



# **MASTERTHESIS**

# **DIE AUSWERTUNG DES**

# **REAKTIONSWÄRMESTROMS UND DER**

# **FEINSTAUBBELADUNG EINES**

# **P**YROLYSEGASES

erstellt für den

# LEHRSTUHL FÜR THERMOPROZESSTECHNIK

# VORGELEGT VON:

**B**ETREUER:

Martin Johann Mayer, M.Sc, BSc m8926590

Univ.-Prof. DI Dr. techn. Harald Raupenstrauch DI Andreas Hammer

Leoben, 10.02.2012

# **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

# **A**FFIDAVIT

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

Martin Johann Mayer

Leoben, 10.02.2012



# DANKSAGUNG

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Harald Raupenstrauch und Herrn Dipl.-Ing. Andreas Hammer möchte ich für die Betreuung und Begutachtung meiner Masterthesis danken, sowie Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Werner Sitte und Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Helmut Weiss für die Unterstützung und die Durchführung der Masterprüfung danken.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik für die Unterstützung und Zusammenarbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Barbara und meinem Sohn Michael für die Rücksichtnahme und der guten Unterstützung in jeder Hinsicht.



# KURZFASSUNG

Durch den Einsatz von fossilen Brennstoffen und Biomasse zur Deckung des immer steigenden Energiebedarfs kommt es zu einer Schadstoffbelastung, welche genauer analysiert werden muss um die Auswirkungen zu kennen, beziehungsweise ihnen entgegenzuwirken.

Die Luftverunreinigung hat keine direkt erkennbare Auswirkung auf Lebewesen und die Natur. Erst nach längerer Zeit der Belastung kommt es zu einer schädigenden Wirkung.

Die Schadstoffbelastung welche bei der thermischen Verwertung von Biomasse entsteht setzt sich zum Beispiel aus Stickoxiden, Schwefelwasserstoffen, Schwermetallen und Aerosolen zusammen.

Die Bestimmung von Inhaltsstoffen und Staubbeladungen von ausgesuchten Brennstoffen erfolgt während der Pyrolyse und durch den Einsatz eines Kaskadenimpaktor. Der Pyrolysevorgang erfolgt in einer Thermogravimetrischen Anlage (TGA) unter Stickstoffatmosphäre. Anschließend wird das Pyrolysegas und der Stickstoffstrom von einem Strömungskalorimeter (DSC) mit einem Überschuss an Sauerstoff in einem Pt – Katalysator verbrannt. Dieser Verbrennungsstrom wird anschließend dem Kaskadenimpaktor zur Analyse zugeführt. Die Auswertung der Feinstaubbeladung erfolgt durch Analyse der Cut off Fraktion.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der Einbau eines Kaskadenimpaktors keine Auswirkungen auf die Messergebnisse der TGA – DSC Anlage hat. Das wurde durch den Vergleich der Messergebnisse von Holzpellets und Miscanthuspellets vor und nach dem Kaskadenimpaktoreinbau festgestellt.

Nach dieser Versuchsreihe ist es möglich verschiedene Brennstoffe zu analysieren.



# ABSTRACT

Through the use of fossil reserves and biomass to cover the ever increasing energy demand, there is a pollutant that must be analyzed in detail to know the effects and counteract.

The air pollution has no discernible impact directly on the nature and creature. It takes a long time the load it is convened to harmful effects.

The pollution is a result from the thermal utilization of biomasses and contains for example heavy metals, hydrogen sulfide and nitrogen oxides.

The determination of ingredients and dust loadings of certain fuels is made by the pyrolysis and the use of a cascade impactor. The pyrolysis process is carried out in a thermogracimetric scale (TGA) under a nitrogen atmosphere. Then the pyrolysis gas is burned through an excess of oxygen to the nitrogen atmosphere on the Pt-catalyst of a differential scanning calorimeter (DSC). This combustion stream is then fed to the cascade impactor for analysis. The evaluation of fine particulate emission is done by analysis of the cut off fraction.

The results of this work show that the installation of a cascade impactor has no impact on the measurement results of the TGA-DSC system.

The measured results were compared with wood pellets and miscanthus pellets before and after the installation of the cascade impactor.

After this series of experiments it is possible to analyze various fuels.



# **INHALTSVERZEICHNIS**

1.	Einleitung	1
	1.1 Problemstellung	2
	1.2 Zielsetzung	3
2.	Grundlagen der Thermischen Verwertung und der Feinstaubmessung	4
	2.1 Begriffsdefinitionen nach Norm	4
	2.2 Die thermische Verwertung	6
	2.2.1 Thermisches-Potential der Biomasse	6
	2.2.2 Trocknung	7
	2.2.3 Pyrolyse	8
	2.2.4 Vergasung	.10
	2.2.5 Verbrennung	.11
	2.3 Eigenschaften der festen Brennstoffe	.12
	2.3.1 Stoffdaten fester Biomasse	.13
	2.3.2 Aschschmelzverhalten	.13
	2.4 Unterteilen der Feinstaubbeladung	.16
	2.4.1 Partikelbildungsmechanismen	.16
	2.4.2 Partikelbildung bei der Holzverbrennung	.17
	2.4.3 Gesamtprozess der Partikelbildung	.18
	2.4.4 Gesundheitsrelevanz von Feinstaub	.21
3.	Versuchsaufbau	.22
	3.1 Thermogravimetrische Apparatur (TGA)	.23
	3.1.1 Schleuse	.24
	3.1.2 Muffelofen	.24
	3.1.3 Waage	.25
	3.1.4 Gasversorgung	.25
	3.1.5 Gasvorheizung	.26
	3.1.6 Begleitheizung	.27
	3.1.7 Kühlfalle	.27
	3.2 Mobiles Strömungskalorimeter	.28
		Α



3.3 Analytische Messgeräte	29
3.3.1 Sauerstoffanalysator	29
3.3.2 CO / CO <sub>2</sub> Analysator	
3.3.3 Flammenionisationsdetektor FID	
3.4 Kaskadenimpaktor	31
3.5 Bombenkalorimeter	33
3.6 Ascheschmelzverfahren	
4. Versuchsdurchführung	35
4.1 Funktionsweise der Versuchsanlage	35
4.2 Probenvorbereitung	
4.3 Anlagenkalibrierung	37
4.3.1 Energiebilanz des Strömungskalorimeters	
4.3.2 Signalübertragungsverhalten	41
4.3.3 Theoretische Grundlagen Kaskadenimpaktor	45
4.3.4 Kalibrierung der Impaktorstufen	47
4.3.5 Die Messung der mittleren Verteilung	48
4.3.6 Die Messung der Normalverteilung	49
4.3.7 Partikel – Anzahlkonzentration	49
4.4 Matlab Auswertungsprogramm	51
4.5 Wassergehaltsbestimmung	52
4.6 Ascheschmelzverhalten	53
4.6 Brennwertbestimmung	54
5. Versuchsergebnisse	55
5.1 Wassergehalt	55
5.2 Ascheschmelzverhalten	

5.2 Ascheschmelzverhalten	56
5.3 Brennwertbestimmung	58
5.4 Ergebnis und Interpretation der Pyrolyseversuche mit	59
der TGA – DSC Anlage	59
5.4.1 Massenverlust	60
5.4.2 Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf	62
5.4.3 Reaktionswärmestrom	62



5.4.4 Heizwert der Flüchtigen	63
5.4.5 Partikelverteilung bei der Impaktormessung	65
6. Interpretation und Ausblick	72
7. Verzeichnisse	76
7.1 Literatur	76
7.2 Abkürzungsverzeichnis	
7.3 Tabellen	
7.4 Abbildungen	84
Anhang	86



# **1. EINLEITUNG**

Die Forschung beschäftigt sich seit einigen Jahren mit dem Verhalten von biogenen Brennstoffen zur Substitution der fossilen Energieträger wie Erdöl und Erdgas. Hauptargumente für diese Tätigkeit sind steigende Preise und die eingeschränkten fossilen Reserven. Für diese Substitution wird es immer wichtiger nicht nur biogene Brennstoffe aus Holz zu verwenden, sondern auch die Reststoffe aus der Landwirtschaft, beziehungsweise auch biogene Pflanzen anzubauen. Dies kann auf stillgelegten landwirtschaftlichen Flächen erfolgen ohne die Böden zusätzlich zu belasten.

Durch den Einsatz von biogenen Brennstoffen ergibt sich eine annähernd CO<sub>2</sub> neutrale Energiegewinnung und man wirkt damit dem Treibhauseffekt entgegen. Dieser Vorteil wird jedoch auch von Nachteilen überschattet. Diese Probleme ergeben sich hinsichtlich des Schadstoffausstoßes, der Aerosolbelastung, des Aschenaustrages, des niedrigen Ascheschmelzpunktes und des hohen Wassergehaltes zum Anlieferzeitpunkt des Brennstoffes. Daher sollen durch Versuche die optimalen Einsatzbedingungen des Brennstoffes in Bezug auf Schadstoffbelastung und Aerosolbelastung durchgeführt werden.

Ein weiterer Grund vermehrt biogene Brennstoffe zu verwenden ist die Deponieverordung von 2004. Diese Verordnung besagt, dass Stoffe mit einem Brennwert höher als 6600 kJ/kg und einem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) über 5 Massenprozent nicht deponiert werden dürfen [1].

Deshalb setzt sich die nachfolgende Arbeit mit dem Umbau der bestehenden Versuchsanordnung und dem Einsatz von Miscanthuspellets und Holzpellets als Vergleichsgröße zur Überprüfung der Versuchsanlage auseinander. Die Schadstoffe und die Aerosole der beiden Brennstoffe werden verglichen und deren möglicher Einsatz als Brennstoff geprüft.



# **1.1 PROBLEMSTELLUNG**

Die Nutzung von biogenen Brennstoffen bringt die Problematik der richtigen Brennraumgestaltung mit sich. Die Grundlage dafür ergibt sich aus den Pyrolyseversuchen, der Auswertung der Schadstoffbildung und der zu integrierenden Messung der Feinstaubbelastung.

Die Verschmutzung der Luft durch Feinstaub führt zu einer Belastung der Umwelt und der Gesundheit. Feinstaub besteht aus winzigen Partikeln, welche aufgrund Ihrer Größe lungengängig sind und zu Atemwegs- und Herz-Kreislauf-Erkrankungen führen können [5].

Partikelklassen unterteilen in [5]:

- d<sub>ae</sub> > 10µm (einatembare Partikel)
- d<sub>ae</sub> 2,5 bis 10µm (thorakale Partikel)
- d<sub>ae</sub> < 2,5µm (alveolengängige Partikel)

Als Basisversuch werden Holz- und Miscanthuspellets bei 800°C in einer Thermogravimetrischen Apparatur (TGA) pyrolysiert und im anschließenden Strömungskalorimeter (DSC) verbrannt. Dabei werden Heizwertverläufe, die Wärmeströme und der Sauerstoffbedarf in Abhängigkeit der Zeit ermittelt. Die dabei entstehenden Verbrennungsgase werden einem Kaskadenimpaktor zugeführt um die Feinstaubbeladung und deren Zusammensetzung zu analysieren.

Die Gesamtauswertung der Messdaten erfolgt durch den Einsatz von MATLAB. Dieses erstellte Programm verarbeitet die erfassten Messdaten zu repräsentativen Diagrammen.



### **1.2 ZIELSETZUNG**

Diese Arbeit soll Aufschlüsse über das Pyrolyseverhalten und die Feinstaubbildung von Holzpellets im Vergleich zu Miscanthuspellets bringen.

Die Pellets werden in die Versuchsanlage, bestehend aus TGA – DSC, eingebracht und die Verbrennungsgase einem Kaskadenimpaktor zugeführt. Während des Versuchs werden die Messergebnisse von einem Computer aufgezeichnet. Diese Daten bestehen aus dem Massenverlust und der Temperaturerhöhung im Strömungskalorimeter, sowie der Massenzunahme des Kaskadenimpaktors. Aus diesen Ergebnissen werden der Reaktionswärmestrom und der Heizwert in Abhängigkeit zur Zeit ermittelt. Aus den Ablagerungen des Kaskadenimpaktors werden Cut off Fraktionen bestimmt.

Voraussetzung zur korrekten Darstellung des Reaktionswärmestromes ist die vollständige Verbrennung der flüchtigen Bestandteile im Strömungskalorimeter. Dazu ist ein leicht überstöchiometrischer Sauerstoffanteil notwendig. Durch die bekannte eingebrachte Sauerstoffmenge zur Verbrennung und der gemessenen Sauerstoffmenge im Abgas wird der stöchiometrische Sauerstoffbedarf errechnet.

Den Abschluss der Energiebilanz aus der TGA – DSC – Anlage bildet der Einsatz des Bombenkalorimeters. Der Brennwert des Brennstoffes und des Pyrolysekoks aus der Versuchsanlage werden damit bestimmt. Die Berechnung des Heizwerts erfolgt durch Herausrechnen der Kondensationswärme aus Feuchte und des Wasserstoffgehalts aus dem gemessenen Brennwert.



# 2. GRUNDLAGEN DER THERMISCHEN VERWERTUNG UND DER FEINSTAUBMESSUNG

Biogene Brennstoffe können grundsätzlich sowohl stofflich als auch thermisch verwertet werden. Verfahren für die thermische Verwertung sind Verbrennung, Pyrolyse und die Vergasung. Zur Messung des durch die thermische Verwertung entstandenen Feinstaubs wird ein Kaskadenimpaktor eingesetzt.

Als erster Schritt zur Aufarbeitung der Problemstellung (Punkt 1.1) ist eine Begriffsdefinition notwendig, um die unterschiedlichen Bedeutungen zu verstehen.

## 2.1 BEGRIFFSDEFINITIONEN NACH NORM

**Biomasse (Biogene Brennstoffe):** Biogene Brennstoffe sind Stoffe von organischer Herkunft. Es werden Pflanzen, Tiere, tierische Exkremente, Stroh, Zellstoff und Pflanzenöle damit bezeichnet [21].

**<u>Pyrolyse</u>**: Pyrolyse ist ein Verfahren der thermischen Spaltung von organischen Verbindungen unter Sauerstoffabschluss [5].

**<u>Verbrennung</u>**: Verbrennung ist eine schnell ablaufende Reaktion eines Stoffes mit Sauerstoff oder einem anderen Oxidationsmittel, wo Licht- und Wärmeenergie freigesetzt wird [4].

**Asche:** Asche ist ein Rückstand, welcher nach der vollständigen Verbrennung des Brennstoffes mit Luft unter Normbedingungen verbleibt [8].



**Ascheschmelzverhalten:** Ist das Verhalten der anorganischen Bestandteile eines Brennstoffes während der Verbrennung [26].

**Feinstaub:** Ein Gemisch aus festen oder flüssigen Schwebeteilchen und einem Gas (Aerosole) ist Feinstaub. Die luftgetragenen Partikel haben keine einheitliche Form noch Dichte es wird für Sie ein aerodynamischer Durchmesser angegeben. Die Bezeichnung erfolgt mit dem Begriff PM10, bedeutet Schwebstaub (Particulate Matter) mit einem Durchmesser von <10µm [19].

**Heizwert H**<sub>u</sub>: Quotient aus der bei der vollständigen Verbrennung eines festen Brennstoffs freiwerdenden 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. 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 der Verbrennungsprodukte 25°C betragen [26].

**Brennwert H**<sub>o</sub>: Quotient aus der bei der vollständigen Verbrennung eines festen Brennstoffs freiwerdenden Wärmemenge und dessen Masse. Jedoch müssen bei der Brennwertbestimmung das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das bei der Verbrennung gebildete Wasser nach der Verbrennung im flüssigen Zustand vorliegen. 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 der Verbrennungsprodukte 25°C betragen [26].



## 2.2 DIE THERMISCHE VERWERTUNG

Die Einsatzmöglichkeiten von Biomasse sind sowohl die stoffliche als auch die thermische Verwertung. Vergleicht man die erneuerbaren Energieträger ohne die Wasserkraft zu berücksichtigen zeigt sich, dass Biomasse ein großes Potential zur Erzeugung von Wärme, Elektrizität und Treibstoff besitzt. Die Biomasse gilt als  $CO_2$  neutral, weil während der Wachstums  $CO_2$  aus der Atmosphäre aufgenommen und mithilfe der Photosynthese in Glukose ( $C_6H_{12}O_6$ ), Sauerstoff und Wasser umgewandelt wird [18].

### 2.2.1 THERMISCHES-POTENTIAL DER BIOMASSE

Um die Umweltbelastung so gering wie möglich zu halten erfordert die thermische Nutzung von Biomasse eine permanente Weiterentwicklung der Anlagentechnik. Die Anforderungen sind deshalb die Reduzierung der CO,  $C_xH_y$  und der Aerosolbelastung in den Emissionen. Dies kann nur durch den Einsatz von chemisch unbelasteten Holz, Sägeprodukten, Stroh und Energiepflanzen erzielt werden [18].

Biomasse als Energieträger bietet vielen Regionen die Chance (siehe Tabelle 1) sich von der Abhängigkeit der fossilen Energieträger ein wenig zu befreien und bietet auch eine zusätzliche Einnahmequelle für die Landwirtschaft. Ein wirtschaftlicher Einsatz von Biomasse ist nur dann möglich, wenn eine lokale Verwertung ohne lange Transportwege möglich ist. Der Grund dafür ist die geringe Energiedichte von Biomasse [18].



	Nord- amerika	Latainamerika und Karibik	Asien	Afrika	Europa und	Mittlerer Osten	Summe
			In		Eurasien		
			EJ/a				
Holz	12,8	5,9	7,7	5,4	9,4	0,4	41,6
Halmgut	2,2	1,7	9,9	0,9	2,3	0,2	17,2
Dung	0,8	1,8	2,7	1,2	1,0	0,1	7,6
(Biogas) <sup>a</sup>	(0,3)	(0,6)	(0,9)	(0,4)	(0,4)	(0,0)	(2,6)
Energiepflanzen	4,1	12,1	1,1	13,9	6,2	0,0	37,4
Summe <sup>b</sup>	19,9	21,5	21,4	21,4	18,9	0,7	103,8

#### Tabelle 1: Technisches Biomassenpotential nach Regionen [21]

<sup>a</sup> Potenziale bei der Biogasgewinnung aus den aufgezeigten Dungpotentialen; <sup>b</sup> bei der Summenbildung wurde eine thermische Nutzung des Dungs unterstellt

Die thermische Verwertung besteht aus der Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung. In der Tabelle 2 sind die thermischen Behandlungsmöglichkeiten von Biomasse angeführt. Der Trocknungsprozess wird jedoch meistens nicht als eigener Prozessschritt dargestellt, sondern als Vorbehandlung bezeichnet.

**Tabelle 2:** Einteilung der verschiedenen Möglichkeiten der thermischen Biomassebehandlungen [23].

Mögliche	Trocknung	Entgasung	Vergasung	Verbrennung
Verfahrensstufen				
Stufe 1	Trocknung	Trocknung	Trocknung	Trocknung
Stufe 2		Entgasung	Entgasung	Entgasung
		(Pyrolyse)	(Pyrolyse)	(Pyrolyse)
Stufe 3			Vergasung	Vergasung
Stufe 4				Verbrennung

# 2.2.2 TROCKNUNG

Das in der porösen Struktur der biogenen Festbrennstoffe vorhandene freie Wasser und in der organischen Masse gebundene Wasser, bildet durch einen endothermen



Prozess Wasserdampf. Dieser Vorgang der Trocknung vollzieht sich bei einer Temperatur bis ca.200°C [21].

### 2.2.3 PYROLYSE

Die pyrolytische Zersetzung (in älterer Literatur als Entgasung bezeichnet) ist ein thermo-chemischer Umwandlungsprozess, welcher im Gegensatz zur Verbrennung oder Vergasung ausschließlich unter der Einwirkung von Wärme und ohne Gegenwart von zusätzlich der Reaktion zugeführtem Sauerstoff (O<sub>2</sub>) stattfindet. Ist jedoch in Biobrennstoffen Sauerstoff (O<sub>2</sub>) enthalten (bei Holz z.B. ca. 44 Massen%), kann es sich bei der pyrolytischen Zersetzung zugrunde liegenden Zersetzungsreaktion trotzdem um eine Oxidationsreaktion handeln [21].

Bei der thermo-chemischen Umwandlung, Temperaturen von 200 – 900°C werden die flüchtigen Stoffe ausgetrieben und langkettige Moleküle zu kurzkettigen gespalten [23]. Durch diese Zersetzung der organischen Verbindungen bilden sich relativ heizwertreiche Pyrolysegase, Teer, Öle, Zersetzungswasser und ein koksartiger fester Rückstand (Pyrolysekoks) [30].

Die Pyrolyse von feuchten Einsatzstoffen wird in folgende Vorgänge unterteilt [21]:

•	Trocknung / Aufheizung		0 – 200°C
•	Verdampfung / Verschwelung	λ=0	200 – 600°C
•	Entgasung	0<λ<1	500 – 1000°C
•	Chemische Spaltvorgänge	λ>1	700 – 1200°C

**Verschwelungsphase:** Es werden in wesentlichen Seitengruppen hoher molekularer organischer Substanzen abgespalten, wie Öle und Teere.

**Entgasung:** Ist ein endothermer ablaufender Prozess. Die bisher entstandenen Produkte werden weiter aufgespalten und die Gase H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, sowie CH<sub>4</sub> gebildet.



Die thermo-chemische-Umwandlung kann in verschiedenen Temperaturbereichen ablaufen:

- Tieftemperaturpyrolyse weniger als 500°C
- Mitteltemperaturpyrolyse 500 bis 800°C
- Hochtemperaturpyrolyse über 800°C

Egal bei welchen Temperaturen die thermo-chemische-Umwandlung durchgeführt wird, muss für die Verwendung des entstehenden Pyrolysegases in Gasmotoren, eine Nachbehandlung erfolgen (z.B. Cracken), da es noch kondensierbare Bestandteile enthält. In der Tabelle 3 ist der Ablauf einer vollständigen thermo-chemischen-Umsetzung mit allen Reaktionen eines organischen Materials dargestellt [23].

Die Abläufe während einer thermo-chemische-Umwandlung sind derzeit noch nicht genau zu beschreiben, da in Abhängigkeiten der jeweiligen Struktur des Feststoffes, insbesondere des organischen Anteils, unterschiedliche Vorgänge ablaufen. Diese können derzeit noch nicht durch Reaktionsgasmechanismen, wie sie bei der Verbrennung oder Vergasung vorkommen, erklärt werden [30].

Tabelle	3:	Pyrolytische	Zersetzung	organischer	Materialien	in	Abhängigkeit	der
Tempera	atur	[29]						

Temperatur,	Chemische Reaktion
Temperaturbereich [°C]	
100-120	Thermische Trocknung; Wasserabspaltung
250	Desoxidation, Desulfurierung, Abspaltung von Konstitutionswasser und Kohlendioxid Depolymerisation; Beginn der Abspaltung von Schwefelwasserstoff
340	Bindungsbruch aliphatischer Bindung; Beginn der Abtrennung von Methan und anderen Aliphaten
380	Carburierungsphase (Anreicherung des Schwefelguts an Kohlenstoff)
400	Bindungsbruch der Kohlenstoff – Sauerstoff – und Kohlen – Stickstoff – Bindungen
400-600	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 siedende Aromaten



Die Pyrolyse lässt sich in zwei Haupteinflussgrößen unterteilen[29]:

#### **Prozessparameter:**

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

#### Brennstoffparameter:

- Struktur des Brennstoffs
- Korngröße
- Feuchtegehalt

Es ist noch zu erwähnen, dass sich die Diplomarbeit nicht mit dem eigentlichen Verfahren der Pyrolyse auseinandersetzt, sondern den Teilschritt der Integration der Feinstaubmessung genauer betrachtet.

## 2.2.4 VERGASUNG

Wird ein biogener Brennstoff mit dem Hauptbestandteil Kohlenstoff unter Zugabe eines Oxidationsmittels (z.B. Luft, Sauerstoff) nicht zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), sondern nur zu Kohlenstoffmonoxid (CO) oxidiert und damit teilverbrannt (d.h. Luftüberschusszahl kleiner als eins und größer als null), spricht man von Vergasung [21].

Durch diese Stoffumwandlung entsteht ein brennbares Gas. Die Umwandlung des Feststoffes in ein Gas und die anschließende Teiloxidation findet bei Temperaturen von 700 – 900°C statt. Der Vorgang der Vergasung ist eine exotherme Reaktion, welche sich in mehrere Teilschritte einteilen lässt. Der erste Teilschritt bildet bei niedrigen Temperaturen Teer, Flugstaub und feste Rückstände. Ein weiterer



Teilschritt oxidiert diese mit Sauerstoff ( $O_x$ ) zu Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O). Die Zusammensetzung des Prozessgases hängt großteils von der Feuchte des eingesetzten Stoffes ab. Abschließend kommt es noch zum Reduktionsschritt von CO<sub>2</sub> an festen C mit der Bildung des gewünschten Pyrolysegases [30].

Für den Vergasungsvorgang sind folgende Reaktionen ausschlaggebend:

Wird bei der Vergasung Holz eingesetzt kann man bis zu 80% der Brennstoffenergie in Produktgas umwandeln.

Die Vergasung von Biomasse hat den Vorteil ein größeres CO<sub>2</sub> – Einsparpotential im Vergleich zur herkömmlichen Verbrennung zu bewirken. Durch den Einsatz der erzeugten Gase können höhere Wirkungsgrade in Gasmotoren oder Gasturbinen erzielt werden.

## 2.2.5 VERBRENNUNG

Von einer vollständigen Verbrennung spricht man, wenn die Reaktionen vollständig ablaufen und es zu einer vollständigen Oxidation sämtlicher oxidierbarer organischer Bestandteile kommt.

Läuft dagegen eine thermo-chemische-Umsetzung bei Luftüberschusszahlen ab, welche <1 und >0 sind, verbleiben nach Ablauf der entsprechenden Reaktionen noch teiloxidierte Brennstoffmengen, welchen anschließend der notwendige Sauerstoff und Energie zur vollständigen Oxidation zugeführt werden [21].



Die physikalischen und chemischen Vorgänge laufen in der Regel nach der obigen Reihenfolge ab oder können sich teilweise überschneiden [30].

Einen Überblick verschafft die Tabelle 4 wo die thermo-chemischen Umwandlungsvorgänge auf die Luftüberschusszahl bezogen sind.

**Tabelle 4:** Luftüberschuss, Temperaturbereiche und Produktzusammensetzung für thermo-chemische Umwandlung [21].

Technischer Prozess	Thermo- chemische Umwandlung	Sauerstoff- angebot	Temperatur In °C	Produkte
Verbrennung	A&T,PZ,Vg,Ox	λ≥1	800 – 1 300	Heißes Abgas
Vergasung	A&T,PZ,Vg	0<λ<1	700 – 900	Brennbares Gas
Hydrothermale Vergasung	A&T,PZ,Vg	0<λ<1	400 – 700 (200 – 300 bar)	Brennbares Gas Flüssiger Rückstand
Pyrolyse	A&T,PZ	λ=0	450 - 600	Brennbares Gas, Pyrolyseöl und -koks
Verkohlung	A&T,PZ	λ=0	> 500	Holzkohle
Torrefizierung	A&T,PZ	λ=0	250 - 300	Torrefizierte Biomasse

A&T Aufheizung und Trocknung, PZ pyrolytische Zersetzung, Vg Vergasung, Ox Oxidation

## 2.3 EIGENSCHAFTEN DER FESTEN BRENNSTOFFE

Für die energetische Nutzung von festen Brennstoffen bzw. Biobrennstoffen spielen die Technologien oder die Prozesse der Weiterverwendung eine große Rolle [21]. Biomasse wird in primäre oder sekundäre Biomasse unterteilt. Die primäre Biomasse wurde noch keiner Vorbehandlung (biochemisch, thermochemisch, physikalisch oder chemisch) zugeführt. Sekundäre Biomasse wurde bereits vorbehandelt und danach energetisch genutzt.



# 2.3.1 STOFFDATEN FESTER BIOMASSE

Die charakteristischen Eigenschaften von Biomasse werden in die relevanten Bestandteile unterteilt:

- Aggregatzustand
- Wassergehalt
- Heizwert
- Aschverhalten
- Dichte
- Elementarzusammenhänge

Die Unterteilung wird für den richtigen Einsatz und die geeigneten Verfahrenstechniken herangezogen [30].

### 2.3.2 ASCHSCHMELZVERHALTEN

Das Verhalten der Asche ist für den Betrieb von Feuerungsanlagen ein wesentlicher Faktor. Durch die thermo-chemische Umwandlung kann es im Glutbett zu physikalischen Veränderungen der Asche kommen. Je nach Temperaturniveau ist ein Verkleben bis zur völligen Aufschmelzung der Aschpartikel möglich. Dieses Verhalten kann zu erheblichen technischen Nachteilen in der Konversionsanlage führen und muss bei der Realisierung von Verbrennungsprozessen berücksichtigt werden.

Das Erweichungs- bzw. Schmelzverhalten von Biomasse hängt von der Aschezusammensetzung ab, in Tabelle 5 und 6 dargestellt. Die Brennstoffprobe wird nach CEN/TS 14775,ISO 1171 bei 550°C verascht, anschließend gemahlen und mit Bindemittel vermengt. Daraus wird ein scharfkantiger, aufrechtstehender zylinderförmiger Probenkörper gepresst. Durch Einwirken von Temperatur auf den



Probenkörper beginnt die Verformung der Aschepartikel (Abbildung 1), woraus das Erweichungsverhalten definiert wird [7].

**Tabelle 5:** Verbrennungstechnische Kenndaten von naturbelassenen Biomassebrennstoffen[11][31]

Brennstoff/ Biomasseart	Heizwert	Brennwert	Aschgehalt	Flüchtige Bestand-	Asche- erweichung DT°	ит°	ЕТ°
	in MJ/kg	in MJ/Kg	in %	in %	In °C	in °C	in °C
Fichtenholz*	18,8	20,2	0,6	82,9	1 426		1 583
Buchenholz*	18,4	19,7	0,5	84,0			
Pappelholz**	18,5	19,8	1,8	81,2	1 335		1 475
Weidenholz**	18,4	19,7	2,0	80,3	1 283		1 490
Rinde	19,2	20,4	3,8	77,2	1 440	1 460	1 490
Roggenstroh	17,4	18,5	4,8	76,4	1 002	1 147	1 188
Weizenstroh	17,2	18,5	5,7	77,0	998	1 246	1 302
Triticalestroh	17,1	18,3	5,9	75,2	911	1 125	1 167
Gerstenstroh	17,5	18,5	4,8	77,3	980	1 113	1 173
Rapsstroh	17,1	18,1	6,2	75,8	1 273		1 403
Maisstroh	17,7	18,9	6,7	76,8	1 050	1 120	1 140
Sonnenblumenstroh	15,8	16,9	12,2	72,7	839	1 178	1 270
Hanfstroh	17,0	18,2	4,8	81,4	1 336	1 420	1 456
Roggenganzpflanzen	17,7	19,0	4,2	79,1			
Weizenganzpflanzen	17,1	18,7	4,1	77,6	977	1 155	1 207
Triticaleganzpflanze	17,0	18,4	4,4	78,2	833	982	1 019
Roggenkörner	17,1	18,4	2,0	80,9	710		810
Weizenkörner	17,0	18,4	2,7	80,0	687	887	933
Tricicalekörner	16,8	18,2	2,1	81,0	730	795	840
Rapskörner	26,5		4,6	85,2			
Miscanthus	17,6	19,1	3,9	77,6	973	1 097	1 170
Landschaftspflegeheu	17,4	18,9	5,7	75,4	1 061		1 228
Rohrschwingel	16,4	17,8	8,5	72,0	869	1 197	1 233
Weidelgras	16,5	18,0	8,8	74,8			
Straßengrasschnitt	14,1	15,2	23,1	61,7	1 200	1 270	1 286

\*mit Rinde;\*\*Kurzumtrieb; DT–Erweichungstemperatur; HT–Halbkugeltemperatur; FT- Fließtemperatur



Braunkohle

	-						
Brennstoff/ Biomasseart	Heizwert	Brennwert	Aschgehalt	Flüchtige Bestand- teile	Asche- erweichung DT°	HT°	FT°
	in MJ/kg	in MJ/Kg	in %	in %	In °C	in °C	in °C
Steinkohle	29,7 <sup>°</sup>		8,3	34,7	1 250		

52,1

1 0 5 0

5,1

 
 Tabelle 6:
 Verbrennungstechnische Kenndaten von naturbelassenen Festbrennstoffen[11][31]

DT-Erweichungstemperatur; HT-Halbkugeltemperatur; FT- Fließtemperatur

20,6<sup>c</sup>

Für Brennstoffe mit niedriger Ascheerweichungstemperatur müssen Zusatzeinrichtungen vorgesehen werden, um Anbackungen welche zu Störungen führen können, zu vermeiden.



**Abbildung 1:** Charakteristische Phasen während des Schmelzvorganges von Asche-Probekörpern [7]

Hauptelemente der Asche sind Siliciumdioxid SiO<sub>2</sub>, Kaliumoxid K<sub>2</sub>O, Calciumoxid CaO, Diphosphorpentoxid P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Magnesiumoxid MgO, Natriumoxid Na<sub>2</sub>O, Aluminiumoxid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eisen(3)-Oxid Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Kombination dieser Elemente führt zu einem Aschschmelzpunkt, welcher meist niedriger ist als der der einzelnen Elemente. Man bezeichnet solch ein physikalisch – chemisches System von zwei oder mehreren Elementen "Eutektikum". Derartige Systeme sind in flüssigem Zustand mischbar, aber nicht im festen Zustand . Der eutektische Punkt ist die Stelle mit der stärksten Schmelzpunkterniedrigung [7/8].



# 2.4 UNTERTEILEN DER FEINSTAUBBELADUNG

Im Hinblick auf Gesundheit und ökologische Relevanz von Partikeln in der Umgebungsluft besteht der Trend die Grenzwerte für Partikelemissionen von Biomasse zu verschärfen. Grenzwerte für Partikelkonzentrationen in der Umgehungsluft sind in der EU Richtlinie 1999/30/EG festgelegt [13].

Als Grundlage ist das Verständnis der Bildungsmechanismen von Aerosolen notwendig um diese Ziele zu erreichen.

### 2.4.1 PARTIKELBILDUNGSMECHANISMEN

Partikel werden durch spontane Phasenübergänge von gasförmig zu fest oder flüssig gebildet, der Vorgang wird als Keimbildung bezeichnet. Eine Voraussetzung dafür ist die Übersättigung der Gasphase (Sättigungsgrad S):

Der Sättigungsgrad S definiert sich als:

$$S = \frac{p}{p_s} \tag{2.2}$$

S: Sättigungsgrad (auch: Sättigungsverhältnis) [-]

p: Partialdruck [Pa]

ps: Sättigungsdampfdruck (auch: Dampfdruck) [Pa]

Ist die Übersättigung nicht hinreichend für die Keimbildung, so entstehen bei sehr niedriger Übersättigung der Gasphase sehr kurzlebige Molekülassoziate (Cluster).



Ab einem bestimmten Wert der Übersättigung (kritische Übersättigung S<sub>krit</sub>) entstehen stabile und wachstumsfähige Molekülcluster (Keime) [10]

Kriterium für die Keimbildung lautet:

$$S \ge S_{krit}$$
 (2.3)  
S<sub>krit</sub>: kritische Übersättigung

Die homogene und die heterogene Keimbildung sind zu unterscheiden, wobei diese Prozesse in der Praxis oft simultan ablaufen. Als homogene Keimbildung wird die Keimbildung in Abwesenheit von Nukleationskernen oder Ionen verstanden, also ausschließlich durch Zusammenlagerung von Molekülen der kondensierbaren Komponenten [16]. Hingegen die heterogene Keimbildung, wenn feine Partikel im Gas enthalten sind und als Kondensationskerne wirken.

Ist ein stabiler Keim gebildet, kommt es zu Wechselwirkungen mit dem umgebenden Gas und bereits bestehenden Partikeln. Das führt zu einem Wachstum der Partikel in dem Koagulation, Kondensation und chemische Reaktionen an Phasengrenzen von zentraler Bedeutung sind [10].

## 2.4.2 PARTIKELBILDUNG BEI DER HOLZVERBRENNUNG

Zu einer Vielzahl von völlig unterschiedlichen Partikeltypen kommt es bei der Holzund Biomasseverbrennung. Bei Verbrennungsvorgängen werden feste und flüssige Teilchen in einem Korngrößenspektrum von 1 nm bis mehr als 100 µm emittiert. Diese kolloiden Systeme aus fein verteilten Teilchen und Gasen werden als Aerosole bezeichnet. Es wird die Masse des Gesamtstaubes (Total Suspended Particles) in Teilmengen, Grobstaub d<sub>ae</sub> > 10µm (einatembare Partikel), Feinstaub d<sub>ae</sub> 2,5 bis 10µm (thorakale Partikel), Feinstaub d<sub>ae</sub> < 2,5µm (alveolengängige Partikel) unterschieden [21].



Kapitel 2

Die Unterteilung der Partikelbildung kann grob in zwei Gruppen erfolgen. Dazu gehört eine Gruppe welche mit dem Abgasstrom mitgeführt wird ohne in die Gasphase zu wechseln, Bezeichnung "Fest-Partikel-Pfad der Partikelbildung". Die zweite Komponente verdampft im Glutbett, wird mit dem Abgasstrom mitgeführt und bildet in der Abkühlphase Partikel, Bezeichnung "Fest-Dampf-Partikel-Pfad [24].

**Tabelle 7:** Partikeltypen aus der Verbrennung von Holz, unterteilt in Bildung und chemische Zusammensetzung [24].

Partikel, die auch bei vollständiger Verbrennung entstehen	Partikel aus unvollständiger Verbrennung
Mineralische Bestandteile des Holzes	Elementarer Kohlenstoff (Holzkohle)
Fremdteile, die am Holz anhaften (Sand, Erde)	Organischer Kohlenstoff in Form von unverbrannten Holzbestandteilen
Salze (Sulfate, Chloride, Karbonate, Hydroxide, Oxide, Nitrate; ionische Verbindungen)	Organische Kohlenstoffe in Form von Teer (höherwertig, aus der Pyrolyse)
Metalloxide (zb.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Organischer Kohlenstoff in Form von Ruß (in der Flamme gebildet)

# 2.4.3 GESAMTPROZESS DER PARTIKELBILDUNG

Die Grundlage ist die Verbrennung von Biomasse, aus deren Partikelbildung bekannten Partikeltypen lassen sich die Aerosolbildung und die damit verbundene Partikelemission ableiten.

Die wichtigsten Prozess-Schritte sind [24, 10]:

- Trocknung der Biomasse
- Thermische Zersetzung
- Vergasung
- Freisetzung von Salzpartikel
- Freisetzung von unverbrannten Partikeln
- Mitreißen von Asche
- Oxidation des brennbaren Gases



Die wichtigsten Prozess-Schritte sind (Fortsetzung) [24, 10]:

- Synthese von Ruß und PAK
- Oxidation unverbrannter Partikel
- Nukleation (homogene und heterogene Keimbildung)
- Koagulation
- Partikelwachstum durch Kondensation, Absorption und chemische Reaktionen an Phasengrenzen
- Partikelwachstum durch Agglomeration
- Deposition
- Freisetzung von Ablagerungen

Der größte Teil der Abgaspartikel bei einer guten Verbrennung von Biomasse besteht aus Kaliumverbindungen. Ein großer Anteil von Abgaspartikel bei guter Verbrennung in einer Holzfeuerungsanlage sind Salze. Ist in der Biomasse auch Holzrinde vorhanden kommt es zu einer Bildung von Calciumverbindungen.



**Abbildung 2:** Prozess der Holzverbrennung fokussiert auf die Aerosolbildung und den Grundprozessen [24]



Auch bei der Strohverbrennung hat Kalium eine wichtige Bedeutung bei der Partikelbildung. Allerdings ist der Chloranteil wesentlich höher als bei Holz, wodurch andere chemische Reaktionen an Bedeutung gewinnen. Bei der Strohverbrennung wird neben Kaliumchlorid (KCI) auch Kaliumcarbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und Kaliumsulfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gebildet [24].



Abbildung 3: Agglomerat Bildung bei Festbrennstoffverbrennung [24]

Der Partikel-Massenstrom ist abhängig von den Einflussfaktoren der Prozesspfade, deshalb ist eine genaue Analyse der Prozessschritte notwendig.



## 2.4.4 GESUNDHEITSRELEVANZ VON FEINSTAUB

Durch medizinische Studien wurde nachgewiesen, dass längerfristig erhöhte Staubkonzentrate in der Umgebungsluft zu Gesundheitsschäden führen können, wobei nur die Inhalation von partikelbelasteter Luft von Relevanz ist. Die Größe der Partikel ist ausschlaggebend für die Eindringtiefe in die Lunge, dort werden die Partikel abgelagert und dringen in den menschlichen Organismus ein.

Es ist noch nicht eindeutig geklärt wie die Toxizität der Partikel durch die speziellen chemischen Elemente beeinflusst wird. Dabei ist zu beachten, dass hygroskopische Partikel ein deutlich anderes Verhalten in Bezug auf Aufnahme und Auswirkung auf den menschlichen Organismus haben als wasserunlösliche Partikel. Konsens herrscht lediglich darin, dass mit abnehmender Korngröße der Partikel die Gesundheitsgefährdung steigt, dies ist auf die höhere spezifische Oberfläche der Partikel zurückzuführen [13].



# 3. VERSUCHSAUFBAU

Der Versuchsaufbau des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik (TPT) an der Montanuniversität Leoben wird für die Analyse der Proben verwendet und für die Messungen der Feinstaubbeladung umgebaut.

Die Anlagenkomponenten setzen sich aus der Thermogravimetrischen Apparatur (TGA), einem mobilen Ströhmungskalorimeter und einem Kaskadenimpaktor zusammen. Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 4 und im Detail die Einbaulage des Kaskadenimpaktors Abbildung 5 zu sehen.



Abbildung 4: Bild der Versuchsanlage des TPT Institutes der Montanuniversität Leoben





Einbindung des Impaktors ins Abgassystem, Berner Impaktor, Strömungskalorimeter

Abbildung 5: Einbauanordnung des Berner Kaskadenimpaktors

Das Fließbild der Anlage ist im Kapitel 4 in der Abbildung 4 Seite 35 zu finden.

# 3.1 THERMOGRAVIMETRISCHE APPARATUR (TGA)

Die Anlagenteile der Thermogravimetrischen Apparatur sind eine Schleuse zur Probeneinbringung, dem Muffelofen zur Probenerwärmung, einer Waage zur Bestimmung der Massendifferenzen, der Gasversorgung zur Atmosphärenbildung und Begleitheizungen zur Temperaturhaltung.



# 3.1.1 SCHLEUSE

Die Schleuse dient dem Einbringen von Proben ohne die eingestellte Atmosphäre im Muffelofen zu verändern. Der Aufbau besteht aus zwei Kammern, welche mit einer Wassermantelkühlung ausgeführt sind und mit verschiedenen Gasen gespült werden können. Sie haben auch die Funktion das Eindringen von Luft in den Brennraum zu verhindern. Der Wassermantel verhindert das vorzeitige Erwärmen der Proben.

Ein Nachteil der Schleusenkonstruktion ist die Eingrenzung der Probengröße auf eine maximale Kantenlänge von 20mm welche durch die Schleusengeometrie limitiert wird.

# 3.1.2 MUFFELOFEN

Der für den Versuchsaufbau verwendete gasdichte Muffelofen ist aus korrosionsbeständigem und hitzebeständigem Stahl ausgeführt.

Der Muffelofen ist ein Produkt der Firma LINN – HIGH – THERM von Typ VMK – S22 mit einer Leistung von 1.100 Watt. Der beheizte Probenraum hat die Abmessungen von 140 Länge x 100 Breite x 90 Höhe in mm. Die Temperaturregelung erfolgt über drei Thermoelemente, welche an der Rückseite des beheizten Probenraums angebracht sind. Um die geforderten Temperaturen zu erreichen und zu halten ist der Muffelofen mit einer Keramikfasermatte isoliert.

Der Muffelofen ist mit einem Regler der Firma EUROTHERM Typ 815 ausgeführt. Die Vorderseite des Muffelofens hat eine Aufnahme für die Probenschleuse.



# **3.1.3 WAAGE**

Bei der eingesetzten Waage handelt es sich um eine Großpartikelwaage der Firma METTLER vom Typ PM 300. Der Messbereich dieser Waage liegt im Bereich von 0 bis 1000g mit einer Messtoleranz von  $\pm$  0,01g.

Die Waage hat die Aufgabe den Massenverlust der Proben während der Versuche zu messen. Der Wert des Massenverlustes und des Reaktionswärmestroms ergeben den Heizwertverlauf des entstehenden Pyrolysegases. Der Waagekorb befindet sich im Probenraum des Muffelofens und ist über eine Kette mit der Waage verbunden. Kette und Waagekorb bestehen aus hitzebeständigen Materialien.

Die Waage ist mit dem Computer über eine bidirektionale Schnittstelle verbunden. Dies ermöglicht dem User die Waage vom PC aus zu tarieren.

Das Verbindungsrohr zwischen Waagebehälter und Muffelofen wird zur Kühlung der Waage mit Stickstoff oder Druckluft durchströmt. Es entstehen dadurch Schwingungen am Waagekorb und daraus resultiert eine Schwankung des Waagesignals im Bereich von ±0,01 g [27].

## 3.1.4 GASVERSORGUNG

Die Anlage benötigt für den Betrieb verschiedene Gase wie Luft und Stickstoff. Zur Kalibrierung der Anlage wird Propan eingesetzt. Der Flammenionisationsdetektor (FID) benötigt für den Betrieb Wasserstoff und zur Kalibrierung wird Propangas (477,8ppm) mit angereichertem Stickstoff verwendet.

Die Propangasmenge zur Anlagenkalibrierung wird von einem Mass – Flow – Controller der Firma BROOKS des Typs 5850 TR bewerkstelligt.



Die von der Anlage benötigte Druckluft wird vom Labornetz der Montanuniversität Leoben entnommen und über einen Koaleszensfilter zum Mass – Flow – Controller geleitet. Der Koaleszensfilter scheidet die Aerosole aus der Druckluft ab. Die Luft wird für die Verbrennung im Strömungskalorimeter eingesetzt. Aus Kostengründen wird die Anlage nur während der Pyrolyse mit Stickstoff durchströmt.

Die Regelung des Einsatzstickstoffstroms erfolgt durch einen Smart – Mass – Flow – Controller der Firma BROOKS vom Typ 5850 S mit einem Einstellbereich von 0 – 20NI/min.

Ein Dreiwegeumschalthahn ermöglicht den Wechsel von Luft auf Stickstoff zu Versuchsbeginn. Der Stickstoffstrom (1200l/h) wird zu einem Teil zur Spülung der Schleuse zugeführt und der andere Teil gelangt über ein Rotameter vom Typ DK40N der Firma KROHNE zur Waage. Das gasdichte Waagengehäuse wird mit einem Stickstoffstrom von 800l/h durchströmt.

# 3.1.5 GASVORHEIZUNG

Damit die konstante Temperatur von 800°C im Probenraum des Muffelofen gewährleistet wird, ist der Gasstrom von der Waagenbox zum Muffelofen vorgeheizt. Eine Heizschnur vom Typ HSQ mit einer Leistung von 700W, der Firma LOHMANN ist um das Verbindungsrohr gewickelt und erwärmt dadurch den Gasstrom. Die Regelung der Vorwärmung des Gasstroms erfolgt mit einem PID-Regler vom Typ R1140 von der Firma ROSSO. Das Gas wird dadurch auf circa 700°C erwärmt.

Die für den DSC notwendige Verbrennungsluft wird auf 200°C vorgewärmt. Die dafür verwendetet Heizschnur ist ebenfalls von der Firma LOHMANN mit einer Leistung von 75W. Ein Regler der Firma WINKLER Typ WRAKSN 1005 hält die Temperatur der Verbrennungsluft.



# 3.1.6 BEGLEITHEIZUNG

Die pyrolysegasführenden Leitungen werden beheizt, damit das Auskondensieren von Teer verhindert wird. Der Bypassgasstrom setzt sich aus dem Spülgas und dem Pyrolysegas aus der Schleuse zusammen. Mit einer Heizschnur der Firma LOHMANN Typ HSQ wird die Bypassleitung beheizt. Diese hat eine Länge von 3m und verfügt über eine Heizleistung von 500W. Die Regelung des 385°C heißen Bypassgases erfolgt mit einem Regler der Firma ELOTECH Typ R1140. Das Pyrolysegas aus dem Probenraum des Muffelofens wird mit einer Heizschnur desselben Typs mit einer Länge von 1m und einer Leistung von 100W vorgeheizt. Die Regelung auf 400°C übernimmt ein Regler der Firma WINKLER vom Typ WRKN 505.

Die dem mobilen DSC zugeführte Verbrennungsluft wird ebenfalls vorgewärmt. Die verwendete Heizschnur hat eine Leistung von 75W und ist 60cm lang. Die Regelung der 170°C wird von einem Regler der Firma WINKLER Typ WRAKSN 1005 übernommen. Weiters sind noch Begleitheizungen für den Katalysator, den Wärmetauscher und für die Luft im DSC vorhanden. Diese Heizschnüre werden mit je einem Regler der Firma WINKLER Typ WRAKSN 1005 geregelt. Die Betriebstemperatur des Katalysators beträgt 506°C, des Wärmeübertrager 587°C und der Luft 424°C.

# 3.1.7 KÜHLFALLE

Um das im Abgas enthalten Teer zu entfernen ist eine Kühlfalle der Firma JULABO vom Typ FP40 eingebaut. Dadurch wird eine Beschädigung der nachfolgenden Messgeräte verhindert. Die Abgasführung erfolgt durch einen mit Glaswolle gefüllten Glaskolben, welcher sich in Richtung der Analysatoren in der Kühlfalle befindet. Der Regler der Kühlfalle Typ MH der Firma JULABO ist auf eine Temperatur von -5°C eingestellt.



# **3.2 MOBILES STRÖMUNGSKALORIMETER**

Das Strömungskalorimeter dient zur Untersuchung von Gasen oder Flüssigkeiten. Damit werden thermodynamische Daten von Stoffen ermittelt. Bei den durchzuführenden Versuchen wird der Reaktionswärmestrom ermittelt, indem die Temperaturänderung während der Reaktion gemessen wird. Eine Kalibrierung des Strömungskalorimeters ist vor der Messung durchzuführen [15].

Das in der Versuchsanlage verwendete mobile Strömungskalorimerter ist der von Christoph Maurer entwickelte Prototyp II.

Der Aufbau des mobilen DSC besteht aus folgenden Komponenten: Wärmeübertrager, Katalysator, Mischeinheit und der Probenaufnahme. Die Funktion des Wärmeübertrager besteht darin, die Verbrennungsluft und den Pyrolyse-/Stickstoffstrom auf gleiche Temperatur zu bringen. Danach wird der Gasstrom durch eine Keramikmischscheibe mit 200 cpsi der Firma KAGER zur besseren Vermischung geleitet.



**Abbildung 6:** Keramikmischscheiben (a) mit verschlossenen Waben, (b) mit vollem Durchgang

Der nachgeschaltete Platinkatalysator (1,388g Platin /l) mit 400cpsi der Firma SÜD CHEMIE von Typ D06 ist in zwei Teile unterteilt und in jedem Teil befinden sich zwei Thermoelemente der Firma THERMOCOAX vom Typ K mit einem Durchmesser von


0.5mm. Der verbaute Katalysator ist in einem Rohr gasdicht eingeschlossen. Die Starttemperatur für Messungen des Katalysators liegt bei 480°C [25].

Abbildung 7: Katalysator mit den Positionen der Thermoelemente[25]

#### **3.3 ANALYTISCHE MESSGERÄTE**

Die Versorgung der Messgeräte erfolgt aus dem austretenden Gasstrom des DSC mit einem T-Stück. Durch die Aufteilung des Gasstroms wird der Flammenionisationsdetektor und über den zweiten Strom die Kühlfalle, zwei Papierfilter und eine Membranpumpe der Sauerstoff- und CO/CO<sub>2</sub> – Detektor versorgt. Die Membranpumpe versorgt über einen konstanten Volumenstrom von 60NI/h die Analysatoren damit Beschädigungen verhindert werden.

#### **3.3.1 SAUERSTOFFANALYSATOR**

Diese Analyse dient zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas. Es wird der stöchiometrische Sauerstoffverbrauch bei der Verbrennung ausgewertet.

Der Analysator ist von der Firma HARTMANN & BRAUN vom Typ MANGOS 7G. Die Analyse beruht auf dem thermomagnetischen Messprinzip. Der Sauerstoff ist die einzige paramagnetische Komponente welche in der Luft enthalten ist. Die Sauerstoffkonzentration im Gas wird unter Ausnutzung des Paramagnetismus und



der Temperaturabhängigkeit des O<sub>2</sub> bestimmt. Der in der Luft enthaltene Sauerstoff sammelt sich an den Kraftlinien eines starken Magnetfeldes. Ein elektrisch beheizter Draht wird in das Magnetfeld eingebracht (an der Stelle der größten Magnetdichte), an dieser Stelle nimmt der Paramagnetismus aufgrund der Temperaturerhöhung ab. Das kalte O<sub>2</sub> verdrängt das heiße O<sub>2</sub>, dadurch entsteht eine Strömung welche den Draht abkühlt. Durch diese Abkühlung verändert sich der elektrische Widerstand im Draht. Die Widerstandsänderung ist eine Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Volumsprozent [12].

## $3.3.2 \text{ CO} / \text{CO}_2 \text{ ANALYSATOR}$

Das Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wird mit einem Analysator der Firma HARTMANN & BRAUN Typ URAS 10E gemessen. Kommt es zu einem CO–Anstieg kann auf eine unvollständige Verbrennung geschlossen werden. Der umgesetzte Sauerstoff wird über den Kohlendioxidgehalt kontrolliert.

Das Messprinzip beruht auf der Fähigkeit von heteroatomigen Gasen infrarote Strahlung zu absorbieren (Wellenbereich von  $\lambda = 2 - 8\mu m$ ). Die Konzentration der Messkomponente wird über das Lambert – Beersche Gesetz ermittelt.

#### **3.3.3 FLAMMENIONISATIONSDETEKTOR FID**

Die direkte Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor der Firma Testa vom Typ 123 M.

Das Brenngas des Detektors ist Wasserstoff und zur Kalibrierung wird ein Stickstoff/Propangemisch mit einem Propangehalt von 477,8 ppm eingesetzt. Als Nullgas dient Stickstoff.



Zur Messung wird an der Wasserstoffflamme ein elektrisches Feld angelegt welches einen geringen Ionenstrom erzeugt. Der Ionenstrom ändert sich proportional zum  $C_xH_y$  – Anteil im Gas, wenn kohlenwasserstoffhaltiges Gas zugeführt wird. Das Messergebnis der Summe organisch gebundener Kohlenwasserstoffatome in den Kohlewasserstoffen wird als Propanäquivalent dargestellt [27].

Detailliertere Informationen bezüglich des Versuchsaufbaus am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik (TPT) der Montanuniversität Leoben können in der Dissertation von Christoph Maurer und Diplomarbeit von Martina Poppenwimmer entnommen werden [27,25].

#### **3.4 KASKADENIMPAKTOR**

Die Messung des Feinstaubes erfolgt mit einem "Berner Low Pressure Cascade Impactor" der Firma HAUKE GmbH & Co KG Typ LPI 25,5 / 0,009 / 2 mit 11 auswertbaren Stufen.



Abbildung 8: Berner Kaskadenimpaktor[14]



Aufbau Der Niederdruck Kaskadenimpaktors des besteht aus übereinanderliegenden kaskadenartig angeordneten Lochscheiben mit darunter liegenden Prallplatten. Durch rasches Umlenken des Gasstroms und der Ausnutzung der Massenträgheit werden die Partikel auf den mit Aluminiumfolie belegten Prallplatten impaktiert. Die Löcher in der Lochblechscheibe werden von Kaskade zu Kaskade kleiner und ebenso der Abstand zwischen Lochblechscheibe und Prallplatte. Die einzelnen Stufen haben keine Idealtrennlinien, sondern wird jeder Partikeldurchmesser zugeordnet, Kaskadenstufe ein das entspricht einer Abscheidewahrscheinlichkeit von 50%. Die nachgeschaltete Vakuumpumpe sorgt für den nötigen Unterdruck während der Absaugung. Die Absaugmenge wird über eine kritische Düsenbohrung im Niederdruck – Kaskadenimpaktor konstant gehalten. Zur Kalibrierung der unterschiedlichen Temperaturen wird der abgesaugte Volumenstrom  $\dot{V}_a$  durch eine Gleichung bestimmt [14].

$$\dot{V_a} = \dot{V_0} * \sqrt{\frac{T_a}{T_o}}$$
 (3.1)

Die Ermittlung der Masse der impaktierten Partikel erfolgt mittels einer Waage mit einer Auflösung von 1ng aufgrund der Massendifferenz der Trägerfolien.



Abbildung 9: Impaktierte Partikel auf Trägerfolien der einzelnen Filterstufen



#### **3.5 BOMBENKALORIMETER**

Die Bestimmung des Brennwerts und die daraus resultierende Berechnung des Heizwerts von Biomassebrennstoffen wird nach ÖNORM CEN / TS 14918 [26] unter Verwendung eines Bombenkalorimeters der Firma IKA vom Typ C 5000 durchgeführt. Eine Brennstoffprobe wird unter reiner Sauerstoffatmosphäre bei hohem Druck in einer kalorimetrischen Bombe verbrannt. Durch die gemessene Temperaturerhöhung  $\Delta T$  der kalorimetrischen Bombe während der Verbrennung wird die Wärmekapazität C<sub>K</sub> des Kalorimeters für die Bestimmung des Brennwerts verwendet.

$$H_o = \frac{C_{K^* \Delta T^* Q_Z}}{m_{p_r}} \tag{3.2}$$

Weiters wird für die Berechnung des Heizwerts der Wasserstoffgehalt H und die Analysefeuchte  $\omega_{Ana.}$  benötigt. Der Heizwert unterscheidet sich vom Brennwert darin, dass nach der Verbrennung das Wasser gasförmig vorliegt.

Das Vorhanden sein des Wassers begründet sich dadurch, dass es im Brennstoff vorhanden ist (Analysenfeuchte) oder entsteht während der Verbrennung von Wasserstoff (Wasserstoffgehalt).

$$H_u = H_o - 2440.9 * (9 * H + \omega_{Ana.})$$
(3.3)

Unterscheidet sich die Analysefeuchte vom Wassergehalt, wird der Wassergehalt für die Umrechnung auf den Heizwert herangezogen [17].

#### **3.6 ASCHESCHMELZVERFAHREN**

Das Ascheschmelzverhalten von Biomasse wird nach ÖNORM CEN / TS 15370 – 1 analysiert. Die Asche besteht aus unterschiedlichen anorganischen Verbindungen



und hat dadurch keinen definierten Schmelzpunkt. In einem Temperaturbereich erfolgten Schmelzvorgang, können Sinterung, Schrumpfung und Quellung vorkommen [7].

Zur Analyse wird zuerst Asche nach ÖNORM CEN / TS 14775 hergestellt und auf eine Korngröße <75 µm zerkleinert. Diese zerkleinerte Asche wird mit deionisiertem Wasser vermengt und zu einer zylindrischen Probe geformt. Die Analyse wird mit einem Erhitzungsmikroskop der Firma LEITZ durchgeführt. Der Aufbau besteht aus einem Rohrofen, einer Ofensteuerung, einer Beleuchtungsquelle und einem Bildanalysesystem.



# 4. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Analyse der Proben wird die Versuchsanlage des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik (TPT) der Montanuniversität Leoben verwendet. Die Komponenten der Anlage setzten sich aus einer Thermogravimetrischen Apparatur (TGA), einem mobilen Strömungskalorimeter (DSC), aus den analytischen Messgeräten, dem Kaskadenimpaktor und einem Computer zur Messdatenerfassung zusammen.



Abbildung 10: Schema des verwendeten Versuchsaufbaus mit der Erweiterung[25]

#### 4.1 FUNKTIONSWEISE DER VERSUCHSANLAGE

Die Probe wird durch die Schleuse mit dem Probenschieber auf dem Waagekorb im Muffelofen positioniert. Die Schleuse wird während des Versuchs mit Wasser gekühlt und mit Stickstoff gespült, damit keine Umgebungsluft in den Muffelofen eindringen kann. Aufgrund der Temperatur von 800°C im Muffelofen wird die Probe pyrolysiert. Das entstehende Pyrolysegas wird im mobilen Strömungskalorimeter verbrannt und der austretende Gasstrom wird auf die Analyseeinheiten aufgeteilt. Ein Teil der Gasmenge gelangt in den Flammenionisationsdetektor und der andere Teil über die Kühlfalle, Membranpumpe zum Sauerstoff- und Kohlenmonooxid- bzw. Kohlendioxiddetektor. Die restliche Gasmenge wird dem Kaskadenimpaktor zugeführt. Die notwendige Gasströmung für den Kaskadenimpaktor wird durch eine nachgeschaltete Vakuumpumpe erzeugt.

#### **4.2 PROBENVORBEREITUNG**

In der TGA – DSC – Versuchsanlage mit Aerosolmessung wurden Pellets aus Miscanthus und Weichholz untersucht. Für die Durchführung der Messungen müssen die Proben drei Kriterien erfüllen. Die Probe muss mindestens 1g wiegen sonst ist die Messgenauigkeit der Waage nicht ausreichend und die Größe der Probe muss durch den Querschnitt der Schleuse passen. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Menge der Probe für die Aerosolmessung, damit über den Messzeitraum genügend Pyrolysegas entsteht.

Die Probe besteht aus Holzpellets Firma "Genol" mit einem Durchmesser von 6mm und einer Länge von ca. 25mm.



**Abbildung 10:** Holzpelletsprobe mit 6mm Durchmesser und einer Länge von ca. 25mm



Als Vergleichsprobe wurden Miscanthuspellets mit 6mm Durchmesser und einer Länge von ca. 15mm herangezogen.



**Abbildung 12:** Vergleichsprobe Miscanthuspellets mit 6mm Durchmesser und einer Länge von ca. 15mm

#### 4.3 ANLAGENKALIBRIERUNG

Vor der Versuchsdurchführung wurde die Anlage mit Propangas im August 2011 kalibriert, da von Propangas der Wärmeinhalt bekannt ist. Mit einem eigenen Probenschieber für die Kalibrierung wird das Gas in den Ofenraum eingeleitet.

Die Kalibrierung erfordert einen konstanten Durchfluss des Propangases, dieser wird mit einem Durchflussregler MFC 5850 der Firma Brooks sichergestellt. Ist die TGA-DSC auf Betriebstemperatur und der Durchfluss von Stickstoff und Propangas konstant, wird mit einem Magnetventil der Firma LUCIFER GENEVE vom Typ E -21A5204 vom Bypass zum Probenschieber umgeschaltet. Der Gasstrom gelangt nun für 2 Minuten und 30 Sekunden durch die gesamte Anlage. Der beschriebene Vorgang wird für die Propangasmengen von 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100 % durchgeführt. Die 5 Abbildung zeigt die gemessenen Temperaturerhöhungen nach der Zeit dargestellt.





Abbildung 13: Temperaturerhöhung bei definiertem Propangasstrom

Die Proportionalitätskonstante K muss für die Versuchsauswertung aus den Kalibrierversuchen des Kalorimeters ermittelt werden. Es wird dazu auch das Signalübertragungsverhalten des DSC's benötigt, damit der Raktionswärmestrom mit Hilfe der Fast-Fourier-Transformation errechnet werden kann.

Die Berechnungsschritte sind in den Arbeiten von Maurer und Poppenwimmer nachzulesen[27,25].





#### 4.3.1 ENERGIEBILANZ DES STRÖMUNGSKALORIMETERS

Abbildung 11: Energiebilanz des Strömungskalorimeters

Die Ermittlung des Reaktionswärmestroms  $\dot{Q_R}$  erfolgt durch die Temperaturdifferenz bei der Oxidationsreaktion im Katalysator. Die Energiebilanz des Strömungskalorimeters setzt voraus, dass die Enthalpie der eintretenden Gasströme gleich jener der austretenden ist [27].

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

Manche Informationen sind nicht direkt zu verwenden, sondern werden vereinfacht angenommen. Die Temperatur des Gases welches den Wärmetauscher durchströmt wird als konstant angenommen [27].

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



$$\dot{m}_{ein} = \dot{m}_{aus} = \dot{m}_{Ges} \tag{4.3}$$

Die spezifische Wärmekapazität des Gases  $c_{p.Ges}$  wird aus dem Stickstoffstrom und der Verbrennungsluft berechnet. Die Abgaswärmekapazität wird als gleich angenommen.

$$c_{p.Ges} = c_{p.Luft} * w_{Luft} + c_{p,N_2} * w_{N_2} = c_{p,ein} = c_{p,aus}$$
(4.4)

Mithilfe des Wärmeübergangs wird der Wärmeverluststrom  $\dot{Q}_{\!_{V\!erlust}}$  vermittelt

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

Die Proportionalitätskonstante K<sub>Verlust</sub> des Kalorimeters ist abhängig von den Vereinfachungen, der Strömungsgeschwindigkeit, vom Strömungsquerschnitt, der Dichte, der spezifischen Wärmekapazität des Strömungsmediums und dem Wärmeverlust an die Umgebung [25/27].

Aufgrund der Vereinfachungen ergibt sich ein fast linearer Zusammenhang von Reaktionswärmestrom und der Temperaturdifferenz.

$$\dot{Q_R} \approx \Delta T$$
 (4.6)



Für den stationären Fall wird die Proportionalitätskonstante  $K_{Verlust}$  mittels Kalibrierung ermittelt.

#### 4.3.2 SIGNALÜBERTRAGUNGSVERHALTEN

Als Signalübertragungsverhalten wird der zeitliche Zusammenhang zwischen Temperaturdifferenz und Reaktionswärmestrom verstanden. Auf Grund von Wärmetransportphänomenen wird der impulsartige Wärmeeintrag im Kalorimeter durch einen zeitlich verzerrten Verlauf der Temperaturdifferenz gemessen. Die Bestimmung des Signalübertragungsverhaltens erfolgt durch zuführen einer bekannten Wärmemenge.



Abbildung 12: Schematische Darstellung der Impulsantwort [27]

Die Kalibrierung des Strömungskalorimeters erfordert unterschiedliche Mengen an Propangas, dadurch werden unterschiedliche Wärmemengen erreicht. Dadurch wird das Temperaturspektrum des Katalysators von 470°C bis 800°C abgedeckt.



Aus dem eingebrachten Propanmolenstrom  $\dot{n}_{Propan}$  und dem Heizwert von Propan  $Hu_{Propan}$  errechnet sich bei der Kalibrierung der zugeführte Reaktionswärmestrom.

$$\dot{Q}_{R} = \dot{n}_{Propan} * H u_{Propan} \tag{4.7}$$

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

Mit Hilfe des Faltungsintegrals wird über die E(t)-Funktion und der gemessenen Temperaturdifferenz der Reaktionswärmestrom ermittelt.

$$\Delta T(t) = \int_{0}^{t} \dot{Q_{R}}(\tau) * E(t - \tau) * d\tau$$
(4.8)

Da der Reaktionswärmestrom nicht bekannt ist, kann das Faltungsintegral nicht direkt gelöst werden. Durch die Anwendung der Fast-Fourier- Transformation geht das Faltungsintegral in ein Produkt über und kann nach dem Reaktionswärmestrom aufgelöst werden.

$$Q_{R,j} = F^{-1} \left\{ \frac{F\{\Delta T_j\}}{F\{E_j\}} \right\}$$
(4.9)

Die kleinen Abweichungen der einzelnen Verläufe weisen auf ein nicht lineares Verhalten des Strömungskalorimeters hin [25/27].





Abbildung 13: Temperaturdifferenz beim Reaktionswärmestrom und beim reduzierten Reaktionswärmestrom

Um ein lineares Übertragungsverhalten zu erhalten wird das Nichtlinearitätsmodul von Hammerstein angewendet. Die Nichtlinearität  $\dot{Q}_{NKL}$  wird aus der Differenz des Reaktionswärmestroms  $\dot{Q}_{R}$  und des reduzierten Reaktionswärmestroms  $\dot{Q}_{Red}$  errechnet.

 $\dot{\mathbf{Q}}_{NKL} = \dot{\mathbf{Q}}_{R} - \dot{\mathbf{Q}}_{Red} \tag{4.10}$ 

Der reduzierte Reaktionswärmestrom berechnet sich über das Faltungsintegral aus der Signalübertragungsfunktion des Kalorimeters und der Temperaturdifferenz.

Nicht alle brennbaren Gase werden im Katalysator umgesetzt, daraus resultiert ein Schlupf im niedrigen Temperaturbereich des Katalysators. Deshalb wird für die



Berechnung des gesamt Reaktionswärmestroms des Strömungskalorimeters der Schlupf  $\dot{Q}_{schluof}$  des Reaktionswärmestroms benötigt.

$$\dot{\mathbf{Q}}_{\text{Schlupf}} = \frac{\dot{\mathbf{V}}_{\text{Schlupf}}}{22,4} = \mathbf{H}_{U,\text{Propan}} \qquad \dot{\mathbf{V}}_{\text{Schlupf}} = \frac{\left(\dot{\mathbf{V}}_{N_2} + \dot{\mathbf{V}}_{CO_2} + \dot{\mathbf{V}}_{O_2}\right) * \mathbf{c}_{\text{Propan}}}{10^6 - \mathbf{c}_{\text{Propan}}} \qquad (4.11)$$

Der Reaktionswärmestrom  $Q_{ges}$  bildet sich aus dem reduzierten Reaktionswärmestrom, der Nichtlinearitätskorrektur und dem Wärmestrom des Schlupfes.

$$\dot{\mathbf{Q}}_{ges} = \dot{\mathbf{Q}}_{schlupf} + \dot{\mathbf{Q}}_{NKL} + \dot{\mathbf{Q}}_{Red} \tag{4.12}$$

Das Signalübertragungsverhalten des OXIMAT benötigt man zur Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfes. Die Ermittlung der korrigierten Sauerstoffkonzentration wird mit dem Faltungsintegral gleich wie bei der DSC durchgeführt.



Abbildung 14: Sauerstoffbedarf bei der Verbrennung der Propangasströme



Die genaue Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfes kann in der Diplomarbeit von DI. Dr. Martina Poppenwimmer nachvollzogen werden [27].

#### 4.3.3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN KASKADENIMPAKTOR

Die Funktion des Impaktors beruht auf der Theorie von Marple. Die Trenndurchmesser  $d(ae)_{50}$  einer Impaktorstufe werden berechnet mit:

$$d(ae)_{50} = \sqrt{\frac{9\pi * Stk_{50} * \eta * d_j^3 * N_i}{4 * C * p_p * \dot{V}}}$$
(4.13)

Stokeszahl  $Stk_{50} = 0.24$ ,  $\eta$ : dynamische Viskosität,  $d_j^3$ : Düsendurchmesser,  $N_i$ : Düsenzahl, C: Slipkorrekturfaktor,  $p_p = 1000 \ kg/m^3$  Partikeleinheitsdichte,  $\dot{V}$ : Volumenstrom.

Außer den konstanten Größen wie Stokeszahl, Düsendurchmesser, Düsenzahl und Einheitsdichte wird der Trenndurchmesser einer Impaktorstufe noch vom Volumenstrom, dynamischer Viskosität und Slipkorrektur bestimmt, welche nach Abgasbedingungen unterschiedliche Werte annehmen. Die dynamische Viskosität des Gasgemisches  $\eta$  ist abhängig von der Temperatur (T), der Einzelviskosität  $\eta_i$  und der Abgaszusammensetzung[32].

$$\eta(T) = \frac{\sum_{i=1}^{n} r_{i^{*}} \eta_{i^{*}}(T) \cdot \sqrt{M_{i^{*}} T_{krit,i}}}{\sum_{i=1}^{n} r_{i^{*}} \sqrt{M_{i^{*}} T_{krit,i}}}$$
(4.14)

 $r_i$ : Partialvolumen der Komponenten i,  $M_i$ : Molgewicht der Komponente i,  $T_{krit}$ : kritische Temperatur, T<sub>o</sub> = 273K.



Die empirisch aufgestellte Funktion der Partikelgrößen d(ae), des Druckes p, der Temperatur T, der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Abgaszusammensetzung ergeben den Slipkorrekturfaktor C[32].

$$C = 1 + \frac{2 + \lambda}{d(ae)_{50}} \stackrel{\text{ée}}{\stackrel{\text{e}}{\text{e}}}, 23 + 0, 41 \exp(-0, 88 \frac{d(ae)_{50}}{2 + \lambda} \stackrel{\text{öi}}{\stackrel{\text{e}}{\text{e}}}) \qquad \text{mit} \qquad \lambda = 2 \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{\pi RT}{8M}}$$
(4.15)

λ: mittlere freie Weglänge, M: Molgewicht, R: allgemeine Gaskonstante

Folgende Randbedingungen sind bei der Auslegung von Impaktoren zu berücksichtigen. Konstruktiv ist das Verhältnis zwischen Düsenlänge *I*, Düsendurchmesser *d<sub>j</sub>* und der Abstand Düse / Prallplatte *s* zu Düsendurchmesser *d<sub>j</sub>* in einem Bereich von  $0,25 \le I/d_j \le 2,0$  bzw.  $0,5 \le s/d_j \le 5,0$  auszuführen. Die Reynoldszahl *Re* der Strömung in den Düsen ist den einzelnen Impaktorstufen anzupassen und wird folgend berechnet.

$$\operatorname{Re} = \frac{v^* d_j^* \rho}{\eta} \qquad \text{mit der Geschwindigkeit in der Düse } v \quad v = \frac{4^* \dot{V}}{N_i^* \pi^* d_j^2}$$
(4.15)

und der Dichte *p* des feuchten Gases im Betriebszustand

$$\rho = \frac{\rho_0 + f}{1 + \frac{f}{\rho_{aq,0}}} * \frac{T_0}{T} * \frac{\rho}{\rho_0}$$
(4.16)



mit Index "0" für Normzustand und *f*=Feuchtegehalt des Abgases [g/m<sup>3</sup>],  $T_0 = 273$ K,  $p_0 = 1013$  mbar und der Dichte des Gasgemisches  $p_0$  bei der Temperatur  $T_0$  und dem Druck  $p_0$  die sich aus den Anteilen  $r_{0,i}$  der Einzelgase mit den Dichten  $\rho_{0,i}$  zusammensetzt [32]:

$$\rho_0 = \mathop{\text{a}}_{i} r_{0,i} * \rho_{0,i}$$
(4.16)

#### 4.3.4 KALIBRIERUNG DER IMPAKTORSTUFEN

Die Kalibrierung der Impaktorstufen wird mit monodispersen Polystyrol-Latex-Partikeln durchgeführt. Bei der Eichung des Impaktors handelt es sich um eine Zuordnung von sogenannten Eichteilgrößen  $\widetilde{x_k}$  zu den ganzzahligen Stufenindices *"k"* nicht aber um die Bestimmung der Abscheidekurven p(x,k). Die Einzelteilchengrößen  $\widetilde{x_k}$  sind durch die Stufenabstände schon festgelegt. Es bliebt nur noch zu untersuchen, ob die Teilchen der Größe  $\widetilde{x_k}$  auch auf der Stufe *"k"* gefunden werden. Ist die Abscheidewahrscheinlichkeit der Stufe *"k"* gleich  $p(\widetilde{x_k}, k) = 1$ , dann kommen alle Teilchen der Größe  $\widetilde{x_k}$  auf der Stufe *"k"* zu liegen.

Bei kleineren Stufenabständen ist die Wahrscheinlichkeit dass Teilchen der Größe  $\widetilde{x_k}$  auf der Stufe "*k*" zu finden, nicht gleich Eins, da es auf mindestens zwei Stufen zu erwarten ist. Durch den mittleren Stufenindex " $\widetilde{k}$ ", kann man die Stufe auf welcher das Teilchen zu finden ist angeben [3].

$$\tilde{k}(x_{1}) = \mathop{\mathsf{a}}_{k=0}^{n+1} k p(x, k)$$
(4.17)



Der Erwartungswert ist natürlich nicht ganzzahlig, sondern er kann jeden beliebigen Wert zwischen den ganzzahligen Stufenindices annehmen. Für kleinere Teilchen ist  $\tilde{k}$ =0 und für größere ist  $\tilde{k}$ =n+1 und daraus resultierend ändert sich auch der mittlere Stufenindex [2].

$$\tilde{k}(x_{1}) = \sum_{k=0}^{n+1} k \cdot p(x_{1}, k) = \sum_{k=0}^{n+1} k \cdot p(x_{2} + \Delta, k) = \sum_{k=0}^{n+1} k \cdot p(x_{2}, k-1)$$

$$\tilde{k}(x_{1}) = \sum_{k'=-1}^{n} (k'+1) \cdot p(x_{2}, k'),$$

$$k' = k-1$$
(4.18)

#### 4.3.5 DIE MESSUNG DER MITTLEREN VERTEILUNG

Die Messung der mittleren Verteilung ist repräsentativ für die kotabularen Verteilungen. Dies erfolgt durch die Betrachtung der Differenzfunktion zweier kotabularer Verteilungen.

$$\tilde{F}(\tilde{x}) = C_1(\tilde{x}) - C_2(\tilde{x})$$
(4.19)

Diese Funktion ist gleich Null in den Teilchengrößen  $\tilde{x} = \tilde{x}_k$ . Wenn die Teilchengrößen im Abstand  $\Delta'$  äquidistant aufeinander folgen erfüllt die Funktion die Bedingung, wenn die Phase geeignet gewählt und die Frequenz ein ganzzahliges Vielfaches der Grundfrequenz ist.

Für die kotabularen Verteilungen ergibt sich folgende Lösung. Durch die Hilfe eines Interpolations- oder Approximationsverfahrens wird eine glatte Kurve, die mittlere Verteilung durch die Messpunkte gelegt. Die mittlere Verteilung von der kotabularen



Verteilung erfolgt mit Fourier-Reihen. Für die Auswahl der Fourier-Reihen ist das Frequenzverhältnis entscheidend [2/28].

Die Berechnung einer mittleren Aerosolverteilung hat ergeben, dass die Unterschiede zwischen Aerosolverteilung und mittlerer Verteilung praktisch verschwinden können.

#### 4.3.6 DIE MESSUNG DER NORMALVERTEILUNG

Sehr oft ist die Aerosolgrößenverteilung unimodal verteilt und es können die ersten Näherungen durch Normalverteilungen approximiert werden. Der Normalverteilung der Aerosole ist folgende Verteilungsfunktion als Näherung zugrunde gelegt:

$$f(\mathbf{x}) = (2\pi * \sigma_0^2)^{-1/2} * \exp(-(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2 / 2\sigma_0^2)$$
(4.20)

Durch die Anwendung der Normalverteilung unter der Verwendung der Quarzstaubverteilung von Riediger ergibt sich, dass die gemessenen Verteilungen und die korrigierte, die als die ursprüngliche Aerosolverteilung anzusehen ist, praktische identisch ist [3/28].

#### 4.3.7 PARTIKEL – ANZAHLKONZENTRATION

Die Partikel-Anzahlkonzentration ist vor allem abhängig von der Verweilzeit und dem Koagulationskoeffizienten und in zweiter Linie von der Anfangskonzentration.

Die Definition der mittleren Verweilzeit ist das Verhältnis zwischen Volumen und Volumenstrom. Unter realen Feuerungsbedingungen steht für die Koagulation effektiv ein etwas geringeres Volumen zur Verfügung als für das gesamte Gasvolumen der Feuerung, da es immer gering durchströmte Bereiche gibt. Im realen Fall kann der Zusammenhang zwischen der für die Koagulation zur Verfügung



stehenden mittleren Verweilzeit  $\tau$  und dem Abgasvolumenstrom  $\dot{V}$ unter Anwendung eines Geometriefaktors  $\alpha$ wie folgt angewendet werden[9]:

$$\tau(\dot{V}) = \frac{V^*\alpha}{\dot{V}}$$
(4.21)

Der Gesamt–Luftüberschuss  $\lambda$  ist wiederum abhängig vom Abgasvolumenstrom. Für die Annahme dass Abgasvolumenstrom und Zuluftvolumenstrom (trocken) identisch sind gilt [9/16]:

$$\dot{V}(\lambda) \gg \dot{V}_{stoch} \ast \lambda$$
 (4.22)

- $\tau$ : Mittlere Verweilzeit [s]
- $\dot{V}$ : Abgas- Volumenstrom [m<sup>3</sup>/s]
- *V*: Gasvolumen in der Feuerung und Abgasrohr [m<sup>3</sup>]
- *α*: Geometriefaktor [-],<1
- $\dot{V}_{stoch}$ : Volumenstrom bei stöchiometrischer Verbrennung [m<sup>3</sup>/s]
- $\lambda$ : Gesamt-Luftüberschuss [-]

Auch die Anzahl der auf einem Sauerstoffwert bezogenen Anzahlkonzentration  $c_{N,Bezug}$  ist zu bestimmen[9]:

$$\boldsymbol{c}_{N}(\tau) = \frac{\boldsymbol{c}_{N,O}}{1 + \boldsymbol{c}_{N,O} * \boldsymbol{K} * \tau}$$
(4.23)

 $c_{N,Bezug}$ : Auf einem bestimmten Sauerstoffwert bezogene Anzahlkonzentration[cm<sup>-3</sup>]

- $c_N$ : Reale Anzahlkonzentration (nicht auf Sauerstoffwert bezogen) [cm<sup>-3</sup>]
- $\lambda_{Bezug}$ : Gesamt Luftüberschuss bei Sauerstoffbezugsgröße [-]





Abbildung 15: Zusammenhänge bezogen auf Anzahlkonzentration [24]

Der Gesamtluftüberschuss wirkt sich über 2 Pfade gleichläufig auf die  $O_2$  – bezogene Anzahlkonzentration aus, woraus man auf eine Korrelation dieser beiden Größen schließen kann [24/9].

#### 4.4 MATLAB AUSWERTUNGSPROGRAMM

Das Auswertungsprogramm zeichnet während der Versuche folgende Daten wie Temperaturänderung im Strömungskalorimeter, die Sauerstoff-, die Kohlendioxid-, die Kohlenwasserstoffkonzentration und die Masseänderung des Aufgabegutes auf. Die daraus resultierenden Datenreihen werden im Mathematikprogramm MATLAB aufbereitet und für die Berechnung der Heizwert-, Sauerstoffverbrauchs-, Wärmestrom- und relativer Massenverlustverläufe verwendet. In dem Programm sind geeignete Filter für die Glättung der Schwingungen im Wärmestromverlauf enthalten. Der genaue Programmaufbau ist im Anhang nachzulesen.



Die Korrektur des Massenfits ist notwendig zur richtigen Berechnung des Heizwertverlaufes. Der Massenfit wurde im ursprünglichen Programm mit einem Polynom 9ten Grades durchgeführt, dies führte zu einer Abweichung am Kurvenbeginn.

Diese Abweichung tritt durch den Einsatz des Programm Table Curve im Massenfit nicht mehr auf [27].



**Abbildung 16:** Massenfit mit Polynom 9ten Grades im Vergleich mit Massenfit Table Curve

#### 4.5 WASSERGEHALTSBESTIMMUNG

Für die Vergleichsversuche von Holzpellets und Miscanthuspellets ist es notwendig den Wassergehalt nach DIN 51718 zu bestimmen.

Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte mit drei identen Versuchen pro Probe. In einem Vakuumschrank der Firma HERAEUS GmbH vom Typ RVT/220 erfolgte die



Trocknung der Proben. Die Berechnung des Wassergehaltes ( $\omega$ ) der Proben erfolgt mit folgender Formel.

$$\omega = \frac{(m_1 - m_2)}{m_3} * 100 \tag{4.24}$$

 $m_1$  = Masse von Gefäß + feuchte Probe;  $m_2$  = Masse von Gefäß + trockene Probe;  $m_3$  = Masse von feuchter Probe

#### Tabelle 8: Ergebnis Wassergehalt

Brennstoff	Wassergehalt [%]
Holzpellets (Genol)	7,31
Miscanthuspellets	8,20
Holzpellets DIN EN 14961-2	<10

#### 4.6 ASCHESCHMELZVERHALTEN

Bei den Vergleichsversuchen wird das Ascheschmelzverhalten von zwei Biomasseaschen ermittelt. Diese Versuche werden mit einem Erhitzungsmikroskop durchgeführt. Das Ascheschmelzverhalten wird in Einzelbereiche eingeteilt und in die zwei Hauptbegriffe, Erweichungsbereich und Schmelzbereich zusammengefasst [6].

 Tabelle 9: Ergebnis des Ascheschmelzverhaltens

	S [°C]	A [°C]	C [°C]	D [°C]	Erweichungs- bereich [°C]	Schmelz- bereich [°C]
Holzpellets (Genol)	1076	1419	1423	1465	1419 - 1423	1423 - 1465
Miscanthuspellets	664	903	1055	1082	903 - 1055	1055 - 1082

S=Schrumpfungstemperatur; A=Erweichungstemperatur; C=Halbkugeltemperatur; D=Fließtemperatur;



#### 4.6 BRENNWERTBESTIMMUNG

Die Bestimmung des Brennwerts und des Heizwerts ist für die Charakterisierung des Brennstoffs sehr wichtig. Der Heizwert von trockenem Brennstoff wird zum größten Teil aus Kohlenstoffgehalt und Wasserstoffgehalt bestimmt.

Die Auswertung der Proben von Holzpellets und Miscanthuspellets für die Heizwertbestimmung führte zu folgenden Ergebnissen:

_		
Brennstoff	Brennwert	Heizwert
	[kJ/ka <sub>zM</sub> ]	[k,]/kam]
Holzpellets (Genol)	20310	18764
Miscanthus	18912	17692
Holzpellets DIN EN 14961-2	2	>16500

Tabelle 10: Ergebnisse der Brennwert- und Heizwertbestimmung

Der geforderte Heizwert der DIN EN 14961 für Holzpellets von 16500kJ/kg wurde auch von den Miscanthuspellets erreicht.



# **5. VERSUCHSERGEBNISSE**

Die Darstellung der Versuchsergebnisse ist für das Verständnis der Zusammenhänge von Heizwert, Wassergehalt, Ascheschmelzverhalten und TGA – DSC – Anlage notwendig. Dieser Zusammenhang lässt sich mit der Formel der theoretischen Energiezufuhr begründen.

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

Mit  $E_{theor}$  wird die Energiezufuhr der einzelnen Versuche verglichen. Die entstehende Abweichung zwischen theoretischer und gemessener Energiezufuhr entscheidet über die Richtigkeit der Versuche. Wenn die Abweichung der Verläufe zu groß ist können die Ergebnisse nicht verwendet werden bzw. muss der Versuch wiederholt werden.

### 5.1 WASSERGEHALT

Der Vergleich von Holzpellets und Miscanthuspellets wurde nach DIN 51718 durchgeführt.

Die Auswertung ergab das der Wassergehalt für Holzpellets und der Miscanthuspellets weit unter dem Normwassergehalt für Holzpellets liegt. Es sind geringe Schwankungen des Wassergehalts bei den Proben aufgetreten, obwohl das gleiche Material verwendet wurde. Für diese Schwankungen sind unterschiedliche Ernten welche zu Pellets verarbeitet werden verantwortlich.





Abbildung 17: Wassergehalt der Proben

### 5.2 ASCHESCHMELZVERHALTEN

Beim Ascheprobekörper für Holzpellets beginnt ab einer Temperatur von 1419°C bis 1423°C der Erweichungsbereich und von 1423°C bis 1465°C der Schmelzbereich.



Abbildung 18: Aschekörperanalyse für Holzpellets



Der Ascheprobekörper für Miscanthuspellets beginnt ab einer Temperatur von 664°C bis 903°C der Erweichungsbereich und von 903°C bis 1082°C der Schmelzbereich.



Abbildung 19: Aschekörperanalyse für Miscanthuspellets

Durch den Vergleich der Aschekörper konnte eine deutlich niedriger schmelzende Asche von Miscanthuspellets gegenüber Holzpellets festgestellt werden. Das Ascheschmelzverhalten von Miscanthuspellets liegt wie bei allen halmartigen Biobrennstoffen weit unter dem vom Holzpellets.

Die Struktur der Miscanthuspellets bleibt weitgehend erhalten, was sich durch ein Sintern der Oberfläche und nachfolgendes Anbacken der Aschemenge untereinander begründen lässt. Andere Biomasseaschen haben eine Neigung sich bei Ascheschmelzversuchen aufzublähen.

Die Hauptbestandteile der Asche bestehen aus SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO und MgO welches den kleinsten Anteil aufweist. Wenn man MgO und CaO als Reinsubstanz betrachtet, besitzen diese Stoffe einen sehr hohen Schmelzpunkt von circa 2600°C und 2800°C. Aber durch den geringen Anteil von MgO und CaO in der Asche bleibt der Schmelzpunkt weit unter diesen Werten.





#### Abbildung 20: Ascheschmelzverhalten

Die Anhebung der Ascheschmelztemperatur von Miscanthus kann nur durch Zugabe von calciumreichen Zusätzen bei der Produktion der Pellets erfolgen.

#### **5.3 BRENNWERTBESTIMMUNG**

Die Auswertung der Proben für die Heizwertbestimmung führte zu dem eindeutigen Ergebnis, dass Miscanthuspellets einen um 1100kJ/kg geringeren Heizwert als Holzpellets aufweisen.





Abbildung 21: Brennwert und Heizwert

Das Ergebnis des Heizwertes und die Masse des Pyrolysekoks werden für die Energiebilanz herangezogen.

# 5.4 ERGEBNIS UND INTERPRETATION DER PYROLYSEVERSUCHE MIT DER TGA – DSC ANLAGE

Mit der TGA – DSC Anlage erzielte Ergebnisse repräsentieren das unterschiedliche Pyrolyseverhalten der einzelnen Proben. Die Pyrolyseversuche wurden mit einer Ofentemperatur von 800°C durchgeführt. Die erzielten Versuchsergebnisse werden in Diagrammen dargestellt. Die Versuche wurden einmal ohne und einmal mit eingebauten Kaskadenimpaktor durchgeführt. Bei den gesamten Vergleichsversuchen wurde keine Beeinflussung der TGA – DSC Anlage in den Messergebnissen festgestellt.



Für die Versuchsreihe werden Holzpellets und Miscanthuspellets verwendet. Jeweils vier Pellets mit einer Länge von circa 15 mm und einem Durchmesser von 6 mm werden verwendet, dies ergibt eine Masse von circa 2 g. Diese Masse ist für eine genaue Messung mit der Waage notwendig.

Die für die Versuche verwendeten Holzpellets sind mit dem ENplus-Zeichen versehen.



Abbildung 22: ENplus Qualitätssiegel

Die ENplus Kennzeichnung stellt die kontrollierte Qualität von der Produktion bis zur Lieferung sicher. Für die Umsetzung der Kennzeichnung wird die europäische Produktnorm für Holzpellets (EN 14961 – 2) herangezogen.

#### 5.4.1 MASSENVERLUST

Der Verlauf des Massenverlusts zeigt das Ende der Pyrolyse nach 60 Sekunden sehr gut an, denn ab diesem Zeitpunkt verläuft die Kurve annähernd linear. Die Schwankungen im Massenverlauf sind auf Schwingungen des Waagekorbs



zurückzuführen, welche durch die Durchströmung des Ofens und durch die Bewegung der Pellets bei der Freisetzung des Pyrolysegases hervorgerufen werden.

Durch die Schwankungen ist es notwendig die Massenverläufe zu fitten bevor sie differenziert werden. Die Durchführung des Fittens erfolgt mit einer polynomischen Funktion 9. Grades. Die nicht gefitteten Ergebnisse würden zu Schwingungen im Heizwertverlauf führen, welche jedoch nur numerisch bedingt sind.



**Abbildung 23:** Vergleich des relativen Massenverlusts von Holzpellets mit Miscanthuspellets

Der Vergleich des relativen Massenverlusts von Holzpellets und Miscanthuspellets in Abbildung 27 zeigt, dass dieser in den ersten 40 Sekunden gleich ist. Nach 50 Sekunden zeigt sich ein höherer Massenverlust bei den Holzpellets um 0,11g/g gegenüber Miscanthuspellets. Dieser geringere Massenverlust von Miscanthus ist auf das Ascheschmelzverhalten zurückzuführen.



#### 5.4.2 STÖCHIOMETRISCHER SAUERSTOFFBEDARF

Die Auswertung Abbildung 27 stellt einen symmetrisch gleichmäßigen stöchiometrischen Sauerstoffbedarf dar. Der Verlauf ist annähernd gleich wie der des Reaktionswärmebedarfs, hat ein Maximum nach ca. 30 Sekunden für Holzpellets und nach 25 Sekunden für Miscanthuspellets.



Abbildung 24: Vergleich der Verläufe des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs

Der Vergleich mit dem Reaktionswärmestrom zeigt eine annähernde Übereinstimmung mit dem Maximum des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs.

#### 5.4.3 REAKTIONSWÄRMESTROM

Die Reaktionswärmeströme in Abbildung 28 von Holzpellets und Miscanthuspellets haben sehr ähnliche Verläufe. Der Wärmestrommaximalwert ist für beide Brennstoffe



gleich. Die Unterschiede sind am Beginn und am Ende der Pyrolyse zu erkennen. Der Pyrolysevorgang dauert für Holzpellets 60 Sekunden und für Miscanthuspellets 55 Sekunden. Betrachtet man die Flächen unter der Kurve ist der Reaktionswärmestrom für Holz etwas größer als für Miscanthus.



**Abbildung 25:** Vergleich des Reaktionswärmestroms von Holzpellets und Miscanthuspellets

Der geringe Unterschied im Reaktionswärmestrom von Holzpellets und Miscanthuspellets lässt sich mit dem hohen Kohlenstoffgehalt von Miscanthus erklären.

#### **5.4.4 HEIZWERT DER FLÜCHTIGEN**

Die Bestimmung des Heizwertes erfolgt aus den gemittelten Ergebnissen der Versuche mit Holzpellets und Miscanthuspellets.



Auch die unterschiedlichen Längen der Pellets haben keine Auswirkung auf die Pyrolyse. Es hat sich nur gezeigt, dass Proben mit kürzerer Länge einen etwas höheren Heizwert haben. Die Begründung sind mehr geschlossen Poren an der Oberfläche und die Flüchtigen aus dem Inneren der Pellets sind deshalb gezwungen über die Längsrichtung zu entweichen. Eine andere Ursache für den etwas höheren Heizwert könnte auch das Aufplatzen "Crackreaktion" der Pellets durch die schnellere Erwärmung der Oberfläche sein.



**Abbildung 26:** Vergleich der Heizwerte der Flüchtigen von Holzpellets und Miscanthuspellets

Anhand der Heizwertverläufe ist zu erkennen, dass Holzpellets einen höheren Heizwert besitzen als Miscanthuspellets.


#### 5.4.5 PARTIKELVERTEILUNG BEI DER IMPAKTORMESSUNG

Die gravimetrische Partikelbestimmung bei der Impaktormessung erfolgt mit einer genauen Waage mit einer Auflösung von 1ng. Es wird die Masse der einzelnen Trägerfolien vor und nach der Beladung ermittelt und die Differenz ergibt die Masse der impaktierten Partikel. Aus der Partikelmasse und dem Abgasvolumen errechnet sich die Konzentration.

Für die Messung gilt es die Einflüsse der Temperatur und der Feuchtigkeit zu minimieren. Deshalb werden die Trägerfolien vor der Wägung in einem Trockenschrank getrocknet und anschließend im Exsikkator abgekühlt.

Die Daten der einzelnen Impaktorstufen sind in der Tabelle 11 aufgelistet.

Stufe	Cut Durchmesser [µm]	Aerodynamischer Durchmesser[µm]	Druck in der Stufe [mbar]
11	7,7	10,9	1013,1
10	3,8	5,4	1012,7
9	1,9	2,7	1010,8
8	0,91	1,3	1003,3
7	0,476	0,66	929
6	0,24	0,34	711
5	0,116	0,17	472
4	0,0530	0,078	403
3	0,025	0,036	169
2	0,012	0,017	93
1	0,0072	0,093	45

#### Tabelle 11: Daten der Impaktorstufen

Die Massedaten für die einzelnen Messdurchgänge sind in der Tabelle 12 für Holzpellets und in der Tabelle 13 für Miscanthuspellets ersichtlich.



Brennstoff	Impaktor - stufe	Masse 1 [mg]	Masse 2 [mg]	Diff. Masse [mg]	Beladung [mg/Nm³]
Holzpellets	1	82,522	82,549	0,027	0,249
	2	80,095	80,145	0,050	0,461
	3	81,899	81,955	0,056	0,516
	4	81,828	81,869	0,041	0,378
	5	81,859	81,877	0,018	0,166
	6	82,349	82,363	0,014	0,138
	7	82,141	82,345	0,006	0,055
	8	82,141	82,150	0,009	0,129
	9	82,924	82,932	0,008	0,084
	10	82,572	82,584	0,012	0,118
	11	82,628	82,643	0,015	0,142

Tabelle 12: Massendifferenz der Trägerfolie für Holzpellets

Tabelle 13: Massendifferenz der Trägerfolien für Miscanthuspellets

Brennstoff	Impaktor -stufe	Masse 1 [mg]	Masse 2 [mg]	Diff. Masse [mg]	Beladung [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Miscanthus	1	101,169	101,198	0,029	0,430
	2	100,544	100,592	0,048	0,502
	3	99,861	99,905	0,044	0,460
	4	100,541	100,577	0,036	0,376
	5	100,336	100,359	0,023	0,240
	6	100,519	100,528	0,009	0,094
	7	101,844	101,851	0,007	0,073
	8	100,678	100,687	0,009	0,094
	9	100,043	100,048	0,005	0,052
	10	100,204	100,215	0,011	0,114
	11	100,385	100,400	0,015	0,156



Für die Vermeidung von Kondensation im Berner Low Pressure Cascade Impactor wird dieser vor der Messung des Feinstaubs im Trockenschrank auf die zu erwartende Abgastemperatur aufgeheizt.



Abbildung 27: Berner Impaktor im Trockenschrank

Die Ermittlung des abgesaugten Volumenstroms wird durch die Gleichung (Seite 32) bestimmt. Für das Messergebnis sind die Temperatur- und Druckänderungen am Absaugungsort zu vernachlässigen.

Für die Auswertung wurden mehrere Versuche mit Holzpellets und Miscanthuspellets durchgeführt. Die Temperatur des abgesaugten Abgases schwankte zwischen 165°C und 185°C.

Die folgenden Auswertungen zeigen die Partikelfreisetzung von Holzpellets (Abbildung 31-32) und Miscanthuspellets (Abbildung 34-35).



Abbildung 28: Bilder der Ablagerungen von links nach rechts Stufe1; Stufe2; Stufe3;





Abbildung 29: Bilder der Ablagerungen von links nach rechts Stufe4; Stufe5; Stufe6;

Das Ergebnis der Aerosolbeladung für Holzpellets in Abbildung 33.



Abbildung 30: Partikelbeladung Holzpellets





Abbildung 31: Bilder der Ablagerungen von links nach rechts Stufe1; Stufe2; Stufe3;



Abbildung 32: Bilder der Ablagerungen von links nach rechts Stufe4; Stufe5; Stufe6;

Das Ergebnis der Aerosolbeladung für Miscanthuspellets in Abbildung36.



Abbildung 33: Partikelbeladung Miscanthuspellets



Die Auswertung der Aerosolbeladung im Vergleich der Brennstoffe Holzpellets und Miscanthuspellets zeigt eine höhere Beladung der Holzpellets. Die höchste Beladung mit Aerosolen zeigte bei Holzpellets die Impaktorstufe 3 (0,036  $\mu$ m). Für den Vergleich zu den Holzpellets liegt das Maximum der Beladung mit Aerosolen für Miscanthuspellets in der Impaktorstufe 2 (0,017  $\mu$ m).

Der direkte Vergleich der Aerosolbeladung von Holzpellets und Miscanthuspellets ist in der Abbildung 37 zu erkennen.



Abbildung 34: Vergleich der Partikelbeladungen

Die Abbildung 38 zeigt die Partikelbeladung umgerechnet auf Norm-Kubikmeter mit der Voraussetzung, dass es sich um trockenes Rohgas mit 13%O<sub>2</sub> handelt. Das Berechnungstool ist im Anhang ersichtlich.





Abbildung 35: Partikelbeladung bezogen auf Nm<sup>3</sup>

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Beladung kann mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop erfolgen.



### **6. INTERPRETATION UND AUSBLICK**

Die Untersuchung zeigt, dass mit der vorhandenen TGA-DSC Versuchsanordnung erweitert um einen Kaskadenimpaktor auch die Feinstaubbeladung gemessen werden kann.

Durch den Vergleich von pelletierten Brennstoffen konnten nicht nur die Pyrolysereaktionen gemessen werden, sondern auch die Feinstaubbeladung der Brennstoffe in einem Versuchsdurchlauf. Um diese Messungen zu bestätigen wurden die Versuche mit den pelletierten Brennstoffen in der unveränderten TGA-DSC Versuchsanordnung durchgeführt und im zweiten Durchgang mit dem eingebauten Kaskadenimpaktor (für Feinstaubmessung). Die unveränderten Messergebnisse in der TGA-DSC Anlage bestätigten, dass durch den Einbau eines Kaskadenimpaktors keine Beeinflussung der Pyrolysereaktion statt findet.

Bei dem ersten pelletierten Brennstoff handelt es sich um Holzpellets der Firma Genol mit einer Länge von 25mm und einem Durchmesser von 6 mm. Der Brennstoff zeigte einen üblichen Heizwertverlauf, welcher zur Oberflächenstruktur und der Brennstofflänge passt.

Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf zeigte eine gute Übereinstimmung mit bereits vorhandenen Aufzeichnungen von früheren Versuchen. Zu erkennen ist, dass größere Partikel mehr Sauerstoff zur Verbrennung der Flüchtigen benötigen als kleinere Partikel.

Die Aerosolbeladung der einzelnen Kaskadenelemente entspricht auch den Aufzeichnungen von Versuchen welche mit einem Pelletskessel durchgeführt wurden.



Der zweite pelletierte Brennstoff ist Miscanthus mit einer Länge von 15mm und einem Durchmesser von 6mm. Der Brennstoff zeigte einen üblichen Heizwertverlauf, welcher zur Oberflächenstruktur und der Brennstofflänge passt.

Eine gute Übereinstimmung des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs wurde mit bereits vorhandenen Aufzeichnungen von früheren Versuchen erzielt.

Die Aerosolbeladung der einzelnen Kaskadenelemente entspricht auch den Aufzeichnungen der Fachliteratur.

Der Unterschied liegt in der geringeren Beladung mit Aerosolen welcher durch den nicht vorhandenen Abrieb und durch keine mitgerissen Aschteilchen zu begründen ist. Die Zusammensetzung der Aerosolbeladung wurde bei diesen Versuchen nicht durchgeführt, denn die Versuche werden nur zum Abgleich der Versuchsanordnung verwendet.

Für die weiteren Versuche ist eine Auswertung der Aerosole mittels REM/EDX (Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop/Energie Röntgenanalyse) durchzuführen. Aus dieser Auswertung können weitere Maßnahmen für die Gestaltung von pelletierten Brennstoffen abgeleitet werden.

Die Vergleichsergebnisse der Versuche der Holzpellets und Miscanthuspellets zeigten Unterschiede im Entweichen der Flüchtigen, des Ascheverhaltes bezüglich des Schmelzpunktes und der Beladung mit Aerosolen.

Ein wichtiges Kriterium für die Bestimmung des Heizwertes ist die tatsächlich nutzbare Energie. Deshalb ist bei der Verwendung von Brennstoffen auf deren Wassergehalt zu achten. Ist dieser zu hoch ist eine Trocknung notwendig und es werden zusätzliche Kosten verursacht.



Auch der wesentlich geringere Ascheschmelzpunkt von Miscanthus aufgrund der im Brennstoff enthaltenen anorganischen Salze und Chlor können zu Korrosionsschäden führen.

Zukünftige Untersuchungen der Brennstoffe sollten in Richtung Zusatzstoffe geführt werden, welche das Ascheschmelzverhalten bzw. die Aerosolbeladung verringern. Diese Zusatzstoffe sollten die Crackreaktionen und die katalytischen Eigenschaften des Brennstoffes beeinflussen. Durch die Veränderung von kurzkettigen Kohlewasserstoffen und dem Wasserstoff in der Crackreaktion könnte sich der spezifische Heizwert verändern.

Die Veränderung nur am Brennstoff durchzuführen wäre auch nur ein Teilerfolg deshalb sollten auch andere Parameter welche die Pyrolyse betreffen untersucht werden. Ein Veränderung durch erniedrigen der Pyrolysetemperatur führt zu einer längeren Pyrolysereaktion mit einem angereicherten Pyrolysekoks. Die daraus resultierende Aerosolbeladung ist zu ermitteln. Eine weitere Möglichkeit wäre die Änderung der zugführten Sauerstoffmenge für die Reaktionen.

Ein wichtiger Aspekt für die weiteren Untersuchungen ist die Erfassung des  $NO_x$  – Gehalts in den Abgasen der Biomassebrennstoffe. Die Zugabe von Zusatzstoffen zur Veränderung des Ascheschmelzverhaltens führt auch zu einer Änderung des durch Brennstoffstickstoff verursachten NOx. Das bewirkt auch eine Änderung des katalytischen Verhaltens des längerkettigen Kohlenwasserstoffs im Spaltprozess mit der Wirkung einer primären  $NO_x$  Reduzierung.

Für den Einsatz von Biomasse als alternativen Brennstoff im Verbrennungsprozess ist die Regelung des Prozesses ein wichtiges Kriterium. Die auftretenden Schwankungen im Verbrennungsprozess führen zu Veränderung des Asche- und Kohlenstoffgerüsts, sowie zu unterschiedlichen Aerosolbeladungen der Abgase. Es verändert sich auch die Verweilzeit des Brennstoffs im Feuerraum und der vollständige Ausbrand wird verlängert oder verhindert.



Werden diese Problemstellungen untersucht und Lösungen gefunden steht einer wirtschaftlichen und umweltverträglichen Verwendung von Biomasse als Brennstoff für die Energiegewinnung nichts im Wege.



# 7. VERZEICHNISSE

### 7.1 LITERATUR

- [1] BGBI. 2008/39. Verordnung des Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008)
- [2] Berner A; Zur Theorie der Messung von Aerosolgrößenverteilung mittels einfacher und vielfacher Kaskadenimpaktoren. Staub-Reinhalt, Luft 36, 1976
- [3] Berner A; Praktische Erfahrungen mit einem 20 Stufenimpaktor. Staub-Reinhalt, Luft 32, 1976
- [4] BROCKHAUS- IN FÜNF BÄNDEN, Band 5, zehnte, neu bearbeitete Auflage, Leipzig: F.A. Brockhaus GmbH, 2004. - ISBN 3 - 7653 - 1660 – 1
- [5] Bundesamt f
  ür Umwelt, Abteilung Luftreinhaltung und NIS, Ueli Jansen, CH – 3003 Bern
- [6] Deutsches Institut f
  ür Normung: CEN/TS 14775:2004 (Feste Brennstoffe Verfahren zur Bestimmung Aschgehalts), Beuth, Berlin 2004
- [7] Deutsches Institut f
  ür Normung : CEN/TS 15370-1:2006 (Feste Biobrennstoffe

   Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche Teil 1:
   Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen); Beuth, Berlin,
   2006
- [8] Norm DIN 51719: 1997. Prüfung fester Brennstoffe Bestimmung des Aschegehaltes
- [9] Fuchs N; The mechanics of aerosols, Pergamon press, New York, 1964



- [10] Gretscher H.: Entstehung von Aerosolen durch heterogene Keimbildung bei der Absorption und Kondensation. Fortschritts-Bericht VDI Reihe 3 Nr. 650, VDI-Verlag, Düsseldorf 2000
- [11] Hartmann, H.; Böhm, T.: Messverfahren zur Bestimmung der Rohdichte von Biogenen Festbrennstoffen, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Freising 2000
- [12] HARTMANN & BRAUN, Betriebsanleitung MANGOS 7G, Baujahr1993.
- [13] Hauk H.:Heals effects of ambient aerosols in: Proc. Of the Internat. Seminar "Aerosols in Biomass Combustion" March 2005, Graz, Austria, book series "Thermal Biomass Utilization", Voluma6, ISBN 3 – 9501980 – 2 – 4, pp.1 – 11 pulished from Bios Bioenergiesysteme GmbH, Graz, Austria
- [14] Hauke GmbH. & Co KG, LPI Cascade Impactor User's Manual. Gmunden,2008
- [15] Hemminger W., Höhne G. : Grundlagen der Kalorimetrie. Weinheim: Verlag Chemie, 1979; ISBN 3 – 527 – 25827 – 2
- [16] Hinds W.:Aerosol Technology. Properties, behavior, and measurement of airborn particles. Second Edition, John Wiley & Sons, New York 1998
- [17] IKA Laborsysteme Janke & Kunkel GmbH & Co KG, Betriebsanleitung Kalorimetersystem C5000, Staufen, 1998
- [18] 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



- [19] Ingwald Obernberger: Aktuelle Forschungsergebnisse bezüglich der Feinstaub- und NO<sub>x</sub> – Bildung bei der Verbrennung von Stroh. In: Technische Universität Graz, Institut für Prozesstechnik
- [20] Franz Joos: Technische Verbrennung Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. - ISBN - 10 3 - 540 - 34333 – 4
- [21] Martin Kaltschmitt / Hans Hartmann / Hermann Hofbauer: Energie aus Biomasse – Grundlagen, Technik und Verfahren. 2. Auflage, Springer Heidelberg 2009. – ISBN 978 – 3 – 540 – 85094 – 6
- [22] Kepplinger, Hollauf: Vorlesungsskriptum "Thermische Abfallbehandlung". Institut für Verfahrenstechnik auf der Montanuniversität (Hrsg.), Leoben, 2007
- [23] Karl J. Thomé Kozmiensky: Pyrolyse von Abfällen. Berlin: EF Verlag für Energie - und Umwelttechnik GmbH, 1985. - ISBN 3 - 924511 -11 - x
- [24] Livbjerg H.:Aerosol formation from straw combustion Danish experiences. Aerosols from biomass combustion, international seminar, International Energy Agency (IEA) and Swiss Federal Office of Energy, ISBN 3 – 908705 – 00 – 2, Zürich 2001
- [25] Christoph Maurer (Dissertation): Development of a Differential Scannung Calorimeter – Experimental Investigation of Wood und Platics. –TU Graz Institut of Chemical Apparatus Design, Practile Technology and Combusation (Hrsg), Graz, 2006
- [26] ÖNORM M7132: 1998. Energiewirtschaftliche Nutzung von Holz und Rinde als Brennstoff - Begriffsbestimmungen und Merkmale.



- [27] Martina Poppenwimmer (Diplomarbeit): Reaktionswärmestrom von Flüchtigen und Teer in Abhängigkeit der Zeit bei der Pyrolyse von festen Brennstoffen. TU – Graz Institut für Apparatebau, mechanische Verfahrenstechnik und Feuerungstechnik (Hrsg), Graz, 2007
- [28] Riediger G; Über den Einsatz des Andersen-Kaskadenimpaktors in der gewerbehygenischen Prüftechnik, speziell zur Bestimmung des Fraktionsabscheidegrades, Staub-Reinhalt, Luft 34, 1974
- [29] Helmut Rüdiger: Pyrolyse von festen biogenen und fossilen Brennstoffen zur Erzeugung eines Zusatzbrennstoffes für Feuerungsanlagen, Shaker Verlag, 1997, ISBN 978-3826525841
- [30] 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
- [31] Spliethoff, H.: Siegle, V.: Hein, K.R.G.: Erforderliche Eigenschaften holz- und halmgutartiger Biomasse bei einer Zufeuerung in existierenden Kraftwerksanlagen; Tagung "Biomasse als Festbrennstoff – Anforderungen, Einflussmöglichkeiten, Normung" Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe" Band 6, Landwirtschaftsverlag, Münster, 1996
- [32] VDI 2066 Blatt 5; Fraktionierte Staubmessung nach dem Impaktionsverfahren-Kaskadenimpaktor. November 1994, Berlin, Beuth-Verlag.



## 7.2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

С	Slipkorrekturfaktor
Ск	Wärmekapazität des Bombenkalorimeter [J/K]
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid cpsi Zellen pro Quadratinch
$C_{x}H_{y}$	Kohlenwasserstoffe DSC Strömungskalorimeter
<b>C</b> <sub>N,Bezug</sub>	Auf einem bestimmten Sauerstoffert bezogene Anzahlkonzentration
<b>C</b> <sub>N</sub>	Reale Anzahlkonzentration (nicht auf Sauerstoffwert bezogen)
exp	Exponentalverteilung
$E_{theor}$	Energiezufuhr
Gew%	Gewichtsprozent
HOS	Hochofenschlacke
H₀	Brennwert
Нов	Brennwert der Kalibriersubstanz [J/g]
Hu.	Heizwert
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
$H_2S$	Schwefelwasserstoff
$\Delta H\kappa$	Kondensationsenthalpie von Wasser [J/g]
I	Liter
k	Stufenindex Impaktor
<i>ĸ</i>	mittlerer Stufenindex Impaktor
m	Masse der Brennstoffprobe [g]
m₃	Kubikmeter
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MM <sub>H2</sub>	Molekulare Masse von Wasserstoff
ММн20	Molekulare Masse von Wasser [g/mol]
<b>M</b> PR	Masse der Probe [g]



N <sub>2</sub>	Stickstoff
NI	Norm Liter
$\dot{\textit{n}}_{ ext{Pr}\textit{opan}}$	Propanmolstrom
N <sub>i</sub>	Düsenzahl
$p_p$	Partikeleinheitsdichte
PC	Personal Computer
ps	Sättigungsdampfdruck (auch: Dampfdruck) [Pa]
р	Partialdruck [Pa]
ppm	Parts per million
Q1	Fremdenergie des Baumwollfadens [J/g]
Qz	Fremdenergie des Baumwollfadens + des Zünddrahtes [J/g]
$\dot{Q}_{Verlust}$	Wärmeverluststrom
$\dot{Q_R}$	Reaktionswärmestrom
$r_i$	Partialvolumen der Komponenten
R	allgemeine Gaskonstante
Re	Reynoldszahl
S	Sättigungsgrad (auch: Sättigungsverhältnis)
Stk <sub>50</sub>	Stokeszahl
Ta	abgesaugte Temperatur
T <sub>0</sub>	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Apparatur
тос	Organische Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
$\Delta T$	Temperaturerhöhung [K]
T <sub>krit</sub>	kritische Temperatur,.
<i>V</i> ₁a	abgesaugter Volumenstrom
$\dot{V_0}$	Volumenstrom
$\dot{V}_{stoch}$	Volumenstrom bei stöchiometrischer Verbrennung [m <sup>3</sup> /s]
W	Watt
Ĩ	Teilchengröße



- [α] Geometriefaktor
- [ω] Feuchte
- [g] Gramm
- [J] Joule
- [K] Kelvin
- [°C] Grad Celsius
- [π] Kreiszahl
- $[\eta]$  Dynamische Viskosität
- $[d_j^3]$  Düsendurchmesser
- [λ] Luftüberschuss
- [*τ*] Verweilzeit



## 7.3 TABELLEN

<b>Tabelle 1</b> : Technische Biomassenpotential nach Regionen [17]7
Tabelle 2: Einteilung der verschiedenen Möglichkeiten der thermischen Biomasse-
behandlungen [8]7
Tabelle 3: Pyrolytische Zersetzung organischer Materialien in Abhängigkeit der
Temperatur9
Tabelle 4: Luftüberschuss, Temperaturbereiche und Produktzusammensetzung für
thermo-chemische Umwandlung [17]12
Tabelle 5: Verbrennungstechnische Kenndaten von naturbelassenen Biomasse-
brennstoffen[14][15]14
Tabelle 6: Verbrennungstechnische Kenndaten von naturbelassenen Festbrenn-
stoffen[14][15]15
Tabelle 7: Partikeltypen aus der Verbrennung von Holz, unterteilt in Bildung und
chemische Zusammensetzung [21]18
Tabelle 8: Ergebnis Wassergehalt
Tabelle 9: Ergebnis des Aschschmelzverhaltens    53
Tabelle 10: Ergebnisse der Brennwert- und Heizwertbestimmung
Tabelle 11: Daten der Impaktorstufen65
Tabelle 12: Massendifferenz der Trägerfolie für Holzpellets
Tabelle 13: Massendifferenz der Trägerfolien für Miscanthus         66



## 7.4 ABBILDUNGEN

Abbildung 1: Charakteristische Phasen während des Schmelzvorganges von
Asche-Probekörpern [16]15
Abbildung 2: Prozess der Holzverbrennung fokussiert auf die Aerosolbildung und
den Grundprozessen 20
Abbildung 3: Agglomerat Bildung bei Festbrennstoffverbrennung20
Abbildung 4: Bild der Versuchsanlage des TPT - Institutes der Montanuniversität
Leoben22
Abbildung 5: Einbauanordnung der Berner Kaskadenimpaktors
Abbildung 6: Keramikmischscheiben (a) mit verschlossenen Waben, (b) mit vollem
Durchgang28
Abbildung 7: Katalysator mit den Positionen der Thermoelemente
Abbildung 8: Berner Kaskadenimpaktor
Abbildung 9: Impaktierte Partikel auf Trägerfolien der einzelnen Filterstufen32
Abbildung 10: Schema des verwendeten Versuchsaufbaus35
Abbildung 11: Holzpelletsprobe mit 6mm Durchmesser und einer Länge von ca.
25mm
Abbildung 12: Vergleichsprobe Miscanthuspellets mit 6mm Durchmesser und einer
Länge von ca. 15mm37
Abbildung 13: Temperaturerhöhung bei definiertem Propangasstrom
Abbildung 14: Energiebilanz des Strömungskalorimeters
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Impulsantwort [23]41
Abbildung 16: Temperaturdifferenz beim Reaktionswärmestrom und beim
reduzierten Reaktionswärmestrom43
Abbildung 17: Sauerstoffbedarf bei der Verbrennung der Propangasströme44
Abbildung 18: Zusammenhänge bezogen auf Anzahlkonzentration51
Abbildung 19: Massenfit mit Polynom 9ten Grades im vergleich mit Massenfit Table
Curve
Abbildung 20: Wassergehalt der Proben
Abbildung 21: Aschekörperanalyse für Holzpellets
Abbildung 22: Aschekörperanalyse für Miscanthuspellets
Abbildung 23: Ascheschmelzverhalten



Abbildung	<b>24:</b> B	rennwert ur	nd Hei	zwert					59
Abbildung	<b>25</b> : E	Nplus Quali	tätssie	egel					60
Abbildung	26:	Vergleich	des	relativen	Mas	ssenverlust	von	Holzpellets	mit
Miscan	thusp	ellets							61
Abbildung	<b>27</b> : ∨	ergleich der	Verlä	ufe des stà	öchioi	metrischen	Sauer	stoffbedarfs	62
Abbildung	28:	Vergleich	des	Reaktion	swär	mestroms	von	Holzpellets	und
Miscan	thus								63
Abbildung	29:	Vergleich	der H	Heizwerte	der	Flüchtigen	von	Holzpellets	und
Miscan	thusp	ellets							64
Abbildung	<b>30:</b> B	erner Komp	aktor i	im Trocker	nschra	ank			67
Abbildung	<b>31</b> : B	ilder der Ab	ageru	ngen von	links	nach rechts	s Stufe	1; Stufe2; St	ufe3;
									67
Abbildung	<b>32:</b> B	ilder der Ab	lageru	ingen von	links	nach rechts	s Stufe	4; Stufe5; St	ufe6;
									68
Abbildung	<b>33:</b> P	artikelbelad	ung H	olzpellets.					68
Abbildung	<b>34:</b> B	ilder der Ab	lageru	ingen von	links	nach rechts	s Stufe	1; Stufe2; St	ufe3;
									69
Abbildung	<b>35</b> : B	ilder der Ab	lageru	ingen von	links	nach rechts	s Stufe	4; Stufe5; St	ufe6;
									69
Abbildung	<b>36:</b> P	artikelbelad	ung M	iscanthus.					69
Abbildung	<b>37:</b> V	ergleich der	Partik	kelbeladun	gen				70



#### ANHANG

% Hauptprogramm zur Auswertung der Messdaten der TGA-DSC

```
% Verwendete Unterprogramme: * rohdatenplot(t,data,fn)
                               * efunc(jeweiligerZeitpunkt)
%
°
                               * singeldataplot(x,y,Plotnummer,FktName,
%
                                    XBeschriftung, YBeschriftung, Filename)
%
                               * dmfit(Zeit,Gewicht,Filename,Plotnummer)
                               * P Verlust(FID,02,CO2,VLuft,VN2,t-Vektor)
%
                               * NLK(Q_red,t)
%
°
ŝ
%
% Dateiname zuweisen:
clear all;
% SetupGraphics;
fn='Nr7.230408';
fn2='.txt';
%
```

```
% _____ 
% Eingabewerte:
```

```
tende=230; % Dauer der auszuwertenden Messzeit inkl. 'Vorlaufzeit' als
% Messpunkteanzahl [s]
m0=0.99; % Ausgangsgewicht der feuchten Brennstoffprobe [g]
mrest=0.21; % Gewicht des Pyrolysekoks [g]
Feuchte=0.0575; % Wassergehalt [%/100]
HuKoks=24543; % Heizwert des Pyrolysekoks [kJ/kg_TS]
HuHolz=17024.1; % Heizwert des Brennstoffes [kJ/kg_TS]
```

```
00 00
```

% Einlesen der Messdaten:

```
data=load(['./Data/',fn,fn2]);
data(tende+1:length(data),:)=[];
```

```
% der Messdaten:
```

```
% t=zeros(1,tende);
% h=data(1,1)*86400+data(1,4)*3600+data(1,5)*60+data(1,6);
% for i=1:tende
% t(i)=data(i,1)*86400+data(i,4)*3600+data(i,5)*60+data(i,6)-h;
% end
```



```
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);

end

#### %\_\_\_\_

```
°
% 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);
```



```
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);

end

#### %\_\_\_\_

```
°
% 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);
```



```
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
```

```
ê
%
% Berücksichtigung der Totzeiten der einzelnen Analysegeräte:
Ŷ
     02...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
°
°
%Berechung 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
```

```
E(1)=efuncNEU(1, 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
```



00 00

Berechung der Signalubertragungsfunktion EO2(t) des Sauerstoffanalysators:

```
%Mit Differentialfunktion 2ter Ordnung
par_{02}(1) = 1.0065;
par_{02}(2) = 0.044484;
par_{02}(3) = 0.022185;
par_{02}(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
```

```
00 00
```

% Berechung 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



```
% 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(LsqFFT));
   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(02neu)
      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,Delta02,'gr',tneu,LSG02,'bl');
axis([0 250 0 1.5]);
title('Gemessener und zeitlich korrigierter Verlauf von 02');
xlabel('Zeit [s]');
ylabel('Änderung der Sauerstoffkonzentration [Vol.%]');
legend gemessen
grid;
eval(['print',blanks(1),'-dmeta',blanks(1),...
'-loose',blanks(1),'./Plots/',fn,'Faltung02'])
```



°

```
%
% 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'])
```

```
olo _____
```

```
*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'])
```

00 00

% 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) = 100000000;
end
for i=10:30
```

```
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(ifft(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
Ŷ
%
% Ausgabe der Qred(t)-Funktion als Plot:
n=n+1;
figure(n);
xname='Zeit [s]';
yname='Reduzierte Warmemenge [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'])
```

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';
%
Ŷ
% 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
n=6.;
p= dmfit7923(tm,dm,fn,n);
```



```
°
%
%Berechnung des differenziellen 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<sup>-4</sup> | mablende~=0
         mabl(i) = 0;
         mablende=i;
      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));
%
Ŷ
% 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'])
```



```
Ŷ
Ŷ
% 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);
%
0
% Berechnung der theoretisch eingebrachten Energie:
X=mrest/m0;
Ezutheor=(HuHolz*(1-Feuchte)-HuKoks*X)*m0;
% Berechnung der Abweichung der Flüchtigen vom Vergleichswert:
Abweichung=(1-Qr/Ezutheor)*100
%
% Berechung 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
%__________
```



### Berechnung der Berner Impaktor Beladung:

Brennstoff	Holzpellets	Miscanthus
Datum	02.12.11	02.12.11
Start der Messung	14:02:00	10:19:00
Ende der Messung	14:04:30	10:21:30
Messzeit	02:30	02:30
Absaugparameter		
Druck		
Umgebungsdruck [Pa]	102.400	102.400
Kaminzug [Pa]	0	0
Rauchgasparameter		
BW-WG [Gew%FS]	15	15
Feuchte [H2O %]	12,3	12,3
N2[Vol% RG tr]	79	79
O2[Vol% RG tr]	6	6
Messstellendaten		
Temperatur (Entnahme °C)	190	195
Dichte [kg/m3]	0,8	0,8
Fläche [m2]	0,005	0,005
Geschw. Berechnet [m/s]	3,15	3,15
Entnahmedüse		
Temperatur [°C]	85	88
Durchmesser [mm]	15	15
Raumparameter		
Temperatur [°C]	22	22
Normierung		
Nm3 tr. RG 13% O2	0,109	0,096



Impaktordaten		
Nennvolumenstrom	27,6	27,6
Folienbezeichnung	А	В
Masse		
Leere Folie [mg]		
Stufe 1	82,522	101,169
Stufe 2	80,095	100,544
Stufe 3	81,899	99,861
Stufe 4	81,828	100,541
Stufe 5	81,859	100,336
Stufe 6	82,349	100,519
Stufe 7	82,339	101,844
Stufe 8	82,141	100,678
Stufe 9	82,924	100,043
Stufe 10	82,572	100,204
Stufe 11	82,628	100,385
Beladene Folie [mg]		
Stufe 1	82,549	101,198
Stufe 2	80,145	100,592
Stufe 3	81,955	99,905
Stufe 4	81,869	100,577
Stufe 5	81,877	100,359
Stufe 6	82,363	100,528
Stufe 7	82,345	101,851
Stufe 8	82,150	100,687
Stufe 9	82,932	100,048
Stufe 10	82,584	100,215
Stufe 11	82,643	100,400
Netto Beladung [mg]		
Stufe 1	0,027	0,029
Stufe 2	0,050	0,048
Stufe 3	0,056	0,044
Stufe 4	0,041	0,036
Stufe 5	0,018	0,023
Stufe 6	0,014	0,009
Stufe 7	0,006	0,007
Stufe 8	0,009	0,009
Stufe 9	0,008	0,005
Stufe 10	0,012	0,011
Stufe 11	0,015	0,015
Summe Netto Beladung [mg]	0,256	0,236


Beladung pro Nm3 [mg]		
Stufe 1	0,249	0,430
Stufe 2	0,461	0,520
Stufe 3	0,516	0,460
Stufe 4	0,378	0,376
Stufe 5	0,166	0,240
Stufe 6	0,138	0,094
Stufe 7	0,055	0,073
Stufe 8	0,129	0,094
Stufe 9	0,084	0,052
Stufe 10	0,118	0,114
Stufe 11	0,142	0,156
Summe pro Nm3 [mg]	2,436	2,609

