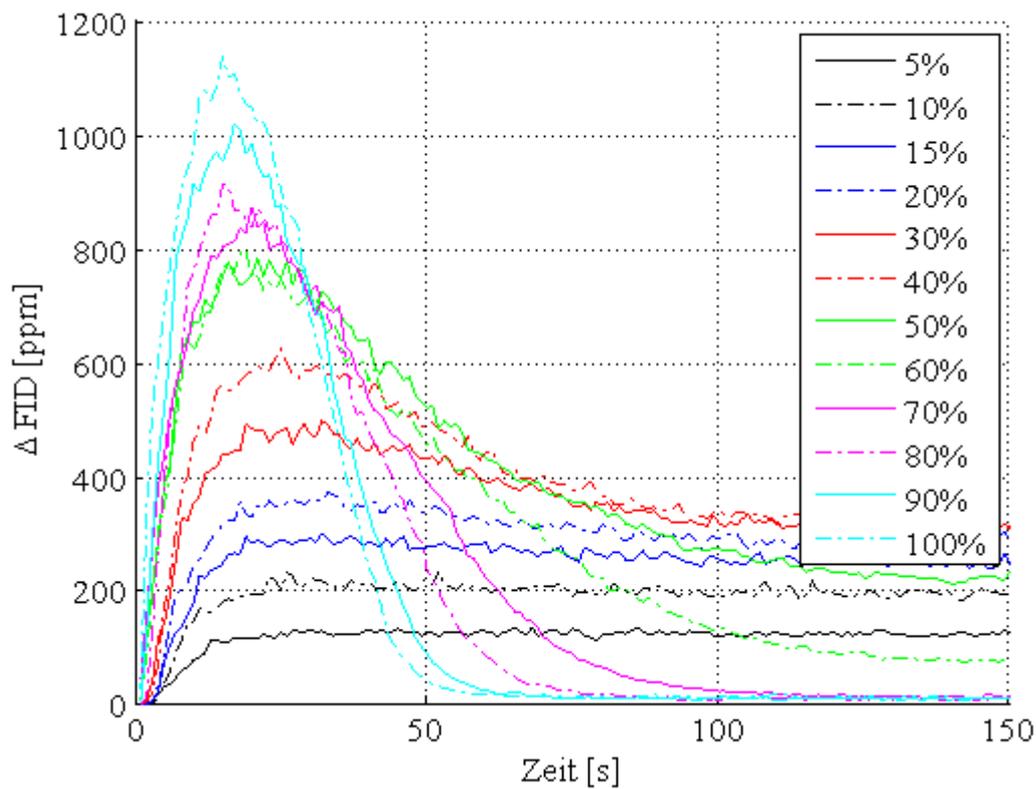


Abbildung 19: Schlupf des Propangases bei der Kalibrierung des Strömungskalorimeters

Zur Berechnung des gesamten Reaktionswärmestroms des Strömungskalorimeters, ist der Reaktionswärmestrom des Schlupfs  $\dot{Q}_{\text{Schlupf}}$  zu berücksichtigen. Der in der Formel 4.9 vorkommende  $\dot{V}_{\text{Schlupf}}$  hat die Einheit l/s.

$$\dot{Q}_{\text{Schlupf}} = \frac{\dot{V}_{\text{Schlupf}}}{22,4} * H_{U, \text{Propan}} \quad (4.9)$$

Der gesamte Reaktionswärmestrom  $\dot{Q}_{\text{ges}}$  ist die Summe des reduzierten Reaktionswärmestroms, der Nichtlinearitätskorrektur  $\dot{Q}_{\text{NLK}}$  und des Schlupfwärmestroms  $\dot{Q}_{\text{Schlupf}}$  (siehe Formel 4.10).

$$\dot{Q}_{\text{ges}} = \dot{Q}_{\text{red}} + \dot{Q}_{\text{NLK}} + \dot{Q}_{\text{Schlupf}} \quad (4.10)$$

Zur Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs benötigt man das Signalübertragungsverhalten des OXYMAT.

Die Ermittlung erfolgt gleich wie beim DSC und die korrigierte Sauerstoffkonzentration wird ebenfalls über das Faltungsintegral (siehe Formel 4.7) bestimmt. In nachfolgender Abbildung 20 ist Sauerstoffbedarf in Abhängigkeit der Zeit bei der Propanverbrennung dargestellt.

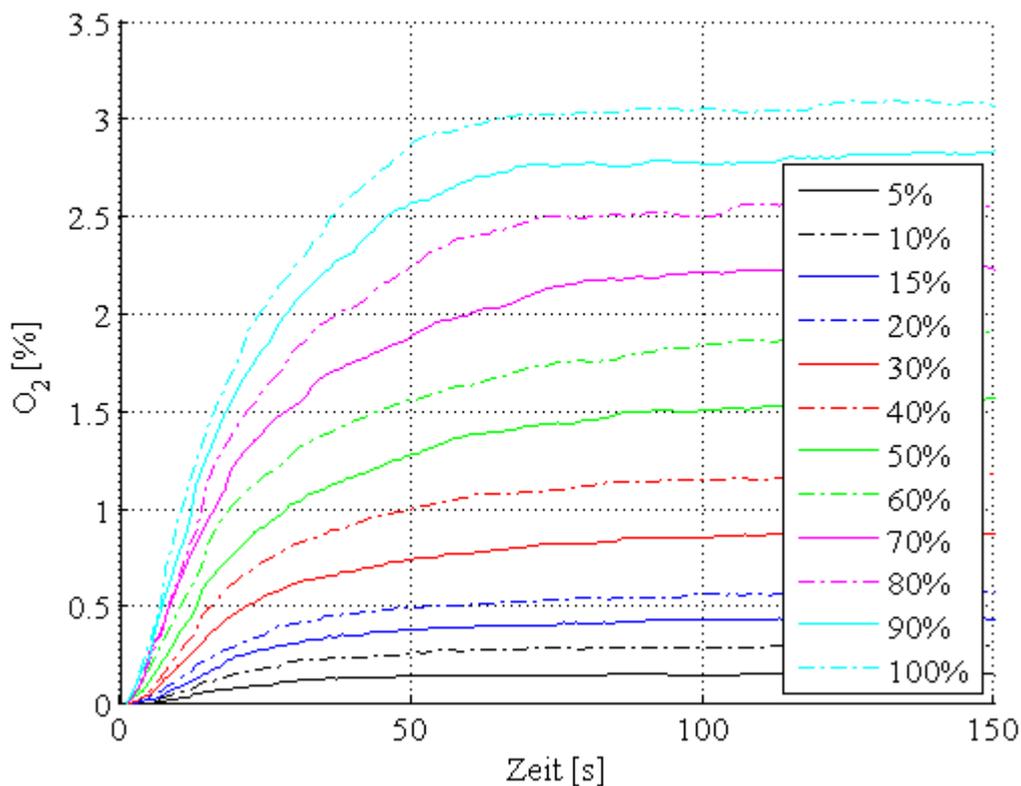


Abbildung 20: Sauerstoffbedarf bei der Verbrennung unterschiedlicher Propangasströmen

Die genaue Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs kann in der Diplomarbeit von Dipl. Ing. Martina Poppenwimmer nachgelesen werden. [21]

Nach der Kalibrierung konnte mit den eigentlichen Analysen mit der TGA – DSC – Anlage begonnen werden. Im nächsten Kapitel sind sämtliche Versuchsdaten zusammengefasst.

### 4.3 Versuchsdaten

Um eine korrekte Auswertung der Versuche zu gewährleisten, müssen alle Massen am Beginn und am Versuchsende bekannt sein.

Tabelle 5: Probenmassen zu Beginn und Ende der Pyrolysemessung

Versuch	Startmasse [g]	Endmasse [g]
<b>Weizenstrohpellets händisch pelletiert</b>		
Nr1.16.04.08	0,80	0,15
Nr2.17.04.08	0,75	0,16
Nr3.23.04.08	0,80	0,16
Nr4.23.04.08	0,83	0,21
Nr5.23.04.08	0,84	0,21
Nr6.23.04.08	0,90	0,19
Nr7.23.04.08	0,89	0,20
<b>Weizenstrohpellets händisch pelletiert + 3 % HOS</b>		
Nr2.24.04.08	0,78	0,13
Nr3.27.04.08	0,87	0,22
Nr4.27.04.08	0,89	0,18
Nr5.27.04.08	0,80	0,11
Nr6.27.04.08	0,87	0,18
Nr8.27.04.08	0,90	0,19
<b>Weizenstrohpellets händisch pelletiert + 6 % HOS</b>		
Nr2.29.04.08	0,97	0,20
Nr4.29.04.08	0,73	0,16
Nr6.06.05.08	0,77	0,15
Nr7.06.05.08	0,81	0,17
Nr8.06.05.08	0,89	0,24

Fortsetzung Tabelle 5	Startmasse [g]	Endmasse [g]
<b>Weizenstrohpellets händisch pelletiert + 10 % Melasse</b>		
Nr1.29.04.09	0,74	0,22
Nr2.29.04.09	1,00	0,30
Nr3.30.04.09	0,98	0,30
Nr4.30.04.09	0,98	0,30
Nr5.30.04.09	0,97	0,27
Nr8.05.05.09	1,01	0,25
Nr9.06.05.09	1,01	0,28
Nr10.13.05.09	1,01	0,32
Nr11.13.05.09	1,03	0,31
Nr12.13.05.09	1,01	0,27
Nr13.13.05.09	0,99	0,29
Nr14.14.05.09	1,01	0,29
Nr15.14.05.09	1,01	0,29
Nr16.14.05.09	1,01	0,29
<b>Weizenstrohpellets händisch pelletiert + 20 % Melasse</b>		
Nr1.06.05.09	1,05	0,24
Nr2.07.05.09	1,08	0,33
Nr3.07.05.09	1,05	0,32
Nr4.07.05.09	1,08	0,31
Nr5.07.05.09	1,05	0,33
Nr6.08.05.09	1,07	0,31
Nr7.08.05.09	1,06	0,31
Nr8.15.05.09	1,05	0,23
Nr9.15.05.09	1,01	0,31
Nr10.28.05.09	1,02	0,27
Nr12.28.05.09	1,03	0,28

Diese Massen werden anschließend zusammen mit den anderen während der Pyrolyse aufgezeichneten Daten in das MATLAB – Auswertungsprogramm eingegeben.

## 4.4 MATLAB Auswertungsprogramm

Während der Versuche werden die Temperaturänderung im Strömungskalorimeter, die Sauerstoff-, die Kohlendioxid- und die Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas sowie die Masseänderung des Aufgabegutes aufgezeichnet. Diese Datenreihen können im Mathematikprogramm MATLAB aufbereitet und zur Berechnung der Heizwert-, Sauerstoffverbrauchs-, Wärmestrom- und relativer Masseverlustverläufe verwendet werden. Um Schwingungen im Verlauf des Wärmestroms zu glätten, sind geeignete Filter in das Programm eingebaut. Das genaue MATLAB Programm ist im Anhang C nachzulesen.

Am Beginn der Versuchsauswertungen gab es Probleme beim Erstellen von korrekten Massenverlustverläufen. Wie im nachfolgenden Kapitel 4.5 genauer dargestellt, ist der Massenfit (mit Polynom 9ten Grades) am Versuchsbeginn nicht mit den Massenpunkten ident. Aus diesem Grund musste die Funktion für den Massenfit neu überarbeitet werden.

Die genaue Änderung und die damit verbundene Auswirkung kann im folgenden Kapitel 4.5 nachgelesen werden.

## 4.5 Korrektur des Massenfits

Da zur Berechnung des richtigen Heizwertverlaufes ein korrekter Massenverlustverlauf benötigt wird, muss eine geeignete Massenfitfunktion gefunden werden. Bei der Auswertung der eigenen Weizenstrohpellets mit und ohne Zusatzstoff erfolgt der Massenfit nicht nach einem Polynom 9ten Grades, wie im ursprünglichen Auswertungsprogramm vorgegeben, sondern es wird eine neue Funktion für den Massenfit mit dem Programm Table Curve ermittelt.

$$y = \frac{a + c * x^2 + e * x^4}{1 + b * x^2 + d * x^4} \quad (4.11)$$

In den nachfolgenden Abbildung 21 und 22 ist sehr gut zu erkennen, dass der neue Massenfit (Fit7923) den Verlauf des Massenverlusts sehr gut beschreibt. Beim Massenfit mit dem Polynom 9ten Grades werden vor allem die ersten Massenwerte nicht richtig gefittet.

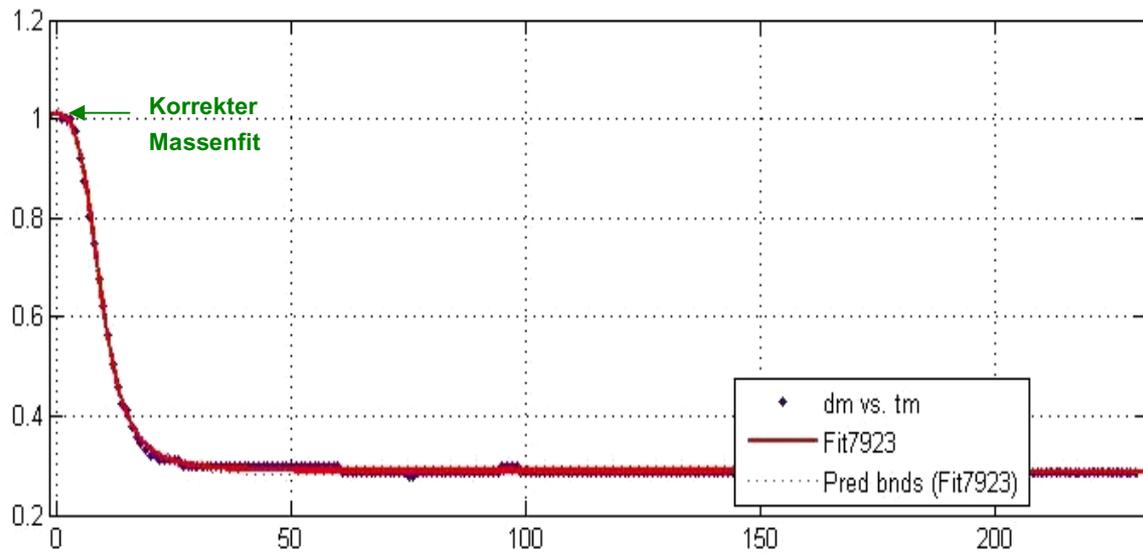


Abbildung 21: Massenfit mit neuer Funktion

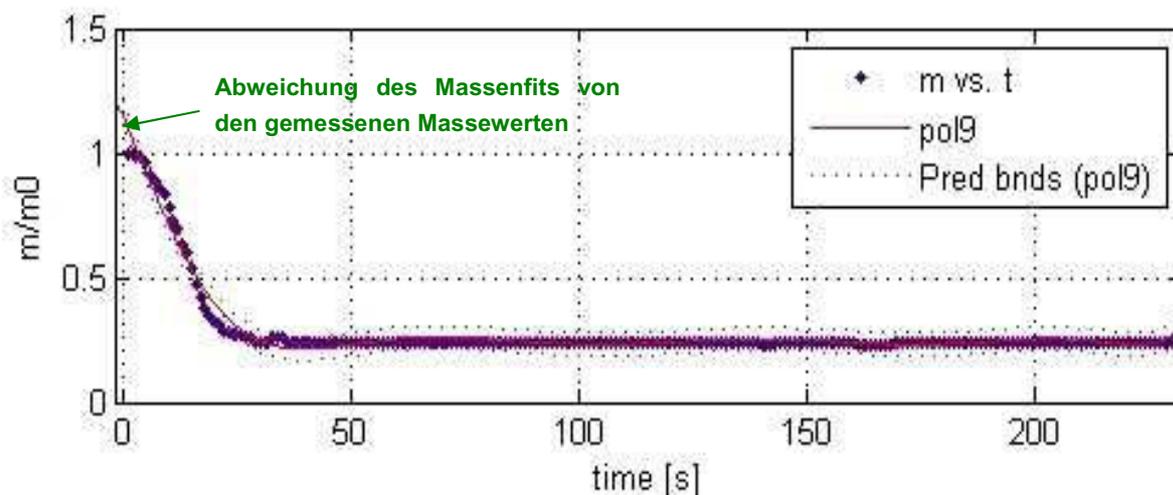


Abbildung 22: Massenfit mit Polynom 9ten Grades

Neben den Versuchen mit der TGA – DSC Anlage wurden auch noch die Wasser-, Aschegehalte und die Brenn- beziehungsweise Heizwerte bestimmt.

## 4.6 Bestimmung des Wassergehalts ( $\omega$ )

Es wurde der Wassergehalt von fertigen Weizenstrohpellets der Firma Meyer, von Weizenstroh, das nach DIN 51701 – 3 aufbereitet worden war, und ein unbehandeltes Weizenstroh ebenfalls der Firma Meyer bestimmt.

Zusätzlich werden noch die Wassergehalte vom aufbereiteten Weizenstroh in Kombination mit den Zusatzstoffen Hochofenschlacke (3 % und 6 %) und Melasse (10 % und 20%) ermittelt.

Die Wassergehaltsbestimmung erfolgt in Anlehnung an DIN 51718. Es werden 3 idente Versuche pro Probe durchgeführt. Die Trocknung erfolgt in einem Vakuumtrockenschrank der Firma HERAEUS GmbH vom Typ RVT/220. Zur Errechnung des Wassergehaltes ( $\omega$ ) wird die Formel 4.12 verwendet. [28]

Sämtliche Einzelergebnisse können in Anhang A nachgelesen werden.

$$\omega = \frac{(m_1 - m_2)}{m_3} * 100 \quad (4.12)$$

$m_1$  = Masse von Gefäß + feuchte Probe

$m_2$  = Masse von Gefäß + trockene Probe

$m_3$  = Masse von feuchter Probe

## 4.7 Aschegehaltsbestimmung

Der Aschegehalt wird ebenfalls für Weizenstroh und für Weizenstroh kombiniert mit Zusatzstoffen bestimmt. Die beiden eingesetzten Zusatzstoffe sind wieder Hochofenschlacke und Melasse.

Hochofenschlacke (HOS): Die eingesetzte Hochofenschlacke enthält 1,13 %  $K_2O$ , 34,33 %  $CaO$  und 8,58 %  $MgO$ . Durch den hohen  $CaO$  Anteil der HOS kommt es zur gewünschten Erhöhung des Ascheschmelzpunktes des Weizenstrohs. Jedoch wird durch ihren Einsatz, der Brenn- beziehungsweise Heizwert verringert.

Bei den Versuchen werden 3 % beziehungsweise 6 % der Hochofenschlacke beigemischt.

**Melasse:** Melasse ist ein honigartiger dunkelbrauner Zuckersirup, der als Nebenprodukt bei der Zuckerherstellung anfällt (siehe Abbildung 23). Sie besteht aus 18 – 22 % Wasser, 30 – 36 % Saccharose, 17 – 24 % Invertzucker, 6 – 9 % Asche sowie Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen, Kupfer, Phosphor, Spuren von Chrom und den meisten Vitaminen der B-Gruppe.[29]



Abbildung 23: Melasse

Bei den Versuchen werden 10 % und 20 % Melasse zum Weizenstroh hinzugegeben. Die Melasse muss vor jedem Versuch erhitzt und durchgemischt werden, um annähernd homogen zu sein.

Auch zur Aschegehaltsbestimmung werden von jeder Substanz drei ähnliche Proben hergestellt.

Sämtliche mit Proben gefüllten Tiegel kommen in den Veraschungsmuffelofen vom Typ MR170 der Firma HERAEUS GmbH. Dieser Ofen heizt sich mit konstanter Heizrate in 60 Minuten auf  $500 \pm 10^\circ\text{C}$  auf. Die Proben bleiben nach einer weiteren Erwärmung des Ofens bei konstant gehaltenen  $550^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  für 75 Minuten im Ofenraum.

Alle Einwaagen und Einzelergebnisse sind in Anhang A angeführt.

Der Aschegehalt (A) wird mit nachfolgender Formel 4.13 berechnet. [6]

$$A = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad (4.13)$$

$m_1$  = Masse des leeren Tiegels

$m_2$  = Masse des Tiegels + Einwaage

$m_3$  = Masse des Tiegels + Asche

## 4.8 Brennwertbestimmung mit Bombenkalorimeter

Das zur Brennwertbestimmung verwendete IKA Bombenkalorimeter ist in Abbildung 24 zu erkennen.



Abbildung 24: IKA Bombenkalorimeter

Für die Messungen werden die Proben mit Paraffinöl vermischt. Das Paraffinöl führt zu einer leichteren Zündung im Kalorimeter. Wichtig ist es die zugeführte Fremdenergie des Öls zu berücksichtigen.

Der Heizwert lässt sich über den jeweiligen Wasser- und Wasserstoffgehalt der Probe ermitteln (siehe Kapitel 3.5). Bei den Versuchen mit den Pyrolysekoksproben entspricht der Brennwert dem Heizwert, da in diesem Fall die Feuchte mit Null angenommen werden kann.

Sämtliche im Bombenkalorimeter gemessenen Brennwerte können in Anhang A nachgelesen werden.

## 5 Versuchsergebnisse

Am Beginn dieses Kapitels werden alle Ergebnisse aufgelistet, die notwendig sind, um die Energiebilanz der TGA – DSC – Anlage zu schließen. Mit den durch das Bombenkalorimeter bestimmten Heizwerten und der Wassergehalte ( $\omega$ ) kann eine theoretische Energiezufuhr  $E_{theor}$  (siehe Formel 5.1) errechnet werden.

$$E_{theor} = H_{u_{wf,Probe}} * m_{Probe} * (1 - \omega) - H_{u,Koks} * m_{Koks} \quad (5.1)$$

Diese  $E_{theor}$  wird mit der Energiezufuhr der Versuche verglichen. Die entstehende Abweichung zwischen der theoretischen und der gemessenen Energiezufuhr wird in Prozent angegeben. Ist diese Abweichung zu groß, sind die Verläufe nicht richtig und der Versuch kann nicht verwendet werden.

### 5.1 Wassergehalt ( $\omega$ )

Der Wassergehalt wird nach ISO 1171 – 1981 bestimmt. In folgender Tabelle 6 sind alle für die spätere Auswertung benötigten Wassergehalte aufgelistet und zum Vergleich in Abbildung 25 graphisch dargestellt.

Tabelle 6: Wassergehalte

Probe	Wassergehalt [%]
Weizenpellets der Firma Meyer	5,75
Weizenstrohpellets händisch pelletiert	7,96
Weizenstrohpellets händisch pelletiert + 3 % HOS	7,44
Weizenstrohpellets händisch pelletiert + 6 % HOS	7,22
Weizenstrohpellets händisch pelletiert + 10 % Melasse	8,07
Weizenstrohpellets händisch pelletiert + 20 % Melasse	8,18
Melasse	11,00

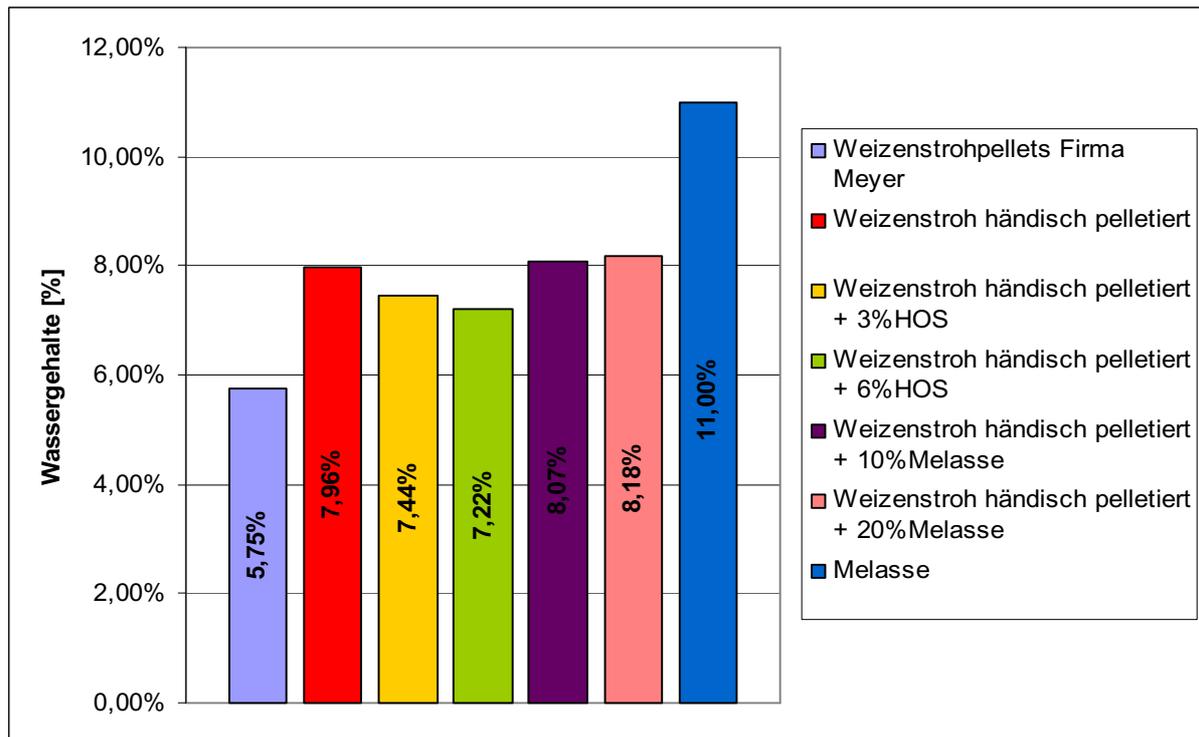


Abbildung 25: Wassergehalte der untersuchten Proben

Wie in Abbildung 25 zu erkennen ist, sinkt der Wassergehalt durch die Zugabe von Hochofenschlacke. Wird Weizenstroh jedoch mit Melasse kombiniert, so steigt der Wassergehalt. Dies lässt sich mit dem höheren Wassergehalt (11 %) der Melasse erklären. Die maschinell hergestellten Weizenstrohpellets der Firma Meyer sind trockener, da sie mit einem deutlich höheren Pelletspressdruck hergestellt wurden.

## 5.2 Heizwerte

Die in nachfolgender Abbildung 26 dargestellten Heizwerte wurden wie in Kapitel 3.3.5 gezeigt ermittelt.

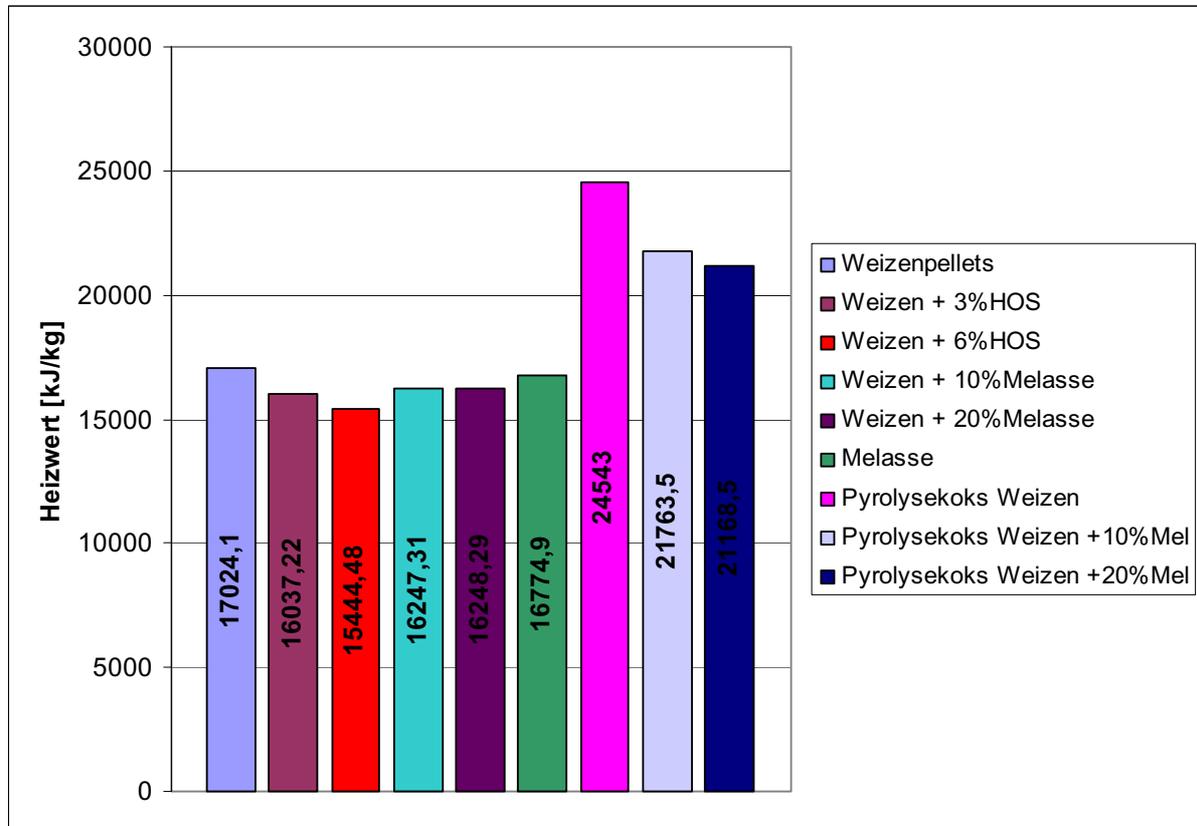


Abbildung 26: Heizwerte

Durch die Kombination mit Hochofenschlacke verringert sich der Heizwert ebenso wie mit Melasse. Es gibt jedoch kaum einen Unterschied, ob 10 % oder 20 % Melasse zugegeben werden.

Die Heizwerte und die Massen der einzelnen Pyrolysekoks werden ebenfalls für das Versuchsauswertungsprogramm benötigt, da sie in die Energiebilanz eingehen.

### 5.3 Aschegehalte

Die Bestimmung der Aschegehalte wurde wie in Kapitel 4.7 beschrieben durchgeführt. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Aschegehalte

Probe	Aschegehalt [%]
Weizenstrohpellets	8,74
Weizenstrohpellets + 3 % HOS	11,46
Weizenstrohpellets + 6 % HOS	14,03
Weizenstrohpellets + 10 % Melasse	9,03
Weizenstrohpellets + 20 % Melasse	8,98
Melasse	9,15

Der Aschegehalt der reinen Weizenstrohpellets beträgt 8,74 %. Dieser Wert liegt innerhalb der in Abbildung 1 dargestellten Aschegehaltssäulen. Der Aschegehalt ändert sich durch die Kombination mit Melasse kaum, da diese einen fast gleich hohen Gehalt an mineralischen Stoffen aufweist (siehe Tabelle 7). Deutlich anders verhält es sich bei der Zugabe von Hochofenschlacke, denn hierbei steigt der Aschegehalt stark an. Der Grund dafür ist, dass die HOS kein organisches Material enthält, somit nicht verbrennt und vollständig in der Asche zurückbleibt. Im nächsten Kapitel wird auf die Verläufe der einzelnen Versuche näher eingegangen.

### 5.4 Ergebnisse der Versuche mit der TGA – DSC Anlage

Die Ergebnisse, welche mit der TGA – DSC Anlage erzielt werden, können Auskünfte über das unterschiedliche Pyrolyseverhalten der einzelnen Aufgabestoffe geben. Für sämtliche Versuche werden Diagramme über deren Heizwert-, Masseverlust-, und Wärmestromverlauf erstellt.

In den Abbildungen 27 – 39 erfolgen die Darstellungen der einzelnen Versuchsergebnisse mit den daraus resultierenden Mittelwerten. Berücksichtigt werden nur jene Versuche mit vergleichbaren Verläufen. Das bedeutet, dass in den Diagrammen keine Ausreißer eingezeichnet sind.

Bei jeder Versuchsreihe müssen immer zwei Pellets mit einer Länge von jeweils circa 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm verwendet werden. Dadurch wird eine Masse von circa 1 g erreicht. Dies ist notwendig, um eine möglichst genaue Messung der Waage zu gewährleisten.

Die Mittelwertverlaufskurve sind in allen Diagrammen rot dargestellt und werden für die Vergleiche im nachfolgenden Kapitel 5.5 herangezogen.

### 5.4.1 Händisch gepresste Weizenstrohpellets

Die händisch gepressten Weizenstrohpellets ohne Zusatzstoff wiegen zwischen 0,4 – 0,45 g und pro Versuch werden zwei Stück Pellets eingesetzt.

Das MATLAB – Auswertungsprogramm ermittelt die Temperaturabweichung (T – Fehler) und die Sauerstoffabweichung (O<sub>2</sub> – Fehler) der theoretisch errechneten Werte gegenüber den Messwerten bei der Pyrolyse. Der Abweichungswert theoretischer zu tatsächlicher Energiezufuhr ist umso geringer, je genauer die Messung ist. Durch eine ungenaue Massemessung des entstandenen Pyrolysekoks kann die „Abweichung“ bis zu 12 % betragen, da die Pyrolysekoksmasse bei der Berechnung der theoretischen Wärmemenge eine wichtige Rolle spielt (siehe Formel 5.1).

Es kann sein, dass ein geringer Teil des festen Rückstandes von der Waage geblasen wird und somit die Abweichung negativ beeinflusst wird. Außerdem gibt es am Ende der Verläufe Schwankungen des Waagensignals und im Auswertungsprogramm kann nur einer dieser Werte als Endmasse eingesetzt werden.

Ein Unterschied von  $\pm 0,01$  g Pyrolysekoks führt bereits zu einer starken Veränderung der Abweichung. Die Ergebnisse für die händisch gepressten Pellets können aus Tabelle 8 abgelesen werden.

Tabelle 8: T – Fehler, Abweichungen und O<sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Pellets

Versuchsnummer	Datum	T-Fehler [%]	Abweichung [%]	O <sub>2</sub> -Fehler [%]
1	16.04.08	1,0859	7,4501	1,1836
2	17.04.08	1,0630	-11,6884	1,5444
3	23.04.08	1,2065	0,2892	1,3326
4	23.04.08	0,9532	-1,5441	1,0616
5	23.04.08	1,0538	-6,6208	1,2538
6	23.04.08	1,0608	8,1050	0,9159
7	23.04.08	1,1158	4,9121	1,1053

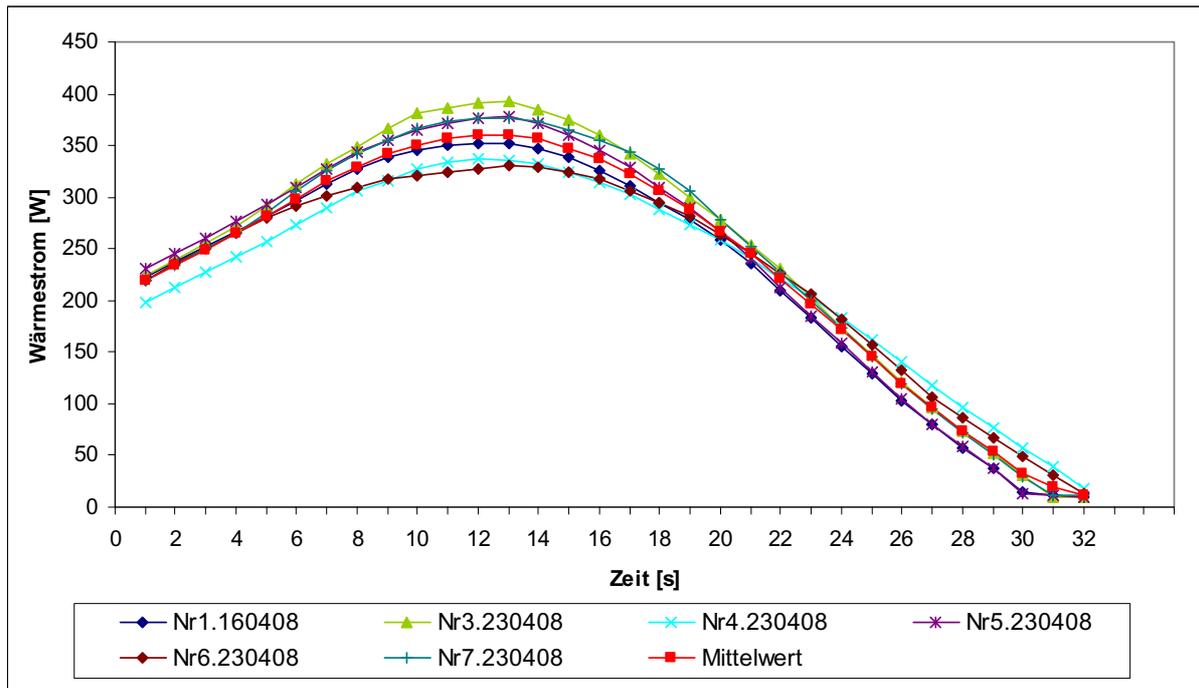


Abbildung 27: Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets mit einer Länge von 15 mm und 6 mm Durchmesser (Startmasse zwischen 0,8 und 0,9 g)

Die Reaktionswärmeströme (siehe Abbildung 27) haben sehr ähnliche Verläufe. Die kleinen Abweichungen können mit den leicht unterschiedlichen Massen der aufgegebenen Pellets begründet werden. Obwohl sich die Wärmestrommaxima leicht unterscheiden, ist die gesamte freiwerdende Wärmemenge bei sämtlichen Versuchen in etwa gleich groß. Sie entspricht der Fläche unter der jeweiligen Kurve. Wie in Abbildung 27 zu sehen, endet der Verlauf mit dem höchsten Maximum (Versuchsnummer 3) als erster und jener mit dem geringsten Maximum (Versuchsnummer 6) als letzter. Die Differenz zwischen höchstem und niedrigstem Wert beim Wärmestrommaximum beträgt 67 W. Die geringen zeitlichen Veränderungen sind mit der händischen Pelletsherstellung zu begründen, da der Pressdruck nicht immer vollkommen gleich ist. Trotzdem kann festgestellt werden, dass die Pyrolyse nach circa 31 Sekunden endet.

In Abbildung 28 sind die relativen Masseverluste der einzelnen Proben dargestellt. Die Abnahme der Startmasse beginnt bereits nach der ersten Sekunde. Die Kurven fallen sehr steil nach unten und bereits nach 13 Sekunden ist nur noch 50 % der Ausgangsmasse am Waagenkorb übrig. Wie aus Abbildung 28 hervorgeht ist der Masseverlust noch circa 31 Sekunden konstant. Die Schwankungen, vor allem am Versuchsbeginn und am Ende, sind auf Waagenbewegungen im Ofenraum zurückzuführen. Da die Massenverluste gefittet werden, wirken sich die leichten Schwingungen jedoch nicht auf das Ergebnis des  $H_U$  – Verlaufs aus. Der Anteil an Pyrolysekoks bei den selbst gepressten Pellets ohne Zusatzstoff beträgt circa 23 Gew%. Das bedeutet, dass annähernd 77 Gew% der Weizenstrohpellets pyrolysiert werden.

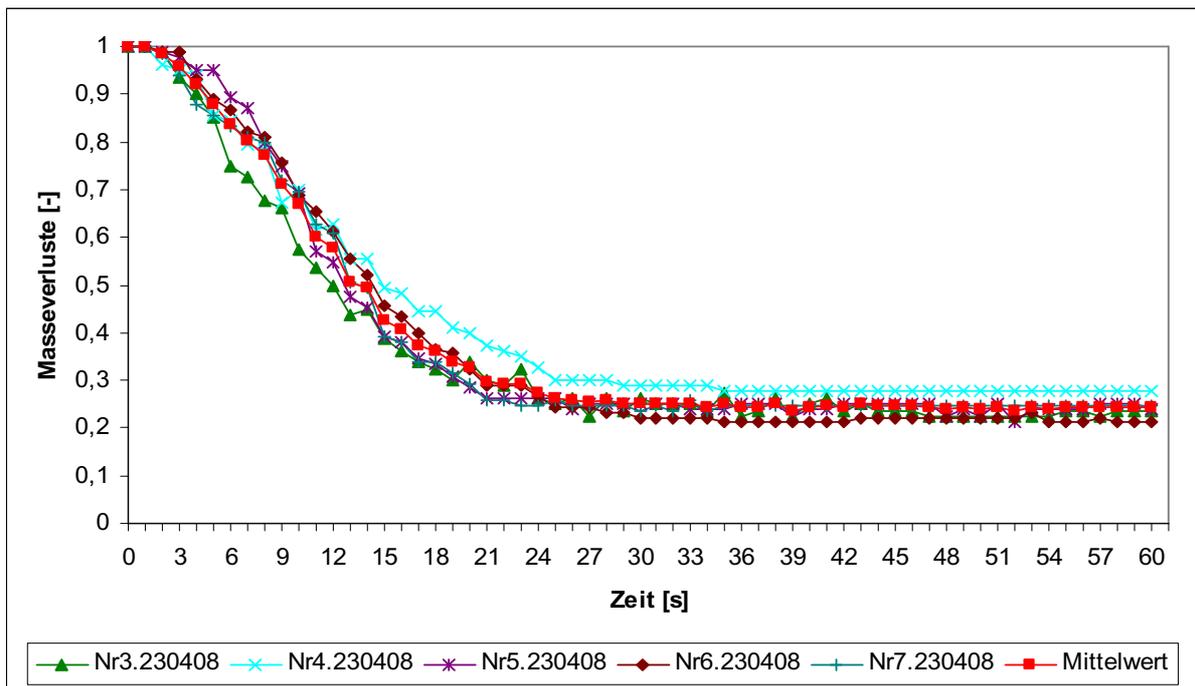


Abbildung 28: Masseverluste der händisch gepressten Pellets mit einer Länge von 15 mm und 6 mm Durchmesser (Startmasse zwischen 0,8 und 0,9 g)

Der ermittelte Reaktionswärmestrom und der aufgezeichnete Masseverlustverlauf sind die Grundlagen zur Berechnung des Heizwertverlaufes.

Abbildung 29 zeigt die Heizwertverläufe und den sich daraus ergebenden Mittelwert. Die ersten Kurvenpunkte sind nach 5 beziehungsweise 6 Sekunden eingezeichnet. Alle früheren Messpunkte waren Ausreißer. Die Verläufe steigen rasch an und erreichen die Heizwertmaxima nach 24 Sekunden. Diese liegen knapp unter 30000 kJ/kg. Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Heizwertmaximum liegt bei beinahe 1600 kJ/kg. Das Ende der Pyrolyse erfolgt, wie auch schon in den Abbildungen 27 und 28 zu erkennen, nach ungefähr 31 Sekunden. Die geringen Unterschiede bei der Startmasse spielen bei den Heizwertverläufen keine Rolle, da diese auf ein Kilogramm normiert werden. Wichtiger ist, dass die Pelletslänge und der Durchmesser fast konstant sind. Sonst würde sich dies sehr wohl auf das Entweichen und eventuell auf die Zusammensetzung des Gases auswirken.

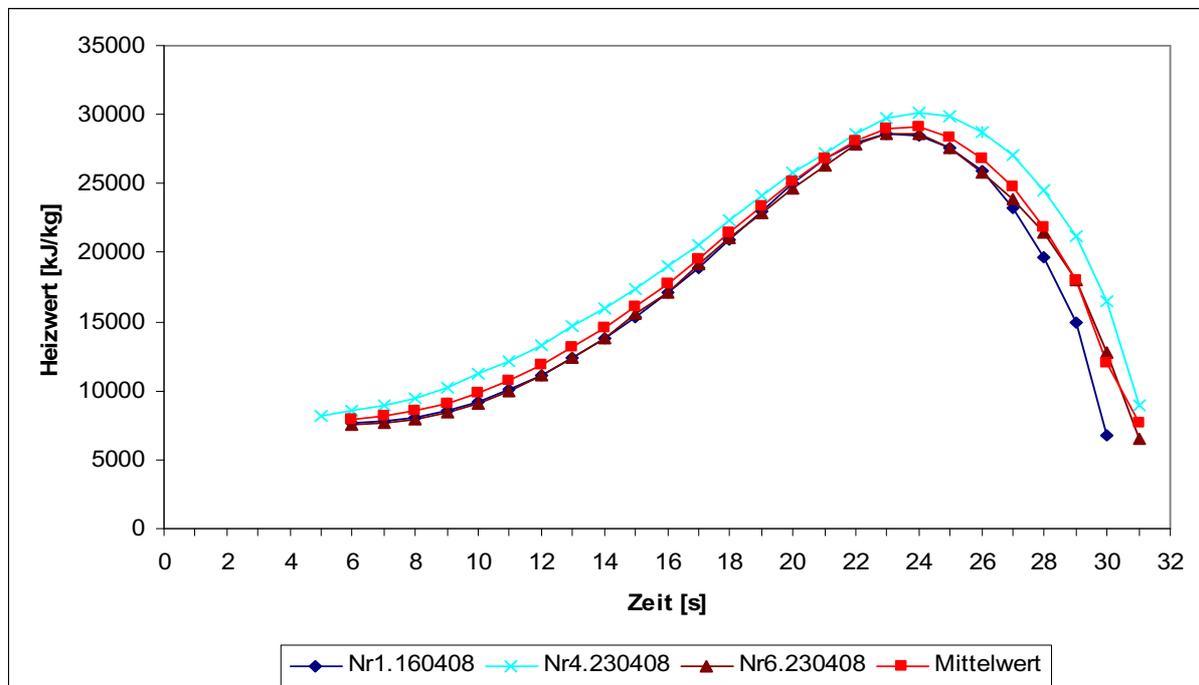


Abbildung 29: Heizwertverläufe der händisch gepressten Pellets mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse zwischen 0,8 und 0,9 g)

### 5.4.2 Händisch gepresste Weizenstrohpellets + 3 % Hochofenschlacke

In diesem Kapitel sind sämtliche Versuche der Weizenstrohpellets in Kombination mit 3 % Hochofenschlacke dargestellt. Das Gewicht bei den selbst gepressten Weizenstrohpellets + 3 % HOS liegt ebenfalls bei 0,4 g bis 0,45 g. Abermals kamen 2 Pellets pro Messung zum Einsatz.

Wie in Tabelle 9 zu erkennen, gibt es nicht zu allen Versuchsnummern Ergebnisse. Die Probenaufgabe erwies sich als nicht so einfach, da die Pellets manchmal nicht auf dem Waagenkorb gelandet sind.

Tabelle 9: T – Fehler, Abweichungen und O<sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Pellets + 3 % HOS

Versuchsnummer	Datum	T-Fehler [%]	Abweichung [%]	O <sub>2</sub> -Fehler [%]
2	24.04.08	1,1107	-17,5180	1,7548
3	27.04.08	1,1714	-10,1796	1,2984
4	27.04.08	1,0014	-0,0153	1,1375
5	27.04.08	1,5915	13,7061	1,2979
6	27.04.08	1,6944	7,8552	1,1457
8	27.04.08	1,0912	4,1839	1,1719

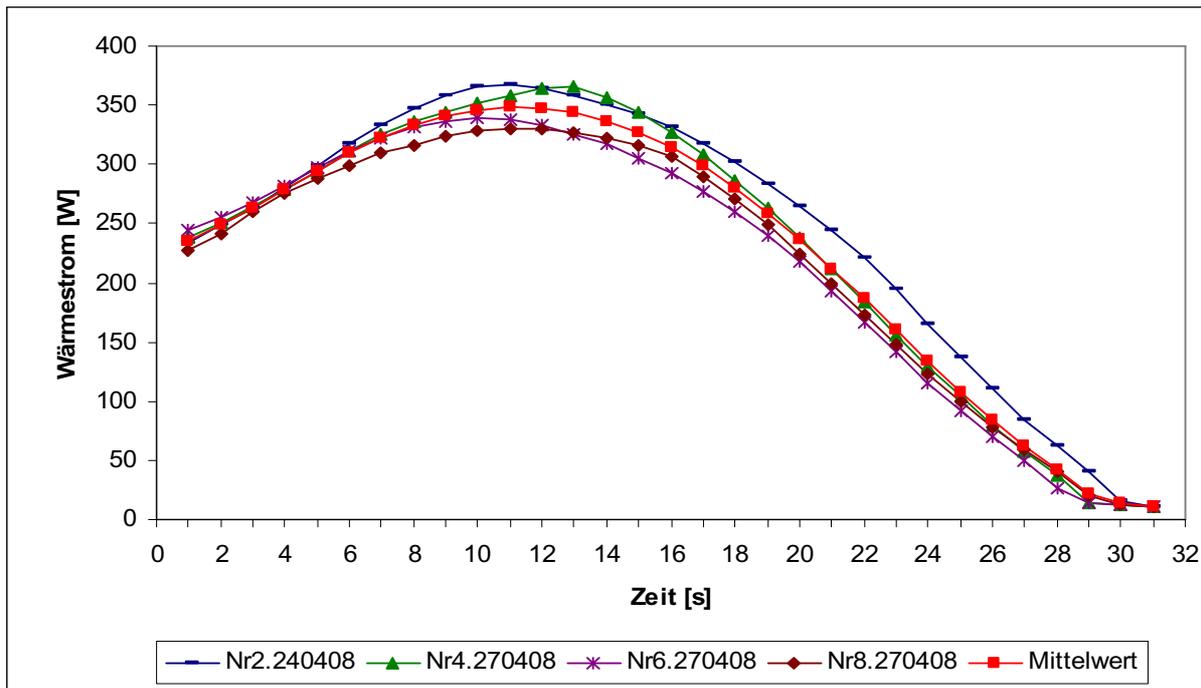


Abbildung 30. Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets + 3 % HOS mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 0,78 bis 0,9 g)

Bei den Wärmeströmen (siehe Abbildung 30) der selbst gepressten Pellets + 3 % Hochofenschlacke fällt auf, dass die Verläufe bei einem Wert von circa 240 W starten. Sie steigen dann auf 330 bis 367 W an. Nach dem erreichten Maximum fällt die Kurve rasch ab und die Pyrolyse endet nach ungefähr 31 Sekunden. Die geringen Unterschiede bei den Reaktionswärmeverläufen lassen auf Abweichungen hinsichtlich des Hochofenschlackenanteils zurückführen. Der Grund für diese Differenzen ist, dass immer wieder Spuren von HOS an der Wand der Pelletspressmatrix haften geblieben sind. Der Hochofenschlackeanteil bei Versuchsnummer 2 dürfte am geringsten gewesen sein, da hier das Wärmestrommaximum eher hoch und das Heizwertmaximum am niedrigsten sind.

In nachfolgender Abbildung 31 sind die Verläufe des Heizwertes und der Mittelwert der Masseverlustkurve dargestellt.

Die Heizwertmaxima liegen bei dieser Probenwahl etwas weiter auseinander als bei den reinen Weizenstrohpellets (siehe Kapitel 5.4.1). Die Erklärung hierfür sind ebenfalls die nicht vollkommen gleichen Mengen an zugegebener Hochofenschlacke.

Die einzelnen Verläufe beginnen in Abbildung 31 erst nach 6 bis 10 Sekunden, da die ersten Werte aufgrund starker Ausreißer weggelassen wurden. Danach steigen alle bis zu einem Maximum zwischen 31300 kJ/kg und 34800 kJ/kg an. Die Pyrolyse endet nach circa 30 Sekunden.

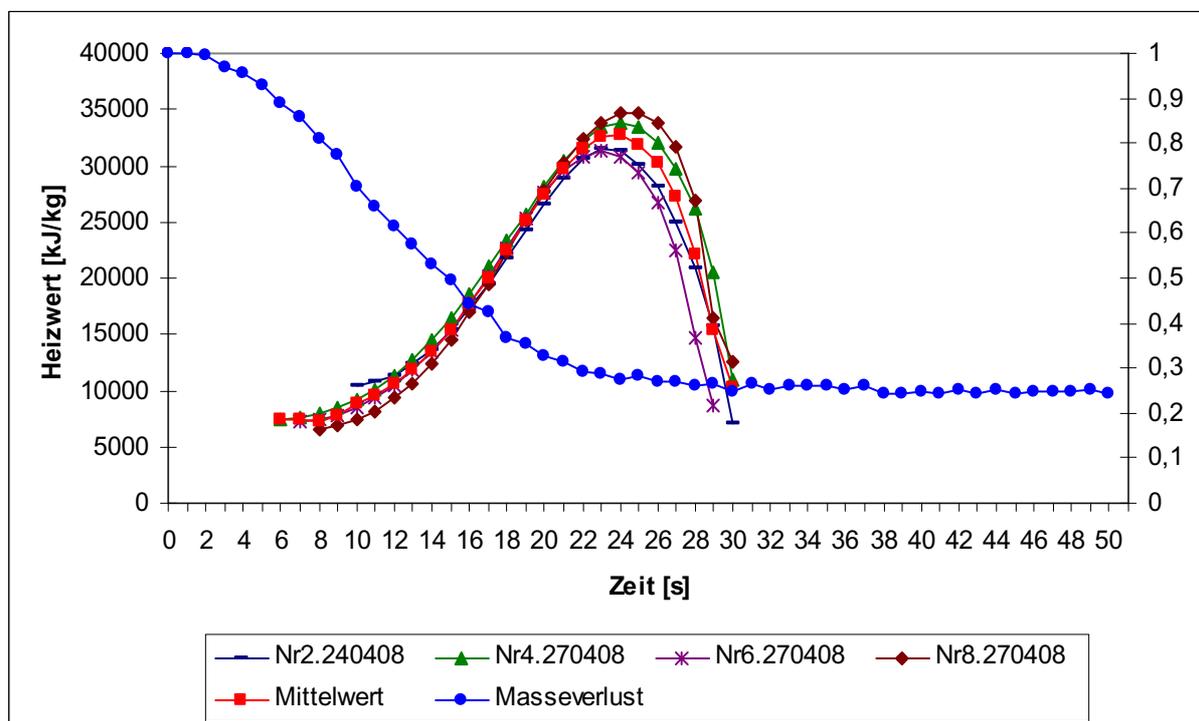


Abbildung 31: Vergleich des Heizwertverlaufs mit dem Masseverlust der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 3 % HOS, einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 0,78 bis 0,9 g)

Aus obiger Abbildung 31 lässt sich gut erkennen, dass sich nach 30 Sekunden ein konstanter relativer Masseverlust einstellt. Es werden circa 74 % des Aufgabegutes pyrolysiert. Auch der Heizwertverlauf endet nach der gleichen Zeit. Das Heizwertmaximum (nach 24 Sekunden) wird zu einem Zeitpunkt erreicht, wo der Masseverlust schon fast konstant ist. Das bedeutet, dass kurz vor dem Pyrolyseende die Gase am heizwertreichsten sind.

### 5.4.3 Händisch gepresste Weizenstrohpellets + 6 % Hochofenschlacke

In diesem Kapitel werden die Pyrolyseergebnisse der Weizenstrohpellets, die mit 6 % HOS kombiniert sind, gezeigt.

Das Startgewicht bei den händisch gepressten Weizenstrohpellets + 6 % Hochofenschlacke schwankt etwas mehr als bei allen anderen Probearten. Die Masse pro Pellet liegt zwischen 0,37 g und 0,48 g.

Tabelle 10: T – Fehler, Abweichungen und O<sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Pellets + 6 % HOS

Versuchsnummer	Datum	T-Fehler [%]	Abweichung [%]	O <sub>2</sub> -Fehler [%]
2	29.04.08	1,5528	15,9165	1,8645
4	29.04.08	2,2927	9,0856	2,5458
6	06.05.08	1,4962	3,9694	1,5589
7	06.05.08	1,4557	4,8997	1,5637
8	06.05.08	1,0328	-1,5401	1,1457

In den beiden folgenden Abbildungen fehlen die Verläufe zu den Versuchen 2 und 4. Diese weichen, wie aus Tabelle 10 hervorgeht, deutlich von den anderen ab. Der Grund ist eine unkorrekte Messung der Pyrolysekoksmaße.

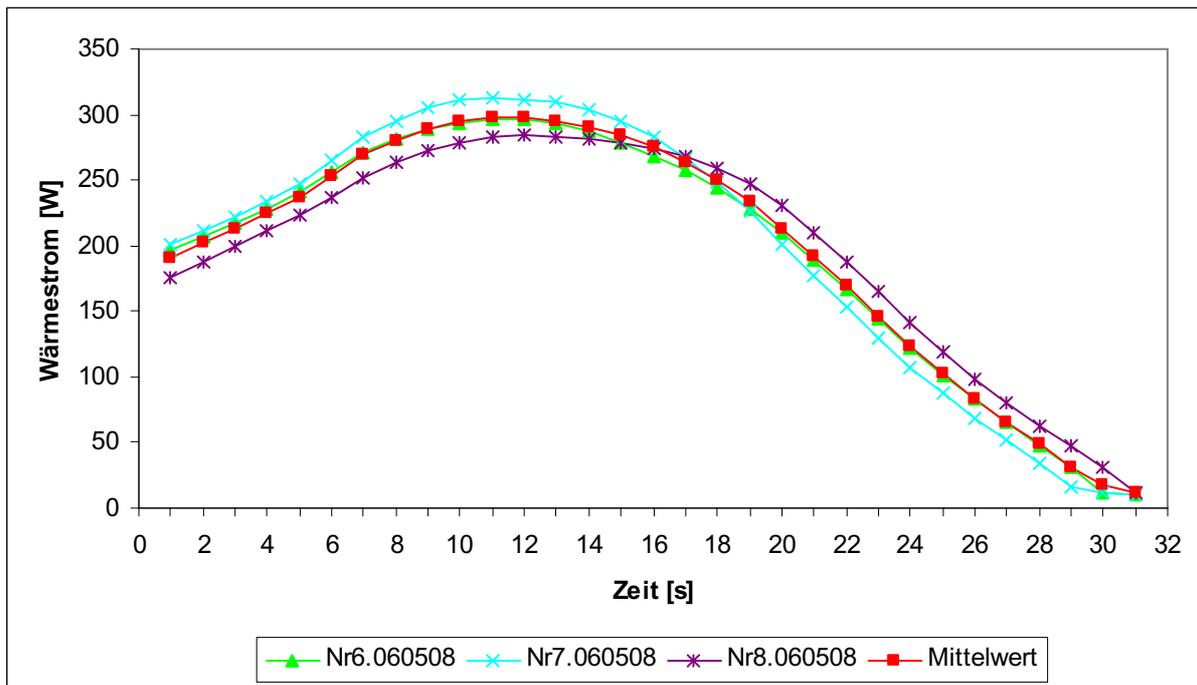


Abbildung 32: Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets + 6 % HOS mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6mm (Startmasse von 0,77 bis 0,89 g)

Die Reaktionswärmeströme (siehe Abbildung 32) weisen geringe Abweichungen untereinander auf. So ist die Differenz beim Wärmestrommaximum nur 29 Watt. Diese Maxima werden nach 11 Sekunden erreicht. Bei Versuch Nummer 7 steigt die Kurve am steilsten an. Sie endet aber als erste und deshalb sind die Flächen unter allen Kurven gleich groß. Das bedeutet, dass bei allen Versuchen die gleiche Menge an Energie frei wird. Die Pyrolyse endet nach 31 Sekunden.

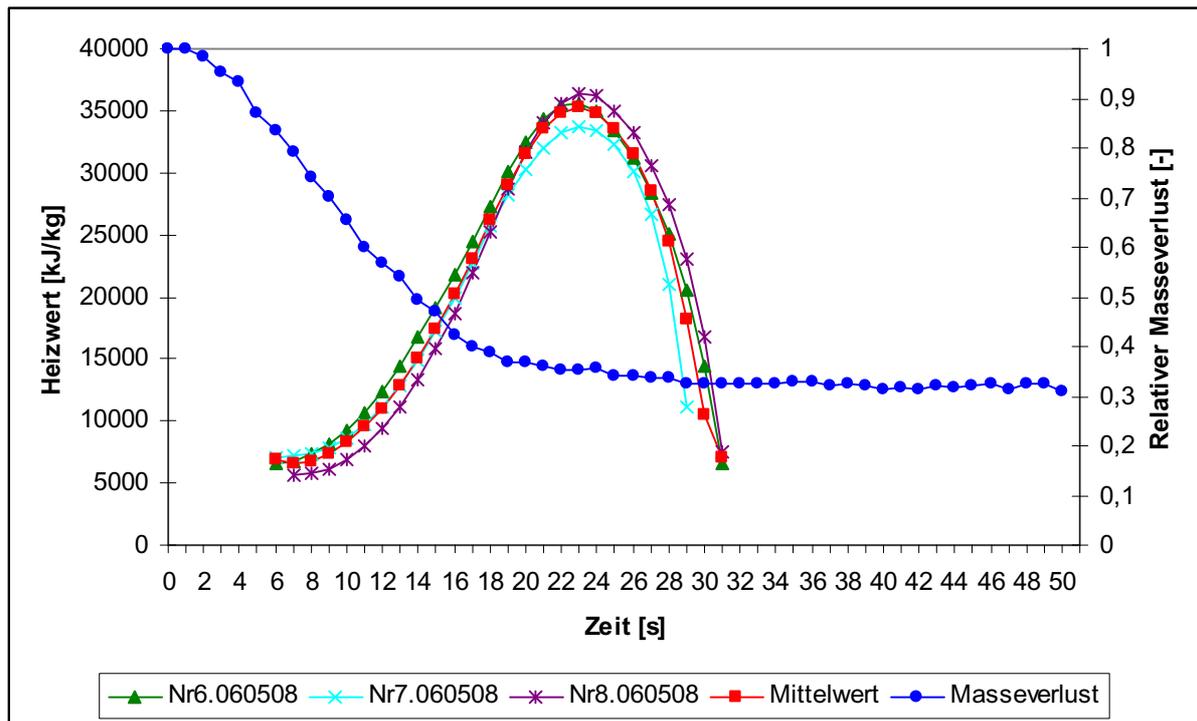


Abbildung 33: Vergleich der Heizwertverläufe mit dem Masseverlustverlauf der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 6 % HOS mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 0,77 bis 0,89 g)

Bei der Zugabe von 6 % Hochofenschlacke zum Weizenstroh erreichen die Heizwertverläufe nach 23 Sekunden ihre Maxima ( $\Delta_{\text{Heizwertmaxima}} = 2500 \text{ kJ/kg}$ ) und sie enden nach circa 31 Sekunden. Die ersten stabilen Messpunkte sind nach 6 beziehungsweise 7 Sekunden erfasst worden.

Aus dem Masseverlustverlauf der Abbildung 33 lässt sich gut erkennen, dass weniger als 70 % des Aufgabegutes pyrolysiert werden. Der Grund hierfür liegt in der Zugabe der inerten Hochofenschlacke. Bei ihr kann kein organisches Material verflüchtigt werden.

#### 5.4.4 Händisch gepresste Weizenstrohpellets + 10 % Melasse

Beim Einsatz von Melasse als Zusatzstoff mussten mehrere Versuche durchgeführt werden, um vergleichbare Verläufe zu erhalten. Aufgrund der zähflüssigen und klebrigen Eigenschaft von Melasse gestaltet sich die Probenherstellung als sehr schwierig. Trotz Erhitzung und Umrührung der Melasse kann keine vollkommene Homogenisierung erzielt werden.

Der Pelletsdurchmesser war ident mit den bisherigen Proben. Die Länge stieg auf 16 mm an und das Gewicht lag zwischen 0,37 g (nur Versuchsnummer 1 hatte diese geringe Masse) und 0,52 g.

Tabelle 11: T – Fehler, Abweichungen und O<sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 10 % Melasse

Versuchsnummer	Datum	T-Fehler [%]	Abweichung [%]	O <sub>2</sub> -Fehler [%]
1	29.04.09	0,7412	-12,4041	1,3419
2	29.04.09	0,7490	0,0564	1,0735
3	30.04.09	0,8952	-4,4071	1,1102
4	30.04.09	0,6722	-2,3544	0,9931
5	30.04.09	0,8597	0,6641	1,3598
8	05.05.09	0,7590	8,2570	1,0275
9	06.05.09	0,6797	3,8597	1,4463
10	06.05.09	0,9458	-8,7770	1,1830
11	13.05.09	0,7150	2,3140	1,3316
12	13.05.09	0,8036	5,3178	1,4832
13	13.05.09	0,8528	-1,5614	1,2448
14	14.05.09	0,6900	4,3316	1,0824
15	14.05.09	0,7239	3,3649	1,0851
16	14.05.09	0,8169	2,3993	1,4237

Aufgrund der geringen Startmasse und der deutlichen Abweichung sind die Ergebnisse von Versuch Nummer 1 nicht mit den anderen vergleichbar und werden daher in keiner der folgenden Abbildungen 34 – 36 berücksichtigt.

Wie in Abbildung 34 zu sehen ist, gibt es hinsichtlich der Reaktionswärmeströme kaum Unterschiede ( $\Delta_{\text{Reaktionswärmestrommaximum}} = 30 \text{ W}$ ). Der Grund für die beinahe identen Verläufe ist jener, dass der Heizwert von Melasse (16774,9 kJ/kg) ähnlich groß ist, wie jener der reinen Weizenstrohpellets (17024,1 kJ/kg). Daher ist auch die gesamte freiwerdende Wärmemenge hier bei allen Versuchen beinahe gleich groß. Die kleinen Abweichungen können mit geringen Gewichts- und Zusammensetzungsunterschieden erklärt werden. Die größte freigesetzte Energiemenge wird nach 14 Sekunden erreicht, zu diesem Zeitpunkt ist bereits ein 50 %iger Masseverlust eingetreten.

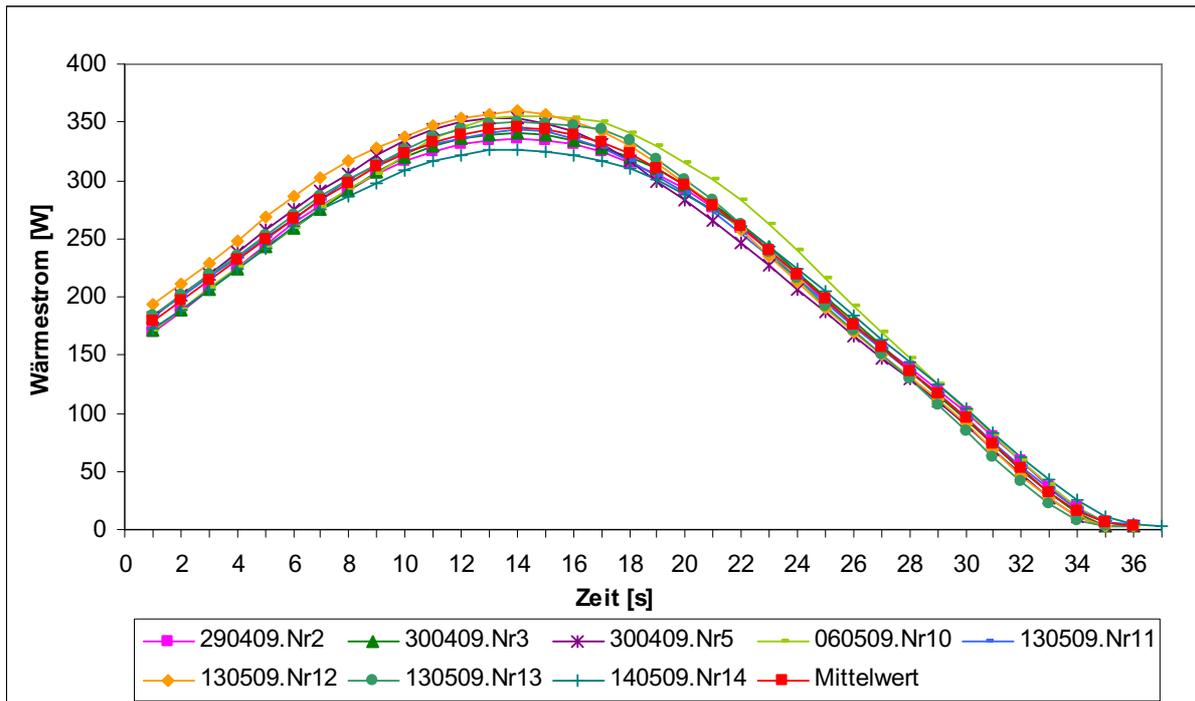


Abbildung 34: Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets + 10 % Melasse, einer Länge von 16 mm und 6 mm Durchmesser (Startmasse zwischen 0,97 und 1,03 g)

Bei den Versuchen von Weizenstroh mit Melasse kommt es zu größeren Schwankungen hinsichtlich des Masseverlustes (siehe Abbildung 35). Begründet werden können diese mit den Umbauarbeiten am Gebäude der Montanuniversität während der Versuche und den daraus resultierenden Schwingungen der Wände. Da die Masseverlustverläufe, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, gefittet werden, ehe sie differenziert werden, wirken sich diese Schwankungen nicht auf die Heizwertverläufe aus.

Die Masse an Pyrolysekoks ist jedoch nicht korrekt. Da bereits vor den Umbauarbeiten Versuche von Weizenstrohpellets + 10 % Melasse durchgeführt wurden, konnten diese zum Masseverlustvergleich in Kapitel 5.5 herangezogen werden.

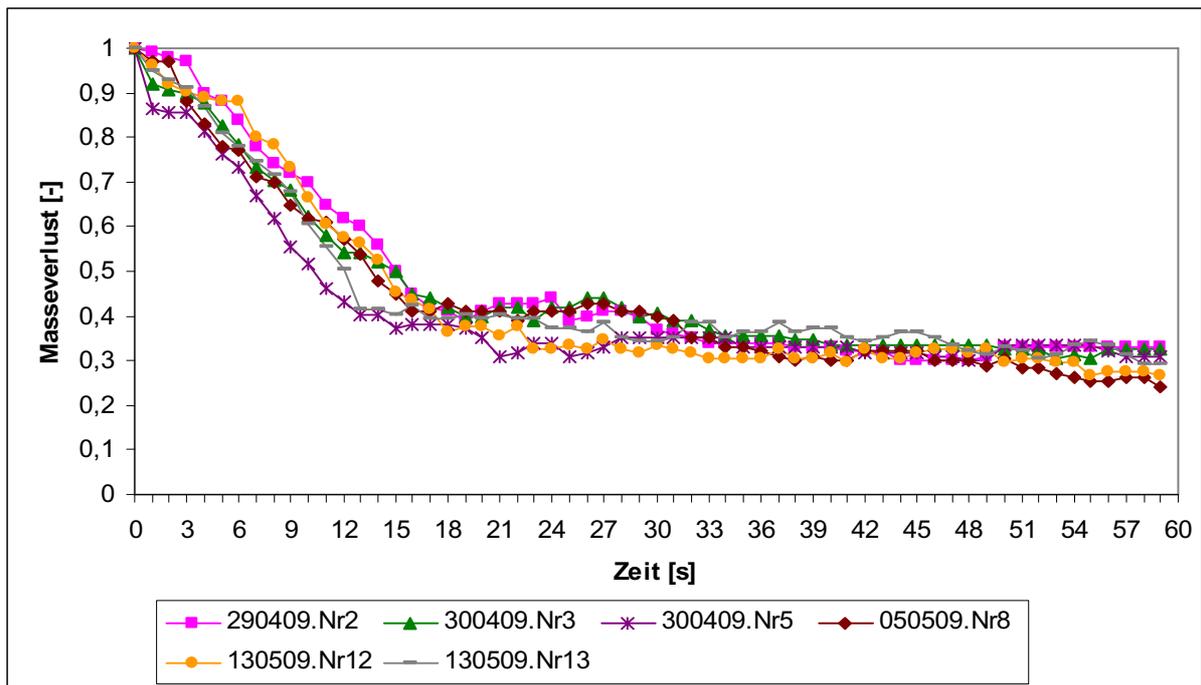


Abbildung 35: Masseverlustverläufe der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 10 % Melasse mit einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse zwischen 0,97 und 1,03 g)

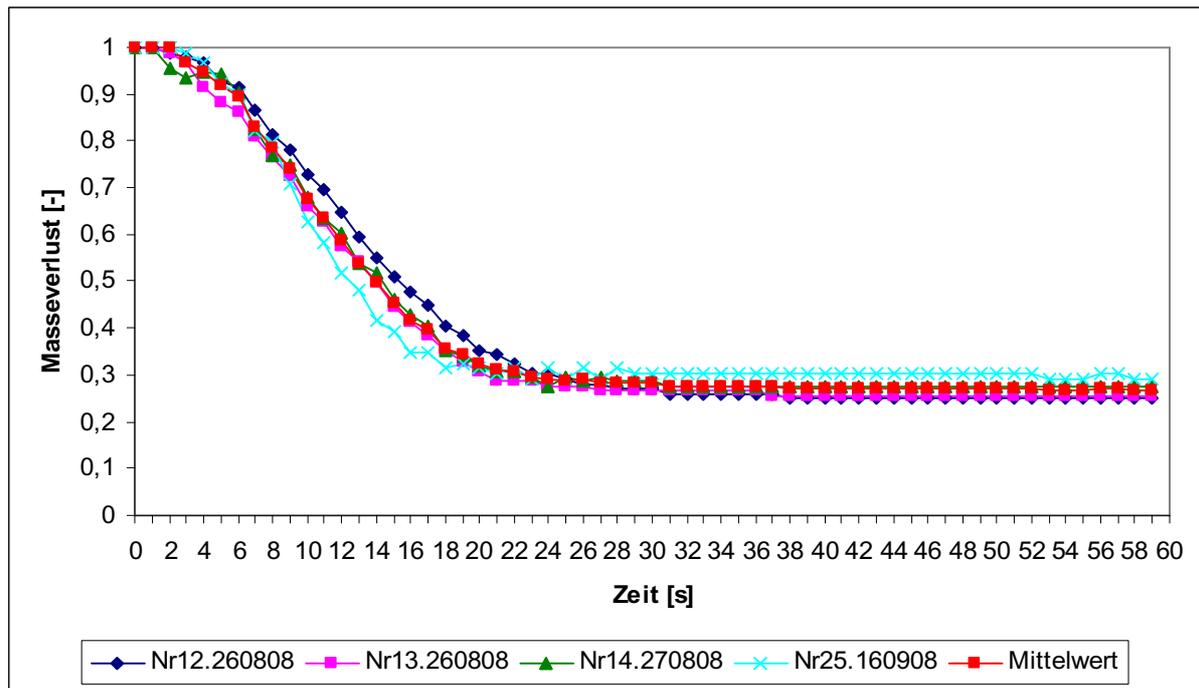


Abbildung 36: Masseverlustverläufe der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 10 % Melasse mit einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (frühere Versuche)

Beim Vergleich der Abbildungen 35 und 36 können Unterschiede erkannt werden. Vor allem am Pyrolyseende sind bei den früheren Versuchen kaum Schwankungen zu erkennen. Die Kurvenverläufe aller früheren Versuche (Abbildung 36) fallen erst nach circa 6 Sekunden. Diese flachen nach 24 Sekunden ab. Am Ende der Pyrolyse nach 31 Sekunden befindet sich 27 % Pyrolysekoks am Waagenkorb.

Bei der Betrachtung der Heizwertverläufe der Weizenstrohpellets mit der inhomogenen Melasse sind größere Abweichungen hinsichtlich der Heizwertmaxima der einzelnen Versuche ersichtlich. Wie aus Abbildung 37 ablesbar ist, reichen diese von 33000 kJ/kg bis 40000 kJ/kg. Diese hohen Maximalwerte lassen auf eine positive Beeinflussung der Teercracking, aufgrund des verwendeten Zusatzstoffes schließen. Bei diesen Pellets waren durch den Melasseinsatz die Poren an der Pelletsoberfläche geschlossener als bei allen bisher untersuchten und die Gase mussten axial entweichen. Dadurch bildeten sich mehr Flüchtige mit einem höheren  $H_2$  – Gehalt. Die Maxima werden nach 25 beziehungsweise 26 Sekunden erreicht. Nach ungefähr 37 Sekunden ist die Pyrolyse beendet.

Bei den Versuchen 11 und 14 steigen die Verläufe nicht so hoch an. Dies lässt darauf schließen, dass weniger Melasse in den Pellets war.

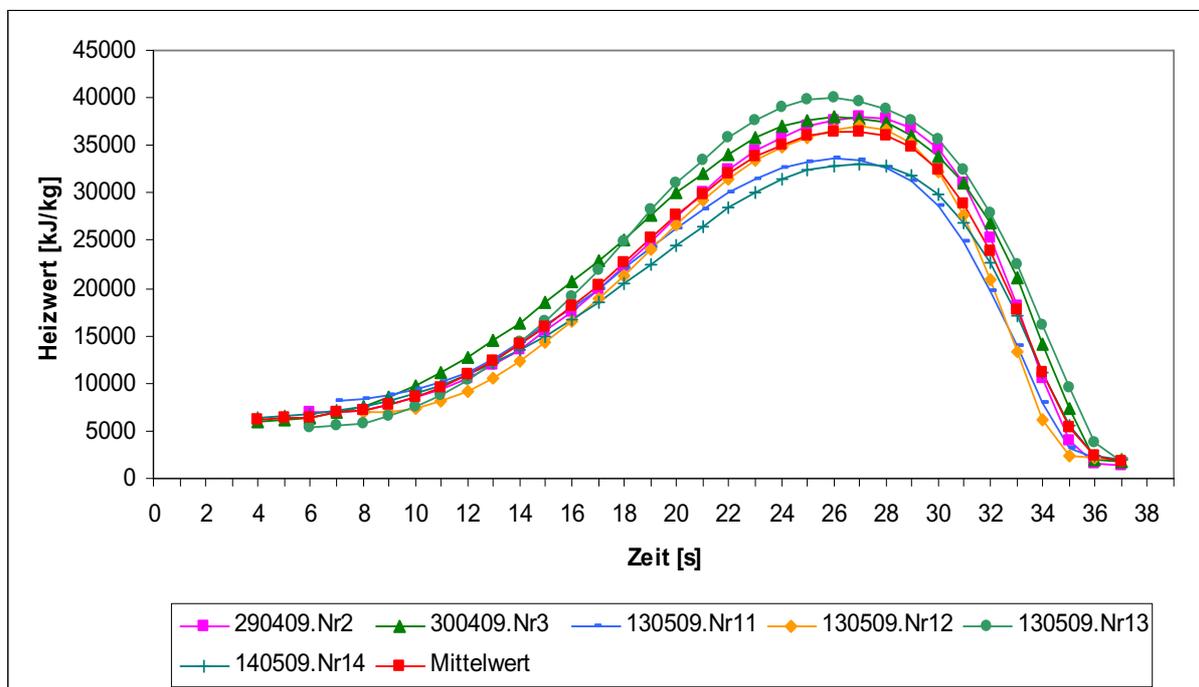


Abbildung 37: Heizwertverläufe der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 10 % Melasse mit einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse zwischen 0,97 und 1,03 g)

### 5.4.5 Händisch gepresste Weizenstrohpellets + 20 % Melasse

Für die Erstellung der Heizwert-, Masseverlust- und Reaktionswärmeströme sind 12 Versuche durchgeführt worden. Für die Pyrolyse werden Weizenstrohpellets mit 20 % Melasse, mit 16 mm Länge, 6 mm Durchmesser und mit einem Gewicht zwischen 0,5 g und 0,54 g verwendet. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der Abweichungen der MATLAB – Auswertung.

Tabelle 12: T – Fehler, Abweichungen und O<sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Pellets + 20 % Melasse

Versuchsnummer	Datum	T-Fehler [%]	Abweichung [%]	O <sub>2</sub> -Fehler [%]
1	06.05.09	0,7234	14,0299	1,1285
2	07.05.09	0,6500	0,9091	1,2532
3	07.05.09	0,6467	-3,2231	0,9550
4	07.05.09	0,7114	10,3354	0,8222
5	07.05.09	0,6840	0,7393	1,1368
6	08.05.09	0,6841	5,7889	0,9783
7	08.05.09	0,7775	1,7119	1,4459
8	15.05.09	0,7153	20,9712	0,8923
9	15.05.09	0,6641	1,0082	1,3107
10	28.05.09	0,7231	13,9600	1,4545
12	28.05.09	0,7229	13,3649	1,2048

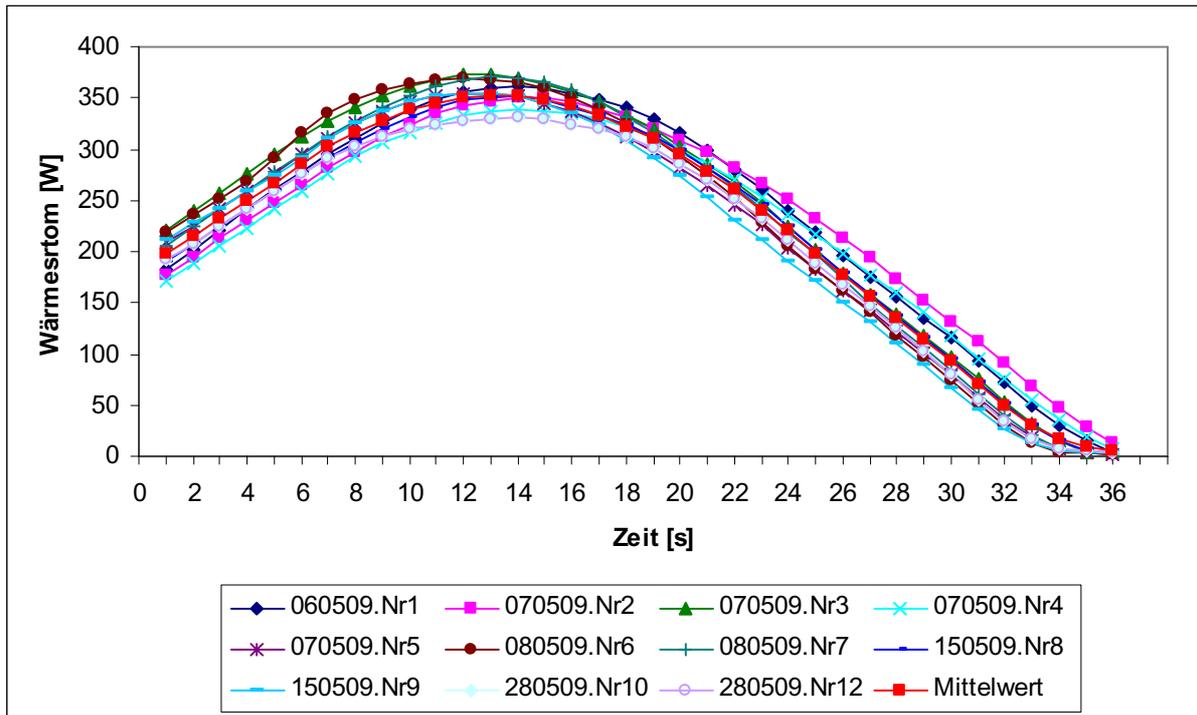


Abbildung 38: Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets + 20 % Melasse, einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 1,01 bis 1,08 g)

Hinsichtlich der Reaktionswärmeströme gibt es ebenso wie bei den Versuchen mit 10 % Melasse kaum Unterschiede hinsichtlich der einzelnen Verläufe. Sie beginnen zwischen 190 und 218 W. Das Wärmestrommaximum wird nach 14 Sekunden erreicht. Die Wärmeströme gehen nach circa 36 Sekunden wieder gegen Null. Die etwas größere Streuung der Verläufe im Vergleich zum Einsatz von 10 % Melasse kann durch die größeren Unterschiede beim zugegebenen Zusatzstoff in die einzelnen Pellets begründet werden.

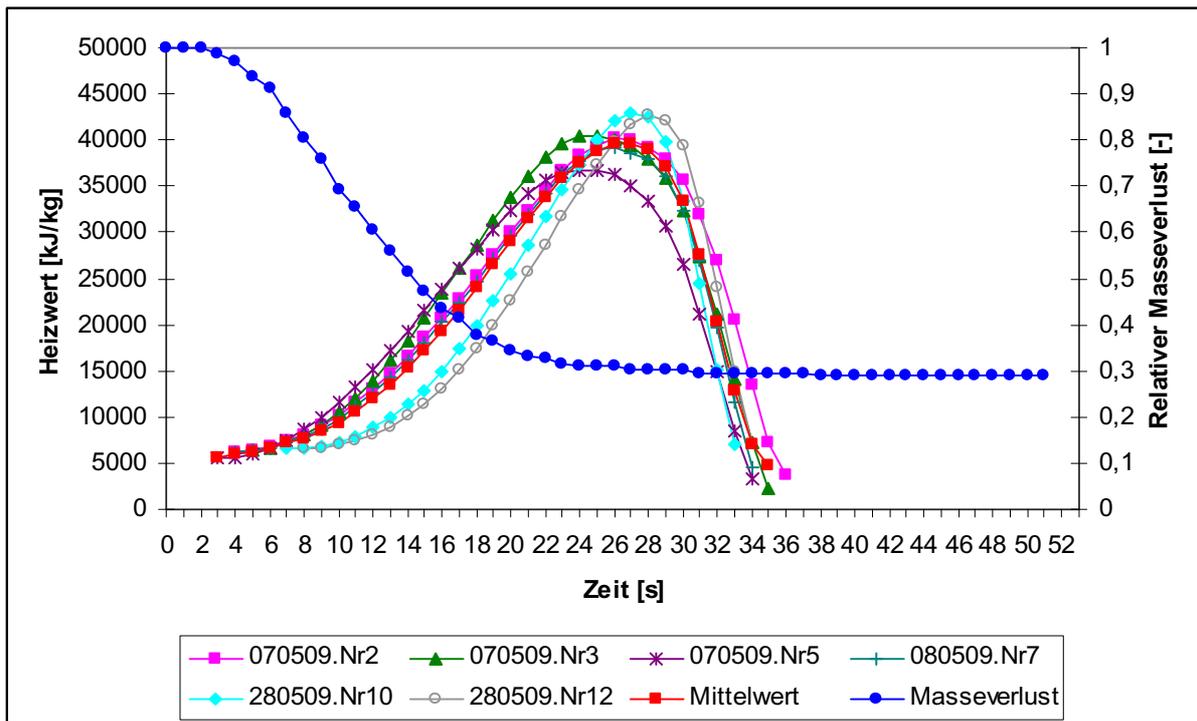


Abbildung 39: Vergleich der Heizwertverläufe mit dem Masseverlust der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 20 % Melasse mit einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 1,01 bis 1,08 g)

Die Heizwertverläufe der Weizenstrohpellets in Kombination mit 20 % Melasse (Abbildung 39) weichen ebenfalls etwas stärker voneinander ab. Bei den Pyrolyseversuchen 10 und 12 steigt der Verlauf später (nach 14 Sekunden) dafür etwas steiler an. Ihre Maxima erreichen Werte von über 40000 kJ/kg. Auch bei dieser Probenwahl werden große Unterschiede bei den Heizwertmaxima erzielt ( $\Delta_{\text{Heizwertmaxima}} = 6250 \text{ kJ/kg}$ ). Die Pyrolyse aller Versuche endet nach 33 bis 36 Sekunden.

Anhand des Massenverlusts ist zu erkennen, dass der entstehende Pyrolysekoks (Abbildung 39) mit ungefähr 28 % etwas größer ist, als jener beim Einsatz von nur 10 % Melasse. Der starke Anstieg des Heizwertverlaufs beginnt nach 10 Sekunden. Zu diesem Zeitpunkt sind noch circa 70 % der Startmasse vorhanden. Bei Erzielen des Heizwertmaximums ist ein relativer Masseverlust von ungefähr 69 % erreicht.

## 5.5 Vergleich der Versuchsergebnisse

In diesem Kapitel werden die Mittelwertverläufe der Reaktionswärmeströme, Masseverluste und Heizwerte der händisch gepressten Weizenstrohpellets ohne Zusatzstoff mit jenen, welche Zusatzstoffe enthalten, verglichen (siehe Abbildungen 40 – 42).

### 5.5.1 Vergleich händisch gepresster Weizenstrohpellets ohne Zusatzstoff, mit 3 %, HOS 6 %, HOS, 10 % Melasse und 20 % Melasse

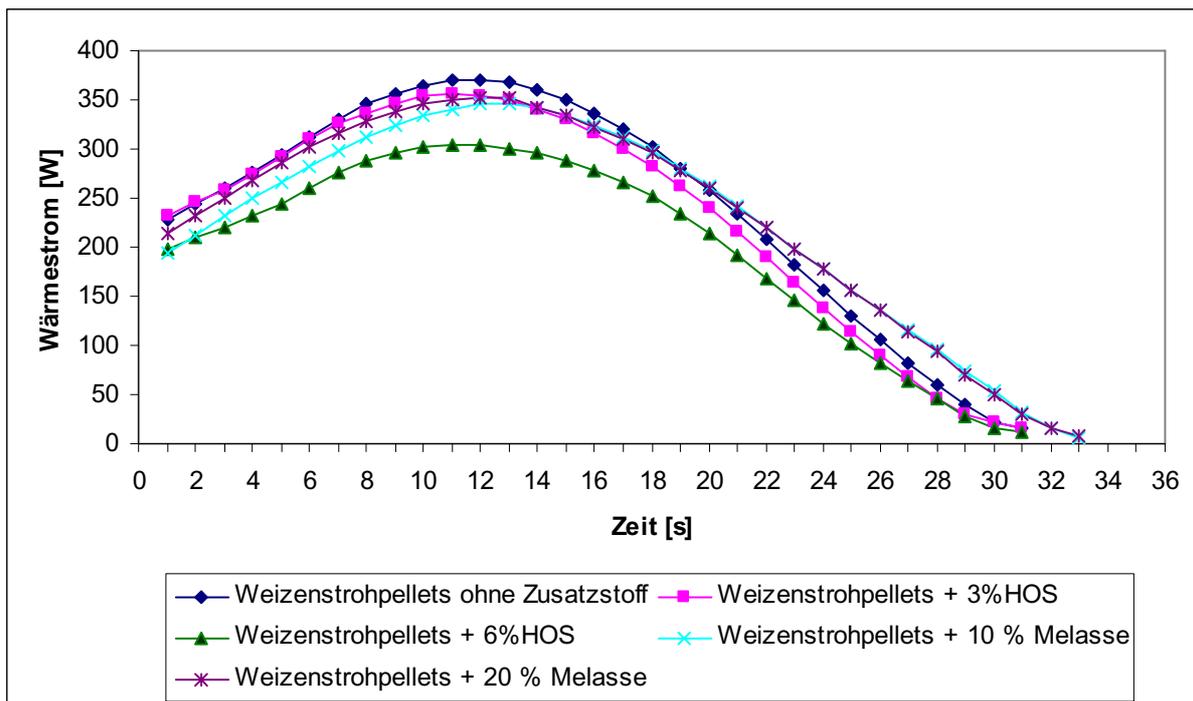


Abbildung 40: Vergleich der Wärmestromverläufe der händisch gepressten Pellets mit und ohne Zusatzstoff, mit circa 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser

In Abbildung 40 sind die Mittelwerte der Wärmestromverläufe aller Versuche dargestellt. Der rasche Anstieg des Reaktionswärmestroms am Versuchsbeginn lässt auf ein rasches Entweichen der Flüchtigen schließen.

Gut zu erkennen ist, dass durch die Zugabe von Hochofenschlacke die Wärmestrommaxima (370 W ohne HOS, 356 W mit 3 % HOS und 303 W mit 6 % HOS) und die gesamte freiwerdende Energiemenge geringer werden. Diese Verringerung ist aufgrund der Bombenkalorimeterergebnisse zu erwarten, da die Zugabe von Hochofenschlacke zu einer Heizwerterniedrigung, wie schon in Kapitel 5.2 gezeigt, führt.

Die Maxima und die Pyrolyseenden werden bei den Verläufen der Pellets ohne Zusatzstoffe und jener mit Hochofenschlacke zur selben Zeit erreicht. (nach 12 beziehungsweise 31 Sekunden).

Anders verhält es sich bei der Zugabe von Melasse. In diesem Fall ist kaum ein Unterschied festzustellen, ob 10 oder 20 % Melasse hinzugegeben wurden. Weiters ist in Abbildung 40 zu erkennen, dass die Wärmestrommaxima (347 mit 10% Melasse und 356 mit 20 % Melasse) um circa 20 Watt geringer sind als jene von reinen Weizenstrohpellets.

Die Wärmestromverläufe, welche durch die Zugabe von Melasse entstehen, steigen weniger stark an und ihre Maxima werden nach 12 Sekunden erreicht. Die Pyrolyse endet erst nach 33 Sekunden. Die gesamte freiwerdende Wärmemenge bleibt durch die Melassezugabe jedoch gleich groß.

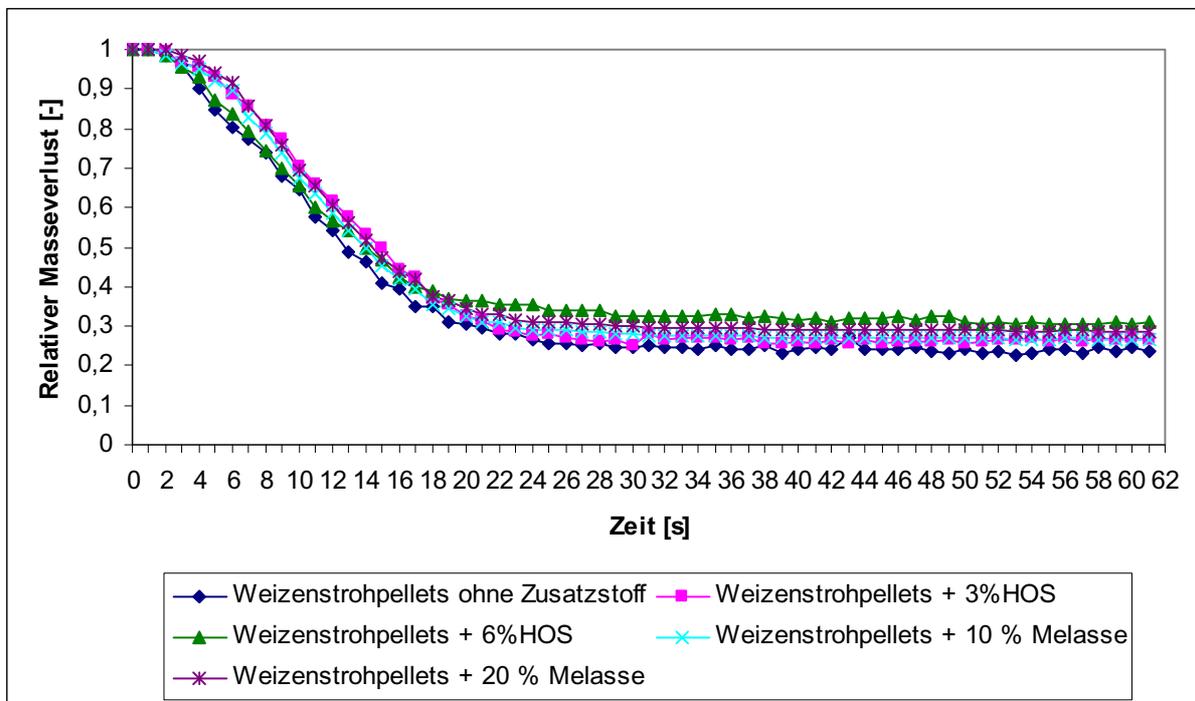


Abbildung 41: Vergleich der relativen Masseverluste der händisch gepressten Pellets mit und ohne Zusatzstoff, mit circa 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser

Zur Abbildung 41 kann gesagt werden, je größer der Anteil an Hochofenschlacke ist, umso höher ist der Anteil an Pyrolysekoks. Der relative Masseverlust durch die Zugabe von Melasse liegt bei 73 % beziehungsweise 72 %.

Der Pyrolysekoks setzt sich aus  $C_{\text{Fix}}$  und dem Aschegehalt zusammen. Errechnet wird dieser Kohlenstoffanteil mit der Formel 5.2.

$$C_{\text{Fix}}[\%] = \text{Pyrolysekoks}[\%] - \text{Aschegehalt}[\%] \quad (5.2)$$

In der nachfolgenden Tabelle 13 können die erhaltenen Werte nachgelesen werden.

Tabelle 13: Bestandteile des Pyrolysekoks

Weizenstroh	Pyrolysekoks [%]	C <sub>Fix</sub> [%]	Asche [%]
Ohne Zusatzstoff	23,0	14,26	8,74
+ 3 % HOS	26,0	14,54	11,46
+ 6 % HOS	32,0	17,97	14,03
+ 10 % Melasse	27,0	17,97	9,03
+ 20 % Melasse	28,0	19,02	8,98

Aus der obigen Tabelle 13 geht hervor, dass der Anteil an C<sub>Fix</sub> durch Zugabe von Hochofenschlacke ansteigt. Bei der Melassezugabe sind die Werte deutlich höher als bei reinen Weizenstrohpellets. Ein hoher C<sub>Fix</sub> – Anteil im Pyrolysekoks bedeutet, dass in den Flüchtigen weniger Kohlenstoff vorhanden ist, da er ja in größerer Menge im Pyrolysekoks verbleibt.

Aus Abbildung 42 ist zu erkennen, dass die Heizwertverläufe von reinen Weizenstrohpellets und solchen die mit Hochofenschlacke kombiniert wurden zur beinahe gleichen Zeit ein Maximum erreichen. Dieses wird jedoch durch die Zugabe von Hochofenschlacke höher. Die Maxima liegen bei den selbst gepressten Weizenstrohpellets ohne Zusatzstoff bei circa 29100 kJ/kg, bei jenen mit 3 % HOS bei 32700 kJ/kg und bei der Zugabe von 6 % Hochofenschlacke bei ungefähr 35200 kJ/kg.

Der Grund für diesen Anstieg kann an einer positiven Beeinflussung der Teer Crackung durch die HOS liegen. Dabei werden mehr Flüchtige, die einen hohen Wasserstoffanteil haben, frei. Da H<sub>2</sub> einen hohen Heizwert (H<sub>U</sub> von Wasserstoff = 120000 kJ/kg) besitzt, steigt der spezifische Heizwert an.

Unter Cracken wird ein chemisches Verfahren verstanden, bei dem langkettige Kohlenwasserstoffe in kürzere Kohlenwasserstoffverbindungen aufgespaltet werden. Dieses Verfahren findet ab 400°C statt. [31]

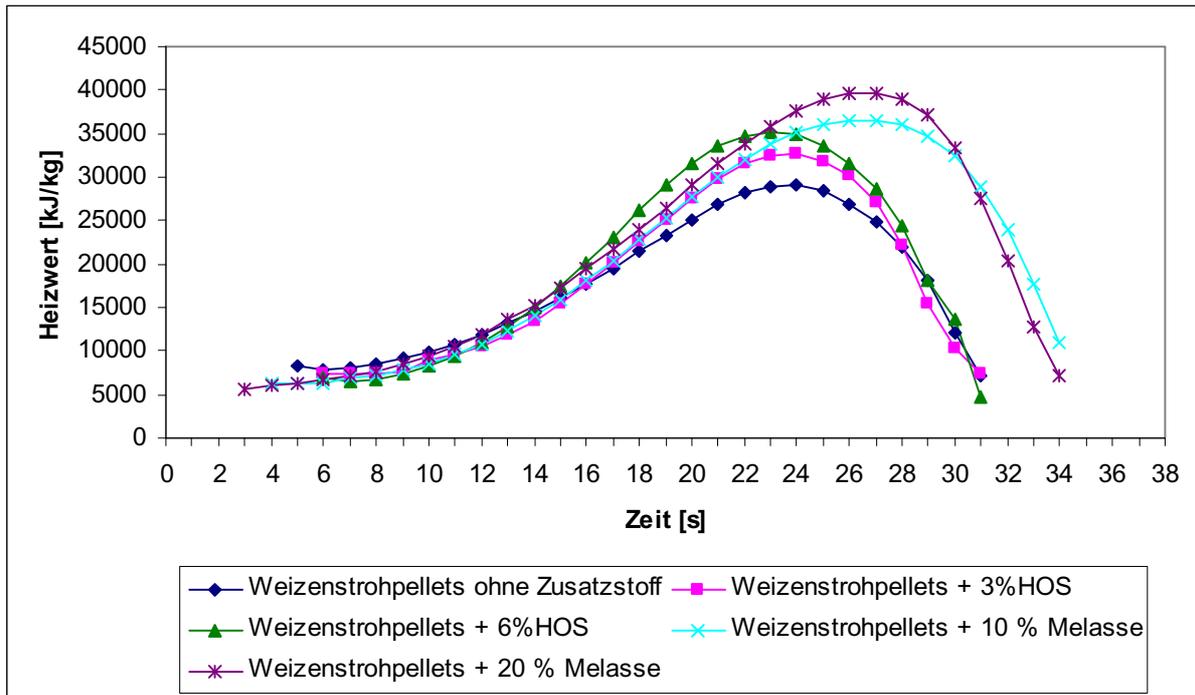


Abbildung 42: Vergleich der Heizwertverläufe mit und ohne Zusatzstoff, mit circa 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser

Wie auch aus Abbildung 42 hervorgeht, unterscheiden sich die Heizwertverläufe durch die Zugabe der Melasse deutlich von jenen der reinen Weizenstrohpellets. Ausschlaggebend dafür könnte sein, dass aufgrund der klebrigen Melasse die Poren an der Pelletsoberfläche geschlossener sind und dadurch die Flüchtigen vermehrt axial entweichen. Es kommt zu einem längeren Kontakt mit dem heißen Asche – Koks – Gemisch und deshalb zu einem verbesserten Teercracken, das zu dem bereits erwähnten höheren Wasserstoffgehalt führt.

Da ein axiales Entweichen der Flüchtigen länger dauert, werden auch die Maxima später erreicht (Heizwertmaximum reiner Weizenstrohpellets nach 24 Sekunden und beim Einsatz von Melasse nach 27 Sekunden) und die Pyrolyse endet später.

Das Maximum, welches bei der Kombination mit 20 % Melasse erzielt wird, liegt höher als jenes mit 10 % Melasse. Die Poren an der Oberfläche der Pellets werden immer besser geschlossen, je mehr Melasse hinzugegeben wird. Dies verstärkt zusätzlich den Anstieg des Heizwertmaximums.

Eine wichtige Erkenntnis dieser Versuche mit dem Zusatzstoff Melasse ist, dass der spätere und steilere Anstieg der Heizwerte bei den Pyrolysegasen den Einsatz einer neuen oder umgebauten Feuerungsanlage zur Folge haben kann. Die Pellets müssen länger im Ofenraum verweilen, bis die Flüchtigen ausgetrieben werden. Zusätzlich gilt zu beachten, dass die Feuerfestausmauerung kurzzeitig höheren Anforderungen ausgesetzt ist.

## 6 Interpretation und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass ein hoher Heizwert, welcher mit dem Bombenkalorimeter bestimmt wird, nicht zwangsmäßig ein hohes spezifisches Heizwertmaximum während der Pyrolyse zur Folge haben muss. Der Grund hierfür jener, dass der  $H_u$  des Bombenkalorimeters dem gesamt freiwerdenden Energieinhalt entspricht und nicht ein Spitzenwert ist.

Im Anschluss werden die unterschiedlichen Proben näher betrachtet. Beim Einsatz von reinen Weizenstrohpellets und solchen die mit Hochofenschlacke kombiniert wurden ist zu sehen, dass die Pyrolyse nach 31 Sekunden endet. Durch die Zugabe der Melasse wird die Pyrolysezeit auf circa 34 Sekunden verlängert. Dies deutet auf ein langsames Entweichen der Flüchtigen hin. Auch bei der Pyrolysekoks menge gibt es Veränderungen durch die Zugabe der beiden Zusatzstoffe. So wird bei reinen Weizenstrohpellets ungefähr 77 % der Ausgangsmasse umgesetzt. Bei der Kombination des Weizenstrohs mit Hochofenschlacke (3 % beziehungsweise 6 %) wird der relative Masseverlust geringer, je höher der Anteil der zugegebenen HOS ist. Der Pyrolysekoks am Ende des Versuchs beträgt 26 % und 32 %. Kommt jedoch Melasse zum Einsatz so verbleiben 27 % beziehungsweise 28 % am Waagenkorb. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die HOS nicht verflüchtigt werden kann. Daher steigt die Menge an Pyrolysekoks durch eine erhöhte Hochofenschlackezugabe. Durch die Beigabe von Melasse (10 % oder 20 %) wird die Pyrolysekoks menge um circa 5 % erhöht.

Bei der gesamten freiwerdenden Energiemenge erzielen die reinen Weizenstrohpellets die größten Werte. Die Verläufe verhalten sich zeitlich beinahe ident, wie jene der Weizenstrohpellets mit Hochofenschlacke. Unterschiede bestehen aber darin, dass sowohl die Wärmestrommaxima als auch die gesamte freiwerdende Wärmemenge durch die Zugabe der Hochofenschlacke geringer werden. Beim Melasseinsatz ist das Wärmestrommaximum auch geringer als jenes der reinen Weizenstrohpellets, aber da die Pyrolyse länger dauert, bleibt die gesamte freiwerdende Energiemenge ähnlich groß. Es kann gesagt werden, dass bei allen Versuchen der Reaktionswärmestrom am Pyrolysebeginn stark ansteigt, dies deutet auf ein rasches Entweichen der Flüchtigen hin.

Die deutlichsten Unterschiede zwischen den Probearten zeigen sich bei der Betrachtung der Heizwertverläufe der Pyrolysegase. Von allen untersuchten Proben erreicht man bei den reinen Weizenstrohpellets das niedrigste Heizwertmaximum. Wird das Weizenstroh mit HOS kombiniert, steigt während der Pyrolyse das Heizwertmaximum der einzelnen Verläufe höher an, je größer die zugegebene Menge an Hochofenschlacke ist. Durch die Zugabe von Melasse ergeben sich noch deutlichere Unterschiede. Begründet kann diese Entwicklung damit werden, dass sich die Zugabe der Zusatzstoffe positiv auf die Teercrackung auswirkt und deshalb zu einem steileren Anstieg der einzelnen Heizwertverläufe führt. Des Weiteren führt die Melasse zu geschlosseneren Poren an der Oberfläche.

Daraus resultiert eine längere Verweilzeit der Pyrolysegase im Inneren des Partikels und führt somit zu einer vermehrten Crackung und einer erhöhten Wasserstoffbildung.

Aufgrund der Versuchsergebnisse kann angemerkt werden, dass die Kombination mit Hochofenschlacke problemlos funktioniert und weiter untersucht werden sollte. Die HOS ist ein Abfallprodukt und der Einsatz wäre daher wirtschaftlich. Nachteilig wirken sich der Verlust an freiwerdender Energiemenge und der steigende Aschegehalt aus. Da die Schlacke aus mineralischen Bestandteilen besteht, verstärkt sich diese Problematik je höher der Hochofenschlackeanteil ist. Aus den Versuchsergebnissen lässt sich erkennen, dass es für die Industrie sehr interessant wäre, Weizenstrohpellets in Kombination mit 3 % Hochofenschlacke herzustellen. Diese Pellets hätten noch eine hohe gesamte freiwerdende Energiemenge, die Herstellung wäre einfach und der Aschegehalt noch nicht zu hoch.

Etwas anders ist die Situation beim Einsatz von Melasse. Hier ist der mit dem Bombenkalorimeter ermittelte Heizwert nicht viel niedriger als bei reinem Weizenstroh und die Heizwertmaxima sind während der Pyrolyse sogar deutlich höher. Für den großtechnischen Einsatz ist Melasse als Zusatzstoff meiner Meinung nach trotzdem nicht geeignet, da eine gezielte Beimengung von dieser sich als schwierig erweisen würde. Melasse ist sehr klebrig und es würde wahrscheinlich zu Verklebungen der Rührwerke und ganz besonders der Pelletspressmatrizen kommen. Diese Pellets wären ökonomisch unwirtschaftlich und ökologisch keine Verbesserung.

Um noch präzisere Aussagen über das Pyrolyseverhalten der Weizenstrohpellets treffen zu können, wäre es wichtig in Zukunft noch Versuche mit einer Teerfalle durchzuführen. Dadurch könnten die angestellten Vermutungen bezüglich des vermehrten Teercrackens überprüft werden. Außerdem wäre es noch interessant Pyrolyseversuche mit unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen, um zu sehen, wie sich diese Änderungen auf das Pyrolyseverhalten auswirken.

Zum Abschluss sollte noch erwähnt werden, dass es wichtig ist, Weizenstrohpellets weiter zu untersuchen, da ihr Heizwert relativ hoch ist. Den Nachteilen dieses Energieträgers kann, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ansatzweise entgegengewirkt werden. In Zukunft muss aufgrund der Energie- und Umweltproblematik verstärkt auf alternative Brennstoffe gesetzt werden.

## 7 Verzeichnisse

### 7.1 Literatur

- [1] BGBl. 2008/39. Verordnung des Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien ( Deponieverordnung 2008 )
- [2] URL: <http://www.abfallwirtschaft.steiermark.at/cms/beitrag/10009908/4336040/> Stand August 2009
- [3] Ingwald Obernberger: Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen - unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente. In: Technische Universität Graz, Abteilung für Grundlagen am Institut für Verfahrenstechnik ( Hrsg ): Schriftenreihe Thermische Biomassenutzung, Band 1, 3.korrigierte Auflage, Graz: dbv - Verlag, 1998. - ISBN 3 - 7041 - 0244 - X
- [4] BROCKHAUS- IN FÜNF BÄNDEN, Band 5, zehnte , neu bearbeitete Auflage, Leipzig: F.A. Brockhaus GmbH, 2004. - ISBN 3 - 7653 - 1660 - 1
- [5] ÖNORM M7132: 1998. Energiewirtschaftliche Nutzung von Holz und Rinde als Brennstoff - Begriffsbestimmungen und Merkmale.
- [6] Norm DIN 51719: 1997. Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes
- [7] Franz Joos: Technische Verbrennung - Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. - ISBN - 10 3 - 540 - 34333 - 4
- [8] Karl J. Thomé - Kozmiensky: Pyrolyse von Abfällen. Berlin: EF - Verlag für Energie - und Umwelttechnik GmbH, 1985. - ISBN 3 - 924511 -11 - x
- [9] Scholz/Beckmann/Schulenberg: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren - Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens - und Anlagenkonzepte. 1. Auflage, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, B. G. Teubner GmbH, 2001. - ISBN 3 - 519 - 00402 - X
- [10] Karl J. Thomé - Kozmiensky: Verbrennung von Abfällen. Berlin: EF - Verlag für Energie - und Umwelttechnik GmbH, 1985. - ISBN 3 - 924511 -09 - 8
- [11] Kepplinger, Hollauf: Vorlesungsskriptum „Thermische Abfallbehandlung“. Institut für Verfahrenstechnik auf der Montanuniversität ( Hrsg ), Leoben, 2007
- [12] Helmut Rüdiger: Pyrolyse von festen biogenen und fossilen Brennstoffen zur Erzeugung eines Zusatzbrennstoffes für Feuerungsanlagen

- [13] URL: [http://www.albaufstieg.de/stoffliche\\_nutzung.php](http://www.albaufstieg.de/stoffliche_nutzung.php). Stand März 2008
- [14] Karl J. Thomé - Kozmiensky, Michael Beckmann: Energie aus Abfall. Band 1, Neuruppin: TK Verlag, 2006 - ISBN 3 - 935317 - 24 - 7
- [15] URL: <http://www.iwa.tuwien.ac.at/1560-vortrag/05%20Martin%20Faulstich.pdf>. Stand April 2008
- [16] Michael Ottmann: Verbrennung biogener Brennstoffe in stationären Wirbelschichtfeuerungen. München: Technische Universität München, Lehrstuhl für ökologische Chemie und Umweltanalytik, 2003. - Dissertation
- [17] URL: <http://de.wikipedia.org>. Stand: März 2008
- [18] URL: <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Eutektikum>. Stand Mai 2008
- [19] Schlackenatlas: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg), Düsseldorf: Verlag Stahleisen M.B.H, 1981
- [20] Christoph Maurer (Dissertation): Development of a Differential Scanning Calorimeter - Experimental Investigation of Wood und Plastics. - TU Graz Institute of Chemical Apparatus Design, Particle Technology and Combustion (Hrsg), Graz, 2006
- [21] Martina Poppenwimmer (Diplomarbeit): Reaktionswärmestrom von Flüchtigten und Teer in Abhängigkeit der Zeit bei der Pyrolyse von festen Brennstoffen. - TU Graz Institut für Apparatebau, mechanische Verfahrenstechnik und Feuerungstechnik (Hrsg), Graz, 2007
- [22] W. Hemminger, G. Höhne: Grundlagen der Kalorimetrie. Weinheim: Verlag Chemie, 1979. - 3 - 527 - 25827 - 2
- [23] URL: [http://books.google.at/books?id=B3uspErSk8AC&pg=PA82&lpg=PA82&dq=hartmann+und+brown+magnos&source=bl&ots=oD1UD8cv4k&sig=xHqIXUioW8FzShFSDpmcw5jSEGA&hl=de&ei=ikSyStDRA9HdsgbG2NDICw&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=hartmann%20und%20brown%20magnos&f=false](http://books.google.at/books?id=B3uspErSk8AC&pg=PA82&lpg=PA82&dq=hartmann+und+brown+magnos&source=bl&ots=oD1UD8cv4k&sig=xHqIXUioW8FzShFSDpmcw5jSEGA&hl=de&ei=ikSyStDRA9HdsgbG2NDICw&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=hartmann%20und%20brown%20magnos&f=false). Stand September 2009
- [24] URL: <http://www.reference-global.com/doi/abs/10.1515/bmte.1990.35.s1.60> Stand September 2009

- [25] Betriebsanleitung URAS 10E der Firma Hartmann & Braun 1993
- [26] Betriebsanleitung IKA - Kalorimetersystem C5000: IKA - Labortechnik Janke & Kunkel GmbH & Co. KG (Hrsg), Staufen, 1998
- [27] C. Maurer, H. Raupenstrauch: Untersuchung des Heizwertes der Flüchtigen in Abhängigkeit der einzelnen Pyrolysestadien von festen Brennstoffen. - in: GVC/DECHEMA, 2005
- [28] Norm DIN 51718:2002 Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit
- [29] URL:  
<http://www.abekra.de/Sozialpolitik/Gesundheitswesen/Naturheilverfahren/Naturheilkunde.pdf>. Stand Mai 2008
- [30] Mandl (Diplomarbeit): Heizwertuntersuchungen der Flüchtigen und des Feststoffes großer Holzwürfel in verschiedenen Pyrolysestadien, TU Graz (Hrsg), Graz, 2005
- [31] URL: <http://www.umweltdatenbank.de/lexikon/cracken.htm> Stand Juni 2009

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

$C_K$	Wärmekapazität des Bombenkalorimeter [J/K]
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
cpsi	Zellen pro Quadratinch
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Kohlenwasserstoffe
DSC	Strömungskalorimeter
Gew%	Gewichtsprozent
HOS	Hochofenschlacke
H <sub>o</sub>	Brennwert
H <sub>OB</sub>	Brennwert der Kalibriersubstanz [J/g]
H <sub>u</sub>	Heizwert
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
l	Liter
m	Masse der Brennstoffprobe [g]
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MM <sub>H<sub>2</sub></sub>	Molekulare Masse von Wasserstoff
MM <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Molekulare Masse von Wasser [g/mol]
m <sub>PR</sub>	Masse der Probe [g]
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NI	Norm Liter
PC	Personal Computer
ppm	Parts per million
Q <sub>1</sub>	Fremdenergie des Baumwollfadens [J/g]
Q <sub>z</sub>	Fremdenergie des Baumwollfadens + des Zünddrahtes [J/g]
TGA	Thermogravimetrische Apparatur
TOC	Organische Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
W	Watt
ΔT	Temperaturerhöhung des Kalorimetersystems während der Verbrennung [K]
ΔH <sub>K</sub>	Kondensationsenthalpie von Wasser [J/g]
ω	Feuchte
[g]	Gramm

---

[J]	Joule
[K]	Kelvin
[°C]	Grad Celsius

### 7.3 Tabelle

Tabelle 1: Einteilung der verschiedenen Möglichkeiten der thermischen Biomassebehandlung [8].....	8
Tabelle 2: Pyrolytische Zersetzung organischer Materialien in Abhängigkeit der Temperatur [8].....	10
Tabelle 3: Hauptelemente der Asche mit ihren Schmelztemperaturen [17].....	17
Tabelle 4: Eingebraachte Energien für die Kalibrierung.....	36
Tabelle 5: Probenmassen zu Beginn und Ende der Pyrolysemessung.....	41
Tabelle 6: Wassergehalte.....	49
Tabelle 7: Aschegehalte.....	52
Tabelle 8: T – Fehler, Abweichungen und O <sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Pellets.....	53
Tabelle 9: T – Fehler, Abweichungen und O <sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Pellets + 3 % HOS.....	57
Tabelle 10: T – Fehler, Abweichungen und O <sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Pellets + 6 % HOS.....	60
Tabelle 11: T – Fehler, Abweichungen und O <sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Weizenstrophpellets + 10 % Melasse.....	63
Tabelle 12: T – Fehler, Abweichungen und O <sub>2</sub> – Fehler der händisch gepressten Pellets + 20 % Melasse.....	68
Tabelle 13: Bestandteile des Pyrolysekoks.....	73

### 7.4 Abbildungen

Abbildung 1: Aschegehalte unterschiedlicher Biomasse – Brennstoffe [3].....	14
Abbildung 2: Durchschnittliche Gehalte an Hauptelementen in unterschiedlichen Biomasseaschen [3].....	15
Abbildung 3: Typische Werte für die Zusammensetzung von Weizenstrohasche [16].....	16
Abbildung 4: Zustandsdiagramm K <sub>2</sub> O – SiO <sub>2</sub> . [19].....	18
Abbildung 5: Anlagenschema der verwendeten TGA – DSC – Anlage.....	19
Abbildung 6: TGA – DSC Versuchsanlage.....	20
Abbildung 7: Muffelofen und Probenschieber.....	21
Abbildung 8: Kühlfalle.....	24
Abbildung 9: Sauerstoffanalysator (Magnos 7G).....	26

Abbildung 10: CO / CO <sub>2</sub> Analysator (URAS 10E) .....	27
Abbildung 11: Flammenionisationsdetektor (TESTA FID 123) .....	28
Abbildung 12: Schema des Bombenkalorimeters der Firma IKA [26].....	29
Abbildung 13: Maschinell Weizenstrohpellets der Firma Meyer .....	31
Abbildung 14: Händisch gepresste Weizenstrohpellets .....	32
Abbildung 15: Temperaturerhöhung bei definiertem Propangasstrom .....	33
Abbildung 16: Energiebilanz des Strömungskalorimeters .....	34
Abbildung 17: Relative Temperaturerhöhung bei der Kalibrierung.....	37
Abbildung 18: Temperaturdifferenz beim Reaktionswärmestrom und beim reduzierten Reaktionswärmestrom.....	38
Abbildung 19: Schlupf des Propangases bei der Kalibrierung des Strömungskalorimeters...39	
Abbildung 20: Sauerstoffbedarf bei der Verbrennung unterschiedlicher Propangasströmen.40	
Abbildung 21: Massenfit mit neuer Funktion .....	44
Abbildung 22: Massenfit mit dem Polynom 9ten Grades.....	44
Abbildung 23: Melasse .....	46
Abbildung 24: IKA Bombenkalorimeter .....	47
Abbildung 25: Wassergehalte der untersuchten Proben .....	50
Abbildung 26: Heizwerte.....	51
Abbildung 27: Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets mit einer Länge von 15 mm und 6 mm Durchmesser (Startmasse zwischen 0,8 und 0,9 g) .....	54
Abbildung 28: Masseverluste der händisch gepressten Pellets mit einer Länge von 15 mm und 6 mm Durchmesser (Startmasse zwischen 0,8 und 0,9 g).....	55
Abbildung 29: Heizwertverläufe der händisch gepressten Pellets mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse zwischen 0,8 und 0,9 g).....	56
Abbildung 30. Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets + 3 % HOS mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 0,78 bis 0,9 g)58	
Abbildung 31: Vergleich des Heizwertverlaufs mit dem Masseverlust der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 3 % HOS, einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 0,78 bis 0,9 g) .....	59
Abbildung 32: Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets + 6 % HOS mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6mm (Startmasse von 0,73 bis 0,97 g) .....	61

Abbildung 33: Vergleich der Heizwert- mit dem Masseverlustverlauf der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 6 % HOS mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 0,73 bis 0,97 g) .....	62
Abbildung 34: Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets + 10 % Melasse, einer Länge von 16 mm und 6 mm Durchmesser (Startmasse zwischen 0,74 und 1,03 g) .....	64
Abbildung 35: Masseverlustverläufe der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 10 % Melasse mit einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse zwischen 0,74 und 1,03 g).....	65
Abbildung 36: Masseverlustverläufe der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 10 % Melasse mit einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (frühere Versuche).....	66
Abbildung 37: Heizwertverläufe der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 10 % Melasse mit einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse zwischen 0,74 und 1,03 g) .....	67
Abbildung 38: Reaktionswärmeströme der händisch gepressten Pellets + 20 % Melasse, einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 1,01 bis 1,08 g).....	69
Abbildung 39: Vergleich der Heizwertverläufe mit dem Masseverlust der händisch gepressten Weizenstrohpellets + 20 % Melasse mit einer Länge von 16 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Startmasse von 1,01 bis 1,08 g) .....	70
Abbildung 40: Vergleich der Wärmestromverläufe der händisch gepressten Pellets mit und ohne Zusatzstoff, mit circa 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser .....	71
Abbildung 41: Vergleich der relativen Masseverluste der händisch gepressten Pellets mit und ohne Zusatzstoff, mit circa 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser .....	72
Abbildung 42: Vergleich der Heizwertverläufe mit und ohne Zusatzstoff, mit circa 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser .....	74
Abbildung 43: Pelletspressanlage des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik.....	V

## Anhang A

### Einzelergebnisse der Feuchtebestimmung:

Substanz	Tiegel+Einwaage[g]	Einwaage[g]	Tiegel+Einwaage(wf)[g]	Wassergehalt[%]
Weizenpellets	55,0638	3,2958	54,8784	5,63
Weizenpellets	53,3662	3,1369		5,67
Weizenpellets				5,8
Weizenpellets				5,9
<b>Mittelwert</b>				<b>5,75</b>
Weizen aufbereitet	50,2132	1,0146	50,1436	6,86
Weizen aufbereitet	48,5597	1,0006	48,492	6,77
Weizen aufbereitet	37,5995	1,0119	37,5308	6,79
<b>Mittelwert</b>				<b>6,81</b>
Weizen aufbereitet +3%HOS	37,6207	1,0325	37,5541	6,45
Weizen aufbereitet +3%HOS	51,8667	1,0309	51,8007	6,4
Weizen aufbereitet +3%HOS	36,745	1,0343	36,6787	6,41
<b>Mittelwert</b>				<b>6,42</b>
Weizen aufbereitet +4%HOS	54,3649	1,0404	54,2983	6,4
Weizen aufbereitet +4%HOS	35,3538	1,0422	35,3538	6,31
Weizen aufbereitet +4%HOS	48,602	1,0418	48,5357	6,36
<b>Mittelwert</b>				<b>6,36</b>
Weizen aufbereitet +6%HOS	36,7755	1,0644	36,7108	6,08
Weizen aufbereitet +6%HOS	35,3744	1,063	35,3095	6,11
Weizen aufbereitet +6%HOS	48,6203	1,0606	48,5546	6,19
<b>Mittelwert</b>				<b>6,13</b>
Weizen aufbereitet +10%Melasse	51,9468	1,1113	51,8709	6,83
Weizen aufbereitet +10%Melasse	34,2084	1,1084	34,1312	6,96
Weizen aufbereitet +10%Melasse	50,3506	1,1042	50,2744	6,9
<b>Mittelwert</b>				<b>6,9</b>
Weizen aufbereitet +20%Melasse	49,4847	1,2116	49,3985	7,11
Weizen aufbereitet +20%Melasse	50,6662	1,2081	50,5805	7,09
Weizen aufbereitet +20%Melasse	36,2861	1,1968	36,2014	7,08
<b>Mittelwert</b>				<b>7,09</b>
Weizen selbst pel.	45,0635	0,9840	44,985	7,98
Weizen selbst pel.	36,0918	1,0018	36,0119	7,98
Weizen selbst pel.	50,2522	1,0058	50,1725	7,92
<b>Mittelwert</b>				<b>7,96</b>

Weizen pel. +3%HOS	53,9412	0,6189	53,8952	7,43
Weizen pel. +3%HOS	61,5165	0,6183	61,4699	7,54
Weizen pel. +3%HOS	34,93	0,6193	34,8845	7,35
<b>Mittelwert</b>				<b>7,44</b>
Weizen pel. +4%HOS	51,4591	0,6247	51,4139	7,24
Weizen pel. +4%HOS	52,3979	0,6307	52,352	7,28
Weizen pel. +4%HOS	50,0839	0,6273	50,0378	7,35
<b>Mittelwert</b>				<b>7,29</b>
Weizen pel. +6%HOS	48,1968	0,6382	48,1513	7,13
Weizen pel. +6%HOS	48,9091	0,6371	48,863	7,24
Weizen pel. +6%HOS	37,2237	0,6361	37,1774	7,28
<b>Mittelwert</b>				<b>7,22</b>
Weizen pel. +10%Melasse	33,7633	0,6642	33,7099	8,04
Weizen pel. +10%Melasse	35,7533	0,6647	35,8595	8,09
Weizen pel. +10%Melasse	51,9921	0,6634	51,9385	8,08
<b>Mittelwert</b>				<b>8,07</b>
Weizen pel. +20%Melasse	37,7714	1,1829	37,6352	11,51
Weizen pel. +20%Melasse	45,2676	1,1881	45,127	11,83
Weizen pel. +20%Melasse	54,5551	1,2322	54,4057	12,12
<b>Mittelwert</b>				<b>11,82</b>
Melasse	12,0336	1,4883	11,8675	11,16
Melasse	12,0339	1,472	11,8722	10,98
Melasse	12,1584	1,6121	11,9827	10,9
<b>Mittelwert</b>				<b>11</b>
Weizen pel. +20%Melasse	49,9676		49,9091	8,1
Weizen pel. +20%Melasse	36,4358		36,3757	8,29
Weizen pel. +20%Melasse	44,801		44,7422	8,15
<b>Mittelwert</b>				<b>8,18</b>

**Einzelergebnisse der Aschegehaltsbestimmung:**

<b>Substanz</b>	<b>Tiegel [g]</b>	<b>Tiegel+Einwaage [g]</b>	<b>Tiegel+Asche [g]</b>	<b>Aschegehalt [%]</b>
Weizenstroh	17,6185	18,2438	17,6727	8,67
Weizenstroh	17,0884	17,7167	17,1429	8,67
Weizenstroh	17,7859	18,4088	17,8412	8,88
<b>Mittelwert</b>				<b>8,74</b>
Weizen + 3% HOS	16,2939	16,9181	16,3652	11,42
Weizen + 3% HOS	15,7429	16,3612	15,8145	11,58
Weizen + 3% HOS	16,5103	17,1327	16,5812	11,39
<b>Mittelwert</b>				<b>11,46</b>
Weizen + 4% HOS	16,7666	17,3973	16,8434	12,18
Weizen + 4% HOS	16,213	16,839	16,2906	12,4
Weizen + 4% HOS	16,51	17,1354	16,5877	12,42
<b>Mittelwert</b>				<b>12,33</b>
Weizen + 6% HOS	17,1351	17,773	17,2246	14,02
Weizen + 6% HOS	19,1373	19,7738	19,225	13,79
Weizen + 6% HOS	17,6186	18,2583	17,71	14,29
<b>Mittelwert</b>				<b>14,03</b>
Weizen + 10% Melasse	16,3329	16,994	16,3925	9,02
Weizen + 10% Melasse	17,0885	17,7535	17,1488	9,07
Weizen + 10% Melasse	16,2945	16,9572	16,3541	8,99
<b>Mittelwert</b>				<b>9,03</b>
Weizen + 20% Melasse	16,208	16,9308	16,2728	8,97
Weizen + 20% Melasse	16,5088	17,2323	16,5739	9
Weizen + 20% Melasse	17,1342	17,8547	17,1975	8,79
<b>Mittelwert</b>				<b>8,98</b>

**Einzelergebnisse der Brennwertbestimmung:**

Substanz	Einwaage [g]	Brennwert (roh) [kJ/kg]	Mittelwert [kJ/kg]
Melasse	0,4624	16355	
Melasse	0,4002	15942	
			16148,5
Weizenstroh	0,2482	17250	
Weizenstroh	0,3538	17310	
Weizenstroh	0,4075	17120	
			17226,7
Pyrolysekoks Weizenstroh	0,2326	24476	
Pyrolysekoks Weizenstroh	0,229	24610	
			24543
Weizenstroh + 3 % HOS	0,4181	16196	
Weizenstroh + 3 % HOS	0,4228	16159	
Weizenstroh + 3 % HOS	0,414	16128	
			16161
Weizenstroh + 4 % HOS	0,4296	16018	
Weizenstroh + 4 % HOS	0,4212	15891	
Weizenstroh + 4 % HOS	0,4249	16042	
			15983,7
Weizenstroh + 6 % HOS	0,4251	15699	
Weizenstroh + 6 % HOS	0,4296	15654	
Weizenstroh + 6 % HOS	0,4237	15493	
			15615,3
Weizenstroh + 10 % Melasse	0,5576	16361	
Weizenstroh + 10 % Melasse	0,5584	16429	
Weizenstroh + 10 % Melasse	0,5419	16209	
			16333
Weizenstroh + 20 % Melasse	0,4992	16372	
Weizenstroh + 20 % Melasse	0,4881	16444	
Weizenstroh + 20 % Melasse	0,4792	16269	
			16361,7
Pyrolysekoks Weizen+20%Melasse	0,2324	21462	
Pyrolysekoks Weizen+20%Melasse	0,2072	20874	
			21168,5
Pyrolysekoks Weizen+10%Melasse	0,1522	21858	
Pyrolysekoks Weizen+10%Melasse	0,1522	21669	
			21763,5

## Anhang B



Abbildung 43: Pelletspressanlage des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik

In Abbildung 43 ist die umgebaute Pelletspressanlage der Firma IKA zu sehen, mit der sämtliche händisch gepresste Pellets hergestellt wurden.



```
t=zeros(1,tende);
h=data(1,1)*3600+data(1,2)*60+data(1,3);

    for i=1:tende
        t(i)=data(i,1)*3600+data(i,2)*60+data(i,3)-h;
    end

rohdatenplot(t,data,fn);

%
%
% Auffüllen der Messreihe mit berechneten Mittelwerte für die fehlenden
% Messpunkte:
% Messdaten beginnen zum Zeitpunkt t=0 (Eintritt der Brennstoffprobe in die
% heiße Ofenatmosphäre

% Temperatur in der Mitte des ersten Katalysators:

j=1;
T4=zeros(1,256);
    for i=1:length(t)
        if (i-1)==t(j)
            T4(i)=data(j,11);
            j=j+1;
        else
            T4(i)=0;
        end
    end

    for i=2:(length(T4)-1)
        if T4(i)==0;
            T4(i)=(T4(i-1)+T4(i+1))/2;
        else
            T4(i)=T4(i);
        end
    end

% Gewicht (GPW) :

j=1;
mW=zeros(1,256);
    for i=1:length(t)
        if (i-1)==t(j)
            mW(i)=data(j,13);
            j=j+1;
        else
            mW(i)=0;
        end
    end

    for i=2:(length(mW)-1)
        if mW(i)==0;
            mW(i)=(mW(i-1)+mW(i+1))/2;
        else
            mW(i)=mW(i);
        end
    end
```

```
end
mW(1)=m0;

% Sauerstoff:

j=1;
O2=zeros(1,256);
for i=1:length(t)
    if (i-1)==t(j)
        O2(i)=data(j,4);
        j=j+1;
    else
        O2(i)=0;
    end
end

for i=2:(length(O2)-1)
    if O2(i)==0;
        O2(i)=(O2(i-1)+O2(i+1))/2;
    else
        O2(i)=O2(i);
    end
end

% CO2:

j=1;
CO2=zeros(1,256);
for i=1:length(t)
    if (i-1)==t(j)
        CO2(i)=data(j,6);
        j=j+1;
    else
        CO2(i)=0;
    end
end

for i=2:(length(CO2)-1)
    if CO2(i)==0;
        CO2(i)=(CO2(i-1)+CO2(i+1))/2;
    else
        CO2(i)=CO2(i);
    end
end

% FID:

j=1;
FID=zeros(1,256);
for i=1:length(t)
    if (i-1)==t(j)
        FID(i)=data(j,7);
        j=j+1;
    else
        FID(i)=0;
    end
end
```

```

for i=2:(length(FID)-1)
    if FID(i)==0;
        FID(i)=(FID(i-1)+FID(i+1))/2;
    else
        FID(i)=FID(i);
    end
end

%
%
% Berücksichtigung der Totzeiten der einzelnen Analysegeräte:
% O2...10 Sekunden
% CO2...10 Sekunden
% FID...4 Sekunden
% Für das Thermoelement T504 wird eine Totzeit von 4 Sekunden
% berücksichtigt:
% T4....3 Sekunden

for i=1:length(data)
    T4neu(i)=T4(i+1);
    O2neu(i)=O2(i+6);
    CO2neu(i)=CO2(i+8);
    FIDneu(i)=FID(i+6);
end

%
%
%Berechnung der Signalübertragungsfunktion E(t) für DSC:

par(1)=0.43443; %Mit Differentialfunktion 2ter Ordnung
par(2)=0.27211;
par(3)=0.10758;
par(4)=0.11236;

E=zeros(1,tende);
for i=1:256
    E(i)=efuncNEU(i,par);
    if E(i)<0
        E(i)=0;
    end
end
for i=50:256
    if E(i-1)<E(i)
        E(i)=0;
    end
end

E(1)=efuncNEU(0,par);
for i=1:256
    tneu(i)=i;
end

```

```

    for i=78:256
        E(i)=0;
    end

%
%
% Ausgabe der E(t)-Funktion als Plot:
n=4;
xname='time [s]';
yname='E_(t_)';
name=yname;
singledataplot(tneu,E,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'E_Funktion'])

%
%
%Berechnung der Signalübertragungsfunktion EO2(t) des Sauerstoffanalysators:

par_O2(1) = 1.0065;      %Mit Differentialfunktion 2ter Ordnung
par_O2(2) = 0.044484;
par_O2(3) = 0.022185;
par_O2(4) = 0.13092;

EO2=zeros(1,tende);
    for i=1:256
        EO2(i)=efuncNEU(i,par_O2);
        if EO2(i)<0
            EO2(i)=0;
        end
    end

    for i=50:256
        if EO2(i-1)<EO2(i)
            EO2(i)=0;
        end
    end

    for i=130:256
        EO2(i)=0;
    end

%
%
% Berechnung des zeitlich korrigierten Verlaufs der Sauerstoffkonzentration:

    for i=2:length(O2neu)
        DeltaO2(i)=max(O2neu)-O2neu(i);
    end
    for i=190:256
        DeltaO2(i)=0;
    end
end

```

```

% Fourier-Transformation (Lösung des Faltungsintegral mittels FFT):

FFTO2=fft(DeltaO2);
FFTEO2=fft(EO2);
    for i=1:length(tneu)
        LsgFFT(i)=FFTO2(i)/FFTEO2(i);
    end

% Filter zum Glätten der Fourier-Koeffizienten:

sigma = length(LsgFFT)/20;
xx = 1:length(LsgFFT);
gauss = exp(-(xx.^2)/sigma^2);
gauss = gauss + fliplr(gauss);
    for i=1:length(gauss)
        if gauss(i)>0.6
            gauss(i)=1;
        else
            gauss(i)=gauss(i);
        end
    end
LsgFFT=LsgFFT.*gauss;

% Rücktransformation:

LSGO2 = real(ifft(LsgFFT));

    for i=1:256
        if LSGO2(i)<0
            LSGO2(i)=0;
        end
    end
    for i=50:256
        if LSGO2(i-1)==0;
            LSGO2(i)=0;
        end
    end
    for i=1:length(O2neu)
        O2neu(i)=O2neu(1)-LSGO2(i);
    end
    for i=219:245
        O2neu(i)=O2neu(1);
    end
    KO2=KontrolleNEU(par_O2,LSGO2,DeltaO2);
    O2_Fehler=sqrt(KO2)/sum(DeltaO2)*100

%
%
% Ausgabe der EO2(t)-Funktion als Plot:
plot(tneu,DeltaO2,'gr',tneu,LSGO2,'bl');
axis([0 250 0 1.5]);
title('Gemessener und zeitlich korrigierter Verlauf von O2');
xlabel('Zeit [s]');
ylabel('Änderung der Sauerstoffkonzentration [Vol.‰]');
legend gemessen
grid;
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'FaltungO2'])

```

---



---

```
%
%
% Ermittlung der Temperaturdifferenz von T504 und grafische Ausgabe:
```

```
T40=T4neu(1);
  for i=1:length(T4neu)
    DeltaT4(i)=T4neu(i)-T40;
    if DeltaT4(i)<0
      DeltaT4(i)=0;
    end
  end
  for i=250:256
    DeltaT4(i)=0;
  end
n=n+1;
xname='Zeit [s]';
yname='Temperatur [C]';
name='Delta T4';
grid;
singledataplot(tneu,DeltaT4,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'DeltaT4'])
```

---



---

```
%
%
% Ermittlung des Leckstromes an Propan und grafische Ausgabe:
```

```
  for i=length(FIDneu):256
    FIDneu(i)=0;
    CO2neu(i)=0;
    O2neu(i)=0;
  end
VN2=1114.3;
VLuft=3714.4;
PPropan=P_Verlust(FIDneu,O2neu,CO2neu,VLuft,VN2,tneu);
  for i=1:256
    if PPropan(i)<0
      PPropan(i)=0;
    end
  end
n=n+1;
xname='Zeit [s]';
yname='Schlupf [W]';
name='Propan-Schlupf';
singledataplot(tneu,PPropan,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'Schlupf'])
```

---



---

```
%
%
% Lösung des Faltungsintegral für T504 mittels FFT:
```

---

```
% Glättung der Messdaten (wahlweise):

Egl=hpfilter(E,100);
DeltaT4gl=hpfilter(DeltaT4,100);
for i=1:10
    DeltaT4gl(i)=DeltaT4(i);
end
for i=1:10
    Egl(i)=E(i);
end
for i=77:256
    Egl(i)=0;
end

%Fourier-Transformation der diskreten Daten:

FFTT4=fft(DeltaT4);
FFTE=fft(E);
for i=1:length(tneu)
    LsgFFT(i)=FFTT4(i)/FFTE(i);
end

% Filter zum Glätten der Fourier-Koeffizienten:

for j=10:30

    sigma = length(LsgFFT)/j;
    xx = 1:length(LsgFFT);
    gauss = exp(-(xx.^2)/sigma^2);
    gauss = gauss + fliplr(gauss);
    for i=1:length(gauss)
        if gauss(i)>0.6
            gauss(i)=1;
        else
            gauss(i)=gauss(i);
        end
    end
    LsgFFT=LsgFFT.*gauss;

    % Rücktransformation:

    LSG = real(ifft(LsgFFT));

    K(j)=KontrolleNEU(par,LSG,DeltaT4);

end

for i=1:10
    K(i)=1000000000;
end

for i=10:30
    if K(i)==min(K)
        h=i;
    end
end
end
```

```

sigma = length(LsgFFT)/h;
xx = 1:length(LsgFFT);
gauss = exp(-(xx.^2)/sigma^2);
gauss = gauss + fliplr(gauss);
for i=1:length(gauss)
    if gauss(i)>0.6
        gauss(i)=1;
    else
        gauss(i)=gauss(i);
    end
end
LsgFFT=LsgFFT.*gauss;

T_Fehler=sqrt(min(K))/sum(DeltaT4)*100

% Rücktransformation:

LSG = real(fft(LsgFFT));

% grafische Ausgabe:

n=n+1;
figure(n);
plot(tneu,DeltaT4,'r.-',tneu,LSG,'b-');
title('reduzierter Wärmestrom - Delta T4');
xlabel('Zeit [s]');
legend DeltaT4
grid;
for i=1:length(tneu)
    if LSG(i)>0
        LSG(i)=LSG(i);
    else
        LSG(i)=0;
    end
end
end

%
%
% Ausgabe der Qred(t)-Funktion als Plot:
n=n+1;
figure(n);
xname='Zeit [s]';
yname='Reduzierte Wärmemenge [W]';
name='Qred';
singledataplot(tneu,LSG,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'. /Plots/',fn,'Reduziert_Q'])

%
%
% Berechnung der Nichtlinearitätskorrektur:

Pnlk=NLK(LSG,tneu);
hi=0;
for i=30:length(Pnlk)

```

```
%     if mW(i) <= (mrest+0.05)
%         hi=1;
%     end
    if DeltaT4(i) <= (5.0)
        hi=1;
    end
    if hi==1
        Pnlk(i)=0;
    end
end

%
%
% Ermittlung der Gesamtenergie und grafische Ausgabe:

Pges=LSG'+PPropan'+Pnlk';

%
%
% Ausgabe der Qges(t)-Funktion als Plot:
n=n+1;
figure(n);
xname='Zeit [s]';
yname='Q [W]';
name='gesamte Wärmemenge';
singledataplot(tneu,Pges,n,name,xname,yname,fn);
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1), './Plots/',fn,'GesamteWärmemenge'])

%
%
% Fitten des relativen Massenverlaufs:

    for i=1:length(data)
        tm(i)=i;
    end
    for i=1:length(tm)
        dm(i)=mW(i)/m0;
        if dm(i)<0
            dm(i)=0;
        end
        if dm(i)>1
            dm(i)=1;
        end
    end
end

n=6.;

p= dmfit7923(tm,dm,fn,n);
```

```

%
%
%Berechnung des differentiellen Massenverlustes:

mablende=0;
mabl=zeros(1,length(tm));
  for i=1:length(tm)
    mabl(i)=
abs((2*p(3)*tm(i)+4*p(5)*tm(i)^3)/(1+p(2)*tm(i)^2+p(4)*tm(i)^4)...
  - (p(1)+p(3)*tm(i)^2+p(5)*tm(i)^4)/(1+p(2)*tm(i)^2+p(4)*tm(i)^4)^2*...
    (2*p(2)*tm(i)+4*p(4)*tm(i)^3)); %dmfit7923

    if mabl(i)<10^-4 | mablende~=0
      mabl(i)=0;
      mablende=i;
    end

  end

end

%
%
%Berechnung des Heizwertes der Flüchtigen und grafische Ausgabe:

  for i=length(tm):256
    mabl(i)=0;
  end

% Zeitkorrektur des diff. Massenverlustes:

  for i=1:200
    mabl1(i)=mabl(i+1);
  end
  for i=length(mabl1):256
    mabl1(i)=0;
  end
  for i=172:256
    Pges(i)=0;
  end

Hu=Pges./mabl1'*1/(m0*(1-Feuchte));
%
%
% Ausgabe der Hu(t)-Funktion als Plot:
n=n+1;
figure(n);
plot(tneu,Hu,'r');
axis([0 180 0 50000]);
title('Zeitlicher Verlauf des Heizwertes');
xlabel('Zeit [s]');
ylabel('Heizwert [kJ/kg Gas]');
grid;
legend Heizwert;
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'Heizwert'])

```

```

%
%
% Ermittlung der während des Versuches eingebrachten Gesamtenergie:

    for i=172:256
        Pges(i)=0;
    end
    for i=2:length(tneu)
        Ezu(i)=(4*(Pges(i-1)+Pges(i))/2+Pges(i)+Pges(i-1))/6;
    end
    Ezu(1)=Pges(1)/2;
Qr=sum(Ezu);

%
%
% Berechnung der theoretisch eingebrachten Energie:

X=mrest/m0;
Ezuthor=(HuHolz*(1-Feuchte)-HuKoks*X)*m0;

% Berechnung der Abweichung der Flüchtigen vom Vergleichswert:

Abweichung=(1-Qr/Ezuthor)*100

%
%
% Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfes der Flüchtigen:

    for i=1:256
VO2_out(i)=(0.7905*5570+1114.3)*(O2neu(i)/100)/(1-(O2neu(i)/100)-(CO2neu(i)/100));
VPropan(i)=PPropan(i)*22.4/2043.97*3.6*5;
    end
VO2_ein=VO2_out(1);
    for i=1:256
        DeltaVO2(i)=VO2_ein-VO2_out(i)+VPropan(i);
    end
    for i=172:256
        DeltaVO2(i)=0;
    end
    for i=2:length(tneu)
        Ozu(i)=(4*(DeltaVO2(i-1)+DeltaVO2(i))/2+DeltaVO2(i)+DeltaVO2(i-1))/6;
    end
Ozu(1)=DeltaVO2(1)/2;
Oges=sum(Ozu);

%
%
% Ausgabe der Ergebnisse für Excel:

    for i=length(dm):256
        dm(i)=0;

```

```
end
filename = [fn, '_Ausgabe'];
dlmwrite(filename, [tneu', dm', mabl1', Hu, DeltaVO2', Pges], ' ');
```

```
%ENDE
```

```
%  
%
```

---