

Biogene Reststoffe zur Nutzung als holzpelletäquivalente Brennstoffe

Daniel Bernhardt, Martin Pohl, Kathrin Gebauer, Simon Unz,
Martin Müller und Michael Beckmann

1.	Einleitung.....	58
2.	Eigenschaften des nichtmodifizierten Ausgangsmaterials.....	59
3.	Experimentelle Untersuchungen zur Beeinflussung des Ausgangsmaterials.....	61
4.	Zusammenfassung	68
5.	Referenzen	69

Die energetische Biomassenutzung hat in den vergangenen Jahren stark an Bedeutung zugenommen. Besonders in Feuerungsanlagen zur dezentralen Energieversorgung werden meist holzstämmige Biomassen wie Scheitholz, Hackschnitzel und vor allem Pellets eingesetzt. Bisher werden hauptsächlich Sägespäne als Abfallprodukte der Holzverarbeitenden Industrie zur Herstellung von Holzpellets verwendet. Die Nachfrage nach Holzpellets ist aufgrund gestiegener Energiekosten und der zunehmenden energetischen Nutzung in dezentralen Kleinanlagen stark gestiegen. Setzt sich diese Entwicklung fort so ist in Zukunft mit Versorgungsengpässen zu rechnen. Um eine stabile Versorgungssicherheit zu gewährleisten kann der Einsatz alternativer biogener Brennstoffe in Betracht gezogen werden. Da sich deren Brennstoffeigenschaften gegenüber Holzpellets unterscheiden muss zunächst geprüft werden in wie weit bestehende Feuerungstechnik für den Einsatz dieser alternativen Brennstoffpellets geeignet ist. Ist beim direkten Einsatz in bestehenden Anlagen mit technischen Problemen infolge von Verschlackung, Korrosion und Emissionsverhalten zu rechnen, so kann neben der Anpassung der Feuerungstechnik auch eine Modifizierung des Brennstoffes erfolgen.

Der Schwerpunkt dieses Beitrages liegt auf der Beeinflussung der Verschlackungsneigung von alternativen Brennstoffen, die oft auf erhöhte Anteile an Natrium und Kalium zurückzuführen sind. Am Beispiel von Celluloserückständen aus der Windelproduktion werden Möglichkeiten und Methoden vorgestellt, mit denen biogene Reststoffe so modifiziert werden können, dass daraus holzpelletäquivalente Brennstoffe hergestellt werden können. Dabei werden die Auswirkungen verschiedener Modifizierungsmaßnahmen auf die Brennstoffeigenschaften mit Hilfe von Laboruntersuchungen dargestellt und diskutiert.

1. Einleitung

Zur Substitution fossiler Energieträger wurde die energetische Biomassenutzung in den vergangenen Jahren intensiviert. In dezentralen Feuerungsanlagen kleiner und mittlerer Leistung im häuslichen und gewerblichen Bereich ist eine zunehmende Akzeptanzsteigerung zu beobachten. Vor allem die Nachfrage nach Holzpellets, die bisher hauptsächlich aus Sägespanabfällen der Holzverarbeitenden Industrie produziert wurden, ist gestiegen. Die Verfügbarkeit des Rohstoffes Holzabfall stellt dabei einen limitierenden Faktor dar. Aufgrund dieser Entwicklungen rücken alternative Brennstoffe in die Betrachtung. Im Sinne einer Kaskadennutzung stellen dabei biogene landwirtschaftliche und industrielle Reststoffe, die häufig keiner weiteren stofflichen Nutzung mehr zugeführt werden können, ein Potential für die energetische Nutzung dar. Bei diesen Reststoffen handelt es sich jedoch um keine Regelbrennstoffe. So verfügen beispielsweise halmgutartige Brennstoffpellets aufgrund hoher Gehalte an Alkalien wie Kalium und Natrium über ein ungünstiges Ascheschmelzverhalten. Dies führt im Feuerungsbetrieb zur Verschlackung und damit verbundenen Betriebsstörungen. Eine Möglichkeit

Tabelle 1: Methoden der Brennstoffmodifizierung

Methode	Wirkung
mechanische Verfahren (niedrige Temperatur) Zumischung von Biomasse zum Ausgangsmaterial [Schneider; González]	Die Zumischung von günstigen Komponenten führt zu einer veränderten Asche- und Gasphasenchemie
mechanische Verfahren (niedrige Temperatur) Zumischung von Additiven zum Ausgangsmaterial [Steenari; Öhman]	
chemische Verfahren (niedrige Temperatur) Extraktion/Auslaugen des Ausgangsmaterials [Jenkins; Arvelakis]	Das Entfernen von ungünstigen Komponenten führt zu einer veränderten Asche- und Gasphasenchemie
chemische Verfahren (hohe Temperatur) Thermische Vorbehandlung des Ausgangsmaterials (z. B. Pyrolyse) [Jensen]	

Quellen:

Schneider, A.; Herrmann, A.; He, L.; Hein, D.; Krumm, W.: Biobrennstoffdesign – Erweiterung des Pelletrohstoffes durch Energiepflanzen, landwirtschaftliche Reststoffe und deren Mischungen. World Sustainable Energy Days. Wels 02.-04. März 2011 (AT)

González, J. F.; González-García, C. M.; Ramiro, A.; González, J.; Sabio, E.; Gañán, J.; Rodríguez, M. A.: Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. In: Biomass & Bioenergy (2004), Nr. 27, S. 145-154

Steenari, B.-M.; Lindqvist, O.: High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite. In: Biomass & Bioenergy (1998), Nr. 14, S. 67-76

Öhman, M.; Boström, D.; Nordin, A.: Slagging tendencies of wood pellet ash. In: Energy & Fuels, (2004), Nr. 18, 1370-1376

Jenkins, B. M.; Bakker, R. R.; Wei, J. B.: On the properties of washed straw. Biomass & Bioenergy, 10, 1996, 177-200

Arvelakis, S.; Gehrman, H.; Beckmann, M.; Koukios, E. G.: Preliminary results on the ash behavior of peach stones during fluidized bed gasification: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments. In: Biomass & Bioenergy (2005), Nr. 28, S. 331-338

Jensen, P. A.; Sander, B.; Dam-Johansen K.: Pretreatment of straw for power production by pyrolysis and char wash. In: Biomass & Bioenergy (2001), Nr. 20, S. 431-446

zur Beeinflussung von ungünstigen Brennstoffeigenschaften besteht in der Modifizierung des Ausgangsmaterials. Dazu stehen verschiedene verfahrenstechnische Grundoperationen zur Verfügung, die in mechanische, physikalische, chemische und biologische Verfahren eingeteilt werden können [1]. Die Behandlung des Ausgangsmaterials kann bei niedrigen oder hohen Temperaturen erfolgen. Möglichkeiten für entsprechende Modifizierungsmaßnahmen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Welche der in Tabelle 1 dargestellten Methoden für den jeweiligen Reststoff geeignet ist muss durch entsprechende Labor-, Technikums- und Feldversuche ermittelt werden.

Im vorliegenden Beitrag werden Laboruntersuchungen zum Vergleich verschiedener Modifizierungsmethoden am Beispiel von Celluloserückständen vorgestellt. Dabei handelt es sich um einen Produktionsreststoff der Windelherstellung. Im Rahmen des Aufarbeitungsprozesses werden Kunststofffraktionen aus dem Stoffstrom abgetrennt und für die Herstellung verschiedener Kunststoffprodukte, z.B. Paletten verwendet. Als Rückstand verbleibt Cellulosematerial aus der Saugzone welches keiner weiteren stofflichen Nutzung zugeführt werden kann. In den nachfolgenden Ausführungen werden für die Celluloserückstände die in Tabelle 1 zusammengefassten Möglichkeiten zur Brennstoffmodifizierung dargestellt und diskutiert.

2. Eigenschaften des nichtmodifizierten Ausgangsmaterials

Um die Brennstoffeigenschaften der Celluloserückstände zu ermitteln, wurde zunächst der Istzustand des Ausgangsmaterials mit Hilfe einer konventionellen Brennstoffanalyse ermittelt. Die Ergebnisse der Laboranalyse sind in Tabelle 2 im Vergleich zu Holzpellets dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die niedrige Ascheerweichungstemperatur (847 °C) und der deutlich höhere Aschegehalt (9,53 %) erheblich von den Anforderungen an Holzpellets abweichen. Beim Einsatz in einem konventionellen Holzpelletkessel würde vor allem das ungünstige Ascheschmelzverhalten wahrscheinlich zu einer starken Verschlackung des Rostes und der Wärmeübertragerflächen führen. Infolge des hohen Ascheanteiles ist weiterhin anzunehmen, dass ein erhöhter Austrag von Flugasche und Salzen aus dem Brennstoffbett zu erwarten ist. Dies kann im Betrieb zu einer verstärkten Belagsbildung an Wärmeübertragerflächen und zu einer Erhöhung des Feinstaubausstoßes führen. Als Folge der Belagsbildung wäre zum einen mit einer Verschlechterung des Wirkungsgrades des Heizkessels zu rechnen und zum anderen würde das Korrosionsrisiko der Kesselwände erhöht. Um einen störungsfreien Betrieb der Feuerungsanlage zu gewährleisten ist hauptsächlich das Ascheschmelzverhalten bzw. die Verschlackungsneigung von Bedeutung. Die nachfolgenden Ausführungen werden sich daher auf die Methoden zur Beeinflussung des Ascheschmelzverhaltens beschränken.

Tabelle 2: Vergleich Brennstoffzusammensetzung und Anforderungen an Holzpellets

Parameter	Einheit	Cellulose	Anforderungen an Holzpellets (DIN EN 14961-2)
Wassergehalt	Ma.-%, (an)	4,61	≤ 10
Aschegehalt bei 550 °C	Ma.-%, (wf)	9,53	≤ 0,7 (A1); ≤ 1,5 (A2); ≤ 3,0 (B) ¹
Stickstoffgehalt	Ma.-%, (wf)	0,01	≤ 0,3 (A1); ≤ 0,5 (A2); ≤ 1,0 (B)
Wasserstoffgehalt	Ma.-%, (wf)	5,8	keine Angaben
Kohlenstoffgehalt	Ma.-%, (wf)	44,2	keine Angaben
Schwefelgehalt	Ma.-%, (wf)	0,03	≤ 0,03 (A1)/(A2); ≤ 0,04 (B)
Chlorgehalt	Ma.-%, (wf)	0,008	≤ 0,02 (A1)/(A2); ≤ 0,04(B)
Heizwert H _u	MJ/kg, (wf)	16,8	16,5 – 19,0 (A1); 16,3 – 19,0 (A2); 16,0 – 19,0 (B)
Erweichungstemperatur	°C	847	≥ 1.200 (A1)/(A2); ≥ 1.100 (B)

an = analysenzustand wf = wasserfrei

¹ A1, A2 und B stellt eine Einteilung von Holzpellets in drei verschiedene Qualitätsstufen dar.

Das Ascheschmelzverhalten ist auf das Vorhandensein bestimmter Spurenelemente im Brennstoff zurückzuführen. Die während der Verbrennung ablaufenden chemischen Reaktionen führen zur Bildung von reinen mineralischen Verbindungen und Mischungen dieser Komponenten, die ein komplexes Phasenverhalten aufweisen können. Ausgehend von der Spurenanalyse ist daher ein direkter Rückschluss auf das Ascheschmelzverhalten und damit der Verschlackungsneigung nicht möglich. Jedoch ermöglicht die Kenntnis der Anteile verschiedener Elemente eine erste qualitative Aussage zum möglichen Verhalten. So senken beispielsweise hohe Kalium- und Natriumgehalte die Ascheschmelztemperatur. Andere Elemente wie Calcium und Magnesium verbessern dagegen das Ascheschmelzverhalten. In Tabelle 3 ist die Spurenanalyse des Brennstoffes dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Ursache für das ungünstige Ascheschmelzverhalten auf die mit 3,9 Ma.-% dominierende Komponente Natrium zurückzuführen ist.

Tabelle 3: Spurenanalyse Cellulose im Vergleich zu Holz

Element	Symbol	Einheit	Cellulose	Holz
Aluminium	Al	mg/kg (wf)	231,3	n. b.
Natrium	Na	mg/kg (wf)	38.510,0	2,2
Kalium	K	mg/kg (wf)	38,2	91,3
Calcium	Ca	mg/kg (wf)	444,1	42,9
Magnesium	Mg	mg/kg (wf)	123,5	18,1
Eisen	Fe	mg/kg (wf)	98,0	10,5
Silicium	Si	mg/kg (wf)	253,6	14,0
Phosphor	P	mg/kg (wf)	234,0	n. b.
Titan	Ti	mg/kg (wf)	67,6	n. b.

Mit einer weitergehenden XRD-Analyse der Asche konnte nachgewiesen werden, dass diese zu 91 Ma.-% aus Na₂CO₃ besteht. Der Vergleich der experimentell ermittelten Erweichungstemperatur (847 °C) und der Schmelztemperatur von Na₂CO₃ (851 °C) zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Um die Herkunft des Natriums im Brennstoff zu ermitteln, wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die REM und REM-EDX-Ergebnisse sind in Bild 1 und 2 dargestellt.

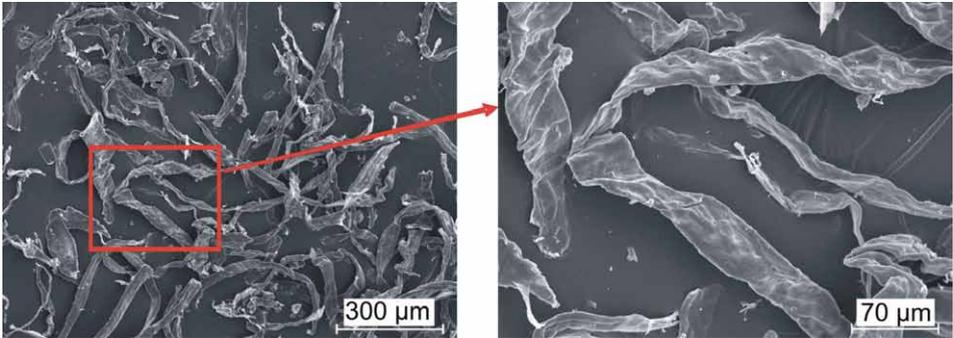


Bild 1: Übersicht- und Ausschnittsdarstellung der Cellulosefasern (REM)

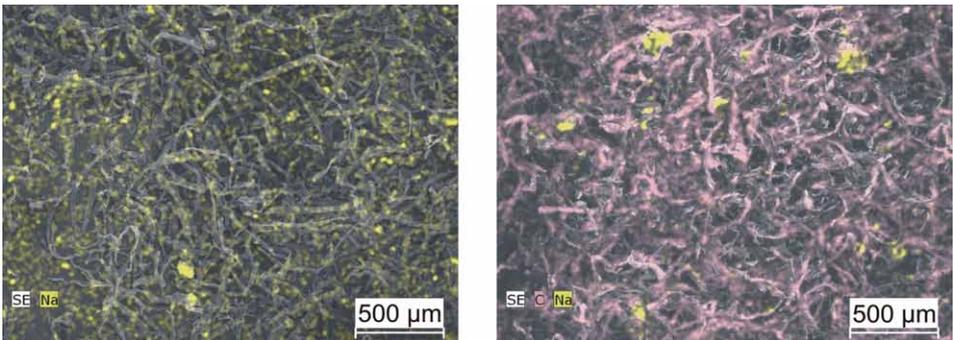


Bild 2: Übersichtsdarstellung der Cellulosefasern für die Elemente Kohlenstoff und Natrium (REM-EDX)

Wie die Bilder 1 und 2 zeigen besteht das Probenmaterial aus einer Verbundstruktur einzelner Zellstofffasern. Zum einen befindet sich Natrium flächig verteilt auf den Cellulosefasern. Die flächige Verteilung des Natriums deutet daraufhin, dass dieses über einen Zuschlagstoff während der Zellstoffproduktion auf die Fasern gelangt. Zum anderen enthält das Probenmaterial einzelne natriumhaltige Partikel, die als Superabsorberpartikel (SAP) identifiziert wurden. Sie dienen der verbesserten Flüssigkeitsaufnahme im Windelmaterial. Als wesentliche Ursache für das ungünstige Ascheschmelzverhalten kann daher das Element Natrium identifiziert werden.

3. Experimentelle Untersuchungen zur Beeinflussung des Ausgangsmaterials

Nachdem die Ursache für das ungünstige Ascheschmelzverhalten ermittelt wurde sollte im nächsten Schritt der Einfluss der in Tabelle 1 dargestellten Modifizierungsmaßnahmen auf diesen Problemparameter untersucht werden. Dazu wurden im weiteren Verlauf Laboruntersuchungen durchgeführt.

Zumischung von Biomasse zum Ausgangsmaterial

Das Hinzufügen eines Zusatzbrennstoffes soll die Aschezusammensetzung derartig beeinflussen, dass dies zur Veränderung des Ascheschmelzverhaltens führt. Dazu wurden definierte Mischungen des Cellulosematerials und aufgemahlene Holzpellets hergestellt (Anteil Holz: 19,8; 52,5; 87,5 und 97,5 Ma.-%) und im Anschluss das Ascheschmelzverhalten bestimmt. Um den Versuchsaufwand zu begrenzen wurde das genormte Verfahren zur Ermittlung des Ascheschmelzverhaltens im Schmelzmikroskop (DIN 51730) abgewandelt. Dazu wurden die gemischten Proben gemäß DIN EN 14775 verascht und zu jeweils 3 zylindrischen Probenkörpern verpresst. Diese wurden dann im Muffelofen ausgehend von Raumtemperatur in 50 K Schritten bis auf 1.100 °C erhitzt. In Bild 3 ist das Verhalten der Probenkörper auszugswise während des Versuchs dargestellt.

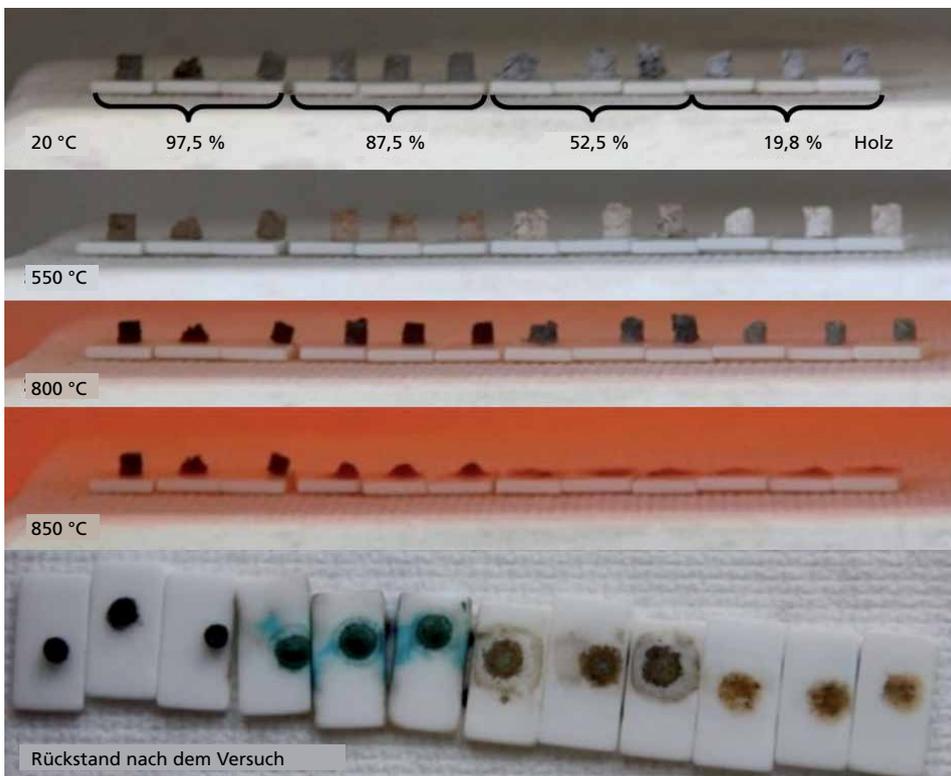


Bild 3: Verhalten der Aschepresslinge bei verschiedenen Temperaturen

Wie in Bild 3 dargestellt ist sind die Mischungen mit einem Holzanteil von 19,8 % und 52,5 % bei 850 °C vollständig aufgeschmolzen. Die Presslinge der Mischung 87,5 % Holzanteil haben den Erweichungspunkt überschritten und weisen eine Halbkugelform auf. Bei 900 °C konnte jedoch auch bei dieser Mischung ein vollständiges Fließen beobachtet werden. Bei den Aschepresslingen mit dem höchsten Holzanteil von 97,5 Ma.-% konnte ein Fließen bis zur Endtemperatur von 1.100 °C nicht festgestellt werden.

Zumischung von Additiven zum Ausgangsmaterial

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des Ascheschmelzverhaltens besteht in der Zumischung von Additiven. Dabei erfolgt eine Zugabe von Zuschlagstoffen, die Elemente enthalten, die über hohe Schmelztemperaturen verfügen. Während der Verbrennung bilden diese mit den Aschekomponenten des Brennstoffes Mischphasen, welche eine höhere Schmelztemperatur besitzen als die reine Brennstoffasche. In der Literatur wurde im Zusammenhang mit dem ungünstigen Ascheschmelzverhalten von halmgutartigen Brennstoffen, wie z.B. Stroh, der Einfluss von calcium-, aluminium- und siliciumhaltigen Additiven untersucht [3]. Daher wurden die Additive Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Calciumcarbonat (CaCO_3), Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) sowie drei kommerzielle Additive¹ (Schichtsilikat – A, festes Additiv – R218, flüssiges Additiv – R193) ausgewählt. Diese wurden jeweils in den Mischungsverhältnissen 0,5; 2; 3; 5 und 10 Ma.-% dem Brennstoff zugemischt. Anschließend wurde zur Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens die gleiche Methode wie bei der Zumischung von Biomasse angewendet (vgl. Bild 3). Als Ergebnis der Versuche wurde festgestellt, dass alle Additive, außer Kaolin und dem flüssigen Additiv, mit einem Gehalt größer als 2 Ma.-% einen positiven Einfluss auf das Ascheschmelzverhalten aufwiesen. Bei einem Massenanteil größer 3 Ma.-% konnte bis zur Endtemperatur von 1.100 °C kein Schmelzen/Fließen der Aschepresslinge beobachtet werden. Ein klares Vorzugsadditiv konnte aus diesem Übersichtsversuch jedoch nicht festgestellt werden, da alle Aschepresslinge bei den entsprechenden Temperaturen nahezu die gleichen morphologischen Eigenschaften aufwiesen. In Anlehnung zum abgewandelten Verfahren wurde anschließend das Ascheschmelzverhalten mit den kommerziellen Additiven im Schmelzmikroskop bestimmt. In Bild 4 ist der Einfluss der kommerziellen Additive auf das Ascheschmelzverhalten (Sinter-, Erweichungs-, Halbkugel- und Fließtemperatur) dargestellt.

Bild 4 zeigt, dass nur bei Zumischung des Additivs *Schichtsilikat A* eine signifikante Erhöhung der Sinter- und Erweichungstemperatur im Vergleich zur reinen Cellulose festgestellt werden konnte. Es wird weiterhin deutlich, dass die Zugabe von *Schichtsilikat A* bereits bei geringen Anteilen von 0,5 Ma.-% zu einer signifikanten Beeinflussung von Halbkugel- und Fließtemperatur führt. Durch den Zusatz des Additivs R218 ist eine Erhöhung der Halbkugel- und Fließtemperatur erst ab 1 Ma.-% feststellbar. Das flüssige Additiv R193 führte dagegen bei den Laboruntersuchungen zu keiner positiven Beeinflussung des Ascheschmelzverhaltens. Werden die beiden Additive *Schichtsilikat A* und R218 direkt miteinander verglichen so fällt auf, dass die Zugabe von mindestens 2 Ma.-% R218 zu einer stärkeren Zunahme der Halbkugel- und Fließtemperatur führt als von Additiv *Schichtsilikat A*. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt in der verschiedenen Wirkung der beiden Additive begründet. So zeigten die Untersuchungen im Schmelzmikroskop, dass die Mischungen mit dem *Schichtsilikat A* zu einer Veränderung des Schmelzverhaltens des Aschepresslings

¹ Bei den kommerziellen Additiven handelt es sich um Produkte der Firma ERC Emissions-Reduzierungs-Concepte GmbH.

im Vergleich zu den reinen Aschen von Cellulose und Additiv führten. Bei den Mischungen mit dem Additiv R218 verhielten sich die Aschepresslinge wie der Aschepressling des reinen Additivs. Das heißt, die Aschepresslinge waren formbeständig, verkleinerten sich jedoch während der Temperaturbeanspruchung. Zusätzlich wurde ein Ausfließen von Aschematerial beobachtet. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, das Additiv R218 im Gegensatz zum *Schichtsilikat A* zu keiner signifikanten Beeinflussung der Aschechemie führt. Das Hinzufügen von zusätzlichen mineralischen Komponenten hat jedoch den Nachteil, dass diese zu einer Erhöhung des Aschegehaltes führen.

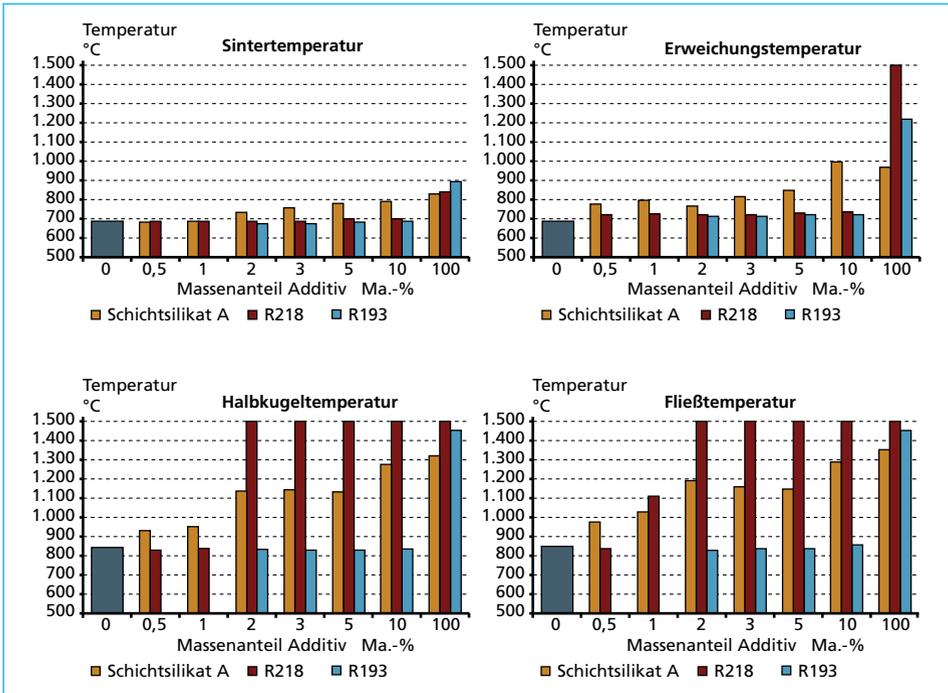


Bild 4: Einfluss der Additivbeimengung auf das Ascheschmelzverhalten

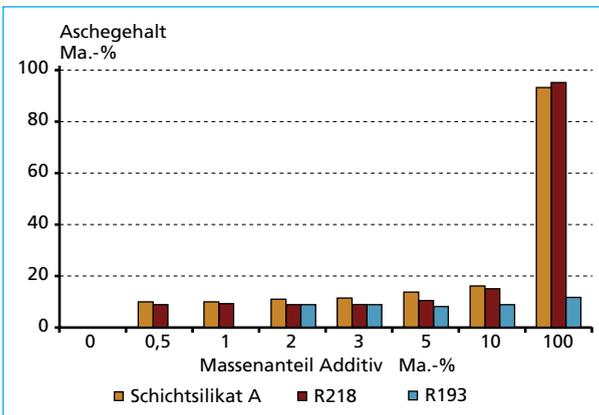


Bild 5: Einfluss der Additivbeimengung auf den Aschegehalt

In Bild 5 ist der Einfluss der Additivbeimengung auf den Aschegehalt dargestellt. Dabei kann eine signifikante Erhöhung des Aschegehaltes ab einem Massenanteil von 3 Ma.-% *Schichtsilikat A* und 5 Ma.-% R218 festgestellt werden. Bei dem flüssigen Additiv wurde dagegen keine wesentliche Beeinflussung des Aschegehaltes beobachtet.

Extraktion/Auslaugen des Ausgangsmaterials

Bei der Brennstoffextraktion wird der Brennstoff mit einem Extraktionsmittel versetzt. Durch den Kontakt mit dem Brennstoff lösen sich einzelne Komponenten im Extraktionsmittel. Im Rahmen der Laboruntersuchungen wurden Wasser und 1-molare Essigsäure als Extraktionsmittel ausgewählt. Dabei wurden der Einfluss des Extraktionsvolumens sowie der Extraktionszeit untersucht. Nach der Extraktion wurde die Suspension filtriert. Die Zusammensetzung des beladenen Extraktionsmittels wurde dann mit Hilfe der Ionenchromatografie bestimmt. Der Rückstand wurde getrocknet, verascht und auf das Ascheschmelzverhalten im Schmelzmikroskop untersucht. Die Verwendung von Wasser als Extraktionsmittel erwies sich während den Versuchen als problematisch, da der im Zellstoff enthaltene Superabsorber das Wasser absorbiert, aufquillt und damit eine Schwerkraftfiltration verhindert. Bei der Verwendung von Essigsäure wurde der Effekt des Aufquellens nicht beobachtet. In den Bildern 6 und 7 ist das Ascheschmelzverhalten nach der Extraktion mit Wasser und Essigsäure dargestellt.

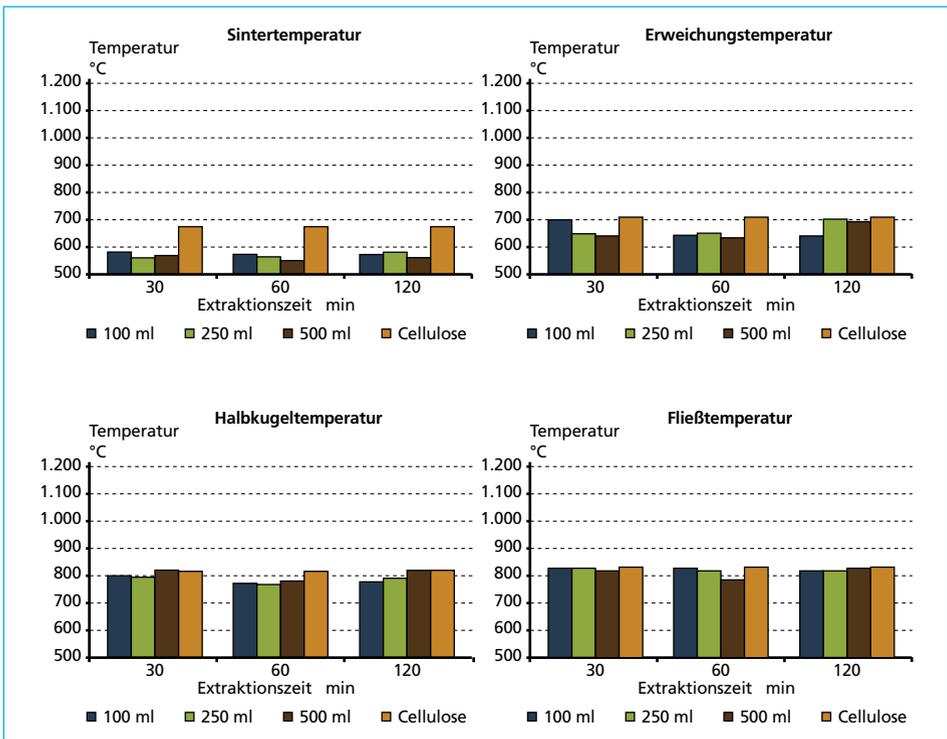


Bild 6: Einfluss des Extraktionsmittels Wasser auf das Ascheschmelzverhalten

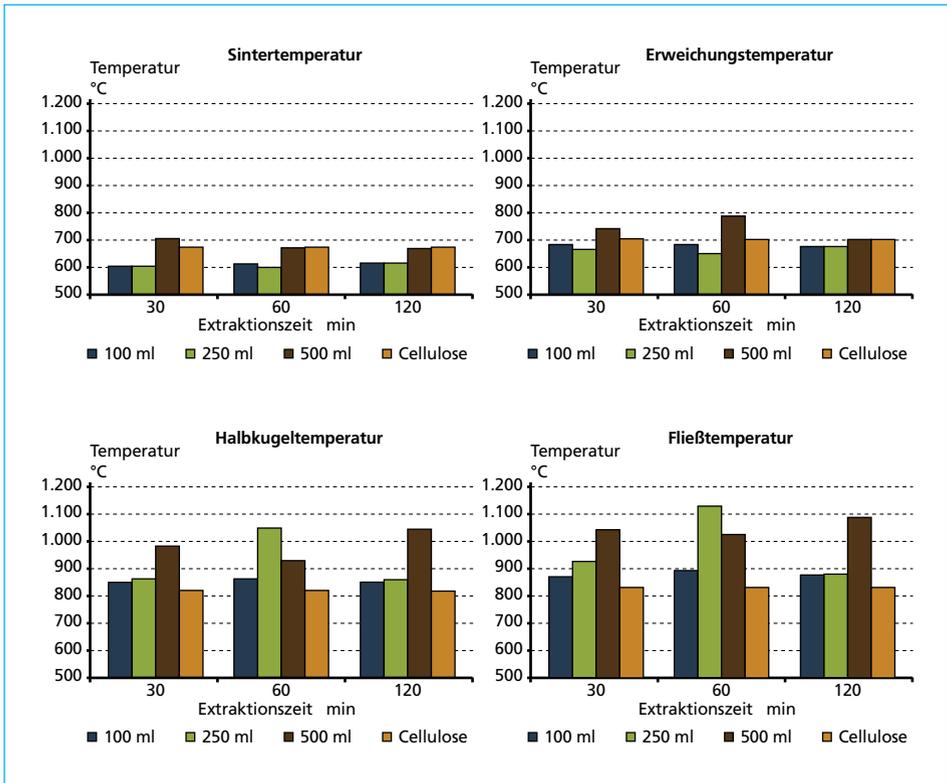


Bild 7: Einfluss des Extraktionsmittels Essigsäure auf das Ascheschmelzverhalten

Wie Bild 6 zeigt, kann keine Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens durch Extraktion mit Wasser erreicht werden. Auffällig ist dagegen, dass sowohl die Sinter- als auch die Erweichungstemperatur des Extraktionsrückstandes zum Teil geringer sind als die des reinen Zellstoffs. Einen positiven Einfluss auf das Ascheschmelzverhalten hat dagegen die Extraktion mit Essigsäure. Zwar ist keine deutliche Erhöhung von Sinter- und Erweichungstemperatur feststellbar, jedoch wird eine signifikante Erhöhung von Halbkugel- und Fließtemperatur erreicht (maximal 1.100 °C). In Bild 8 ist der Aschegehalt des mit Essigsäure behandelten Brennstoffes in Abhängigkeit von Extraktionsmittelmenge und -dauer dargestellt. Es zeigt sich, dass der Aschegehalt auf bis zu 0,4 % (bei 500 ml Essigsäure) bis 1,2 % (100 ml) reduziert werden konnte. Die Extraktionsdauer hat dagegen keinen signifikanten Einfluss auf den Aschegehalt.

Neben der Ermittlung des Ascheschmelzverhaltens und des Aschegehaltes wurde zusätzlich aus den ionenchromatografischen Ergebnissen der Natriumextraktionsgrad bestimmt. Dieser wurde beim Einsatz von Wasser zu maximal 30 % und beim Einsatz von Essigsäure zu maximal 98 % ermittelt.

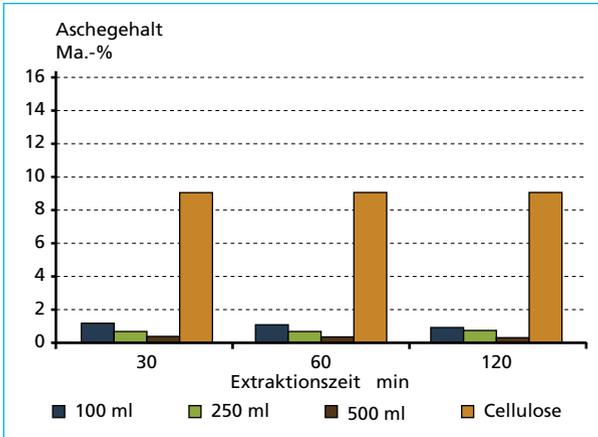


Bild 8:

Einfluss der Extraktion mit Essigsäure auf den Aschegehalt

Thermische Vorbehandlung des Ausgangsmaterials (z.B. Pyrolyse des Ausgangsmaterials)

Ziel der thermischen Vorbehandlung ist es, das im Ausgangsmaterial enthaltene Natrium freizusetzen und den verbleibenden Pyrolysekoks für die Pelletherstellung zu nutzen. Für die Durchführung der Pyrolyseversuche im Labormaßstab wurde ein modifizierter Laborofen mit Retorte verwendet (Bild 9). Dabei wurde das Ausgangsmaterial in die Retorte gefüllt und mit einer Temperaturregelung die Pyrolysetemperatur (400 °C, 600 °C) eingestellt. Die Retorte wurde während der Pyrolyse kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Nach den Versuchen wurde eine Spurenanalyse des Pyrolysekoksrückstandes durchgeführt sowie das Ascheschmelzverhalten im Schmelzmikroskop bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

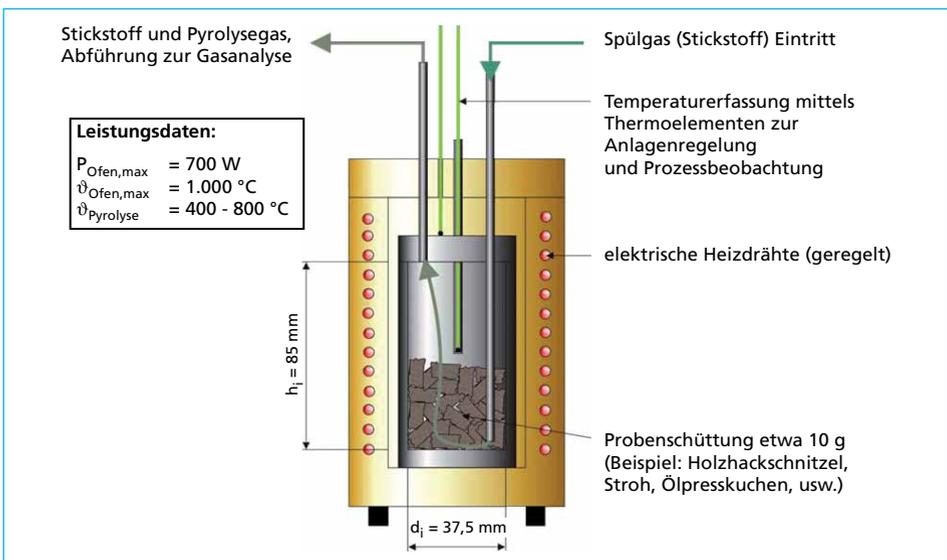


Bild 9: Aufbau und Funktion der Laborpyrolyseanlage zur Behandlung von Biomasseproben

Tabelle 4: Kurz- und Spurenanalyse des Pyrolysekokes

Element	Symbol	Einheit	400 °C	600 °C	Cellulose
Aluminium	Al	mg/kg (wf)	148,87	93,64	231,3
Natrium	Na	mg/kg (wf)	29.092,51	28.081,05	38.510,0
Kalium	K	mg/kg (wf)	26,71	12,52	38,2
Calcium	Ca	mg/kg (wf)	413,10	351,19	444,1
Magnesium	Mg	mg/kg (wf)	83,44	54,09	123,5
Eisen	Fe	mg/kg (wf)	28,62	28,61	98,0
Silicium	Si	mg/kg (wf)	191,72	59,40	253,6
Erweichungstemperatur	ϑ_{ST}	°C	833	831	847

Wie die Spurenanalyse des Cellulosekokes im Vergleich zum nicht-modifizierten Ausgangsmaterial zeigt, konnte durch die Pyrolyse eine geringfügige Reduktion der aschebildenden Bestandteile erreicht werden. Wird der Einfluss der Pyrolysetemperatur berücksichtigt, so kann erwartungsgemäß eine höhere Elementfreisetzung bei 600 °C festgestellt werden. Wird das Ascheschmelzverhalten betrachtet, so zeigt sich, dass in Folge der geringen Natriumfreisetzung keine Erhöhung der Ascheerweichungstemperatur erreicht werden kann.

4. Zusammenfassung

Um eine Nutzung biogener Reststoffe in etablierten Holzpelletzentralheizungskesseln zu ermöglichen, können Methoden zur Brennstoffmodifizierung in Betracht gezogen werden. Zur Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens von Cellulose-rückständen der Windelproduktion wurden vier Modifizierungsmaßnahmen im Labormaßstab untersucht. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Modifizierungsmaßnahmen sind für den vorliegenden Fall der Celluloserückstände in Tabelle 5 gegenübergestellt.

Tabelle 5: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der Brennstoffmodifizierungsmaßnahmen

Methode	Vorteile	Nachteile
Zumischung von Biomasse zum Ausgangsmaterial	–	<ul style="list-style-type: none"> Keine Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens
Zumischung von Additiven zum Ausgangsmaterial	<ul style="list-style-type: none"> deutliche Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens bei den Additiven $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3, Schichtsilikat A, R218 auf über 1.200 °C (ϑ_{HK}, ϑ_{FP}) 	<ul style="list-style-type: none"> Erhöhung des Aschegehaltes ab 3 Ma.-% Additiv auf über 10 Ma.-% Zusatzkosten für Additiv
Extraktion/Auslaugen des Ausgangsmaterials	<ul style="list-style-type: none"> signifikante Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens bei Extraktion mit 500 ml Essigsäure auf maximal 1.100 °C Reduzierung des Aschegehalts auf 0,4 Ma.-% 	<ul style="list-style-type: none"> vergleichsweise höhere Anlagenkosten
thermische Vorbehandlung des Ausgangsmaterials (z.B. Pyrolyse)	–	<ul style="list-style-type: none"> zusätzliche Energieaufwendung für die thermische Vorbehandlung notwendig keine Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die Zumischung von Additiven sowie die Brennstoffextraktion zu einer Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens führen. In weiteren Untersuchungen muss im Technikumsmaßstab überprüft werden, in wie weit sich die Laborergebnisse im realen Betrieb bestätigen lassen. Dazu werden in weiteren Untersuchungen Abbrandversuche mit modifizierten Zellstoffpellets in Technikumsanlagen wie Batch-Reaktor [9] und Pelletkessel durchgeführt. Dabei wird überprüft, in wie weit die durchgeführten Modifizierungsmaßnahmen das Abbrandverhalten beeinflussen.

Danksagung

Die hier vorgestellten Untersuchungen sind Teil eines von der AiF geförderten Forschungsvorhabens (KF 2006405SA9). Daher bedanken sich die Autoren bei der AiF für die finanzielle Unterstützung und dem Partner CABKA GmbH insbesondere Herrn Scholz und Frau Sauer für die gute Zusammenarbeit.

5. Referenzen

- [1] Scholz, R.; Beckmann, M.; Schulenburg, F.: Thermische Abfallbehandlung in thermischen Verfahren. Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden: Teubner, 2001
- [2] Schneider, A.; Herrmann, A.; He, L.; Hein, D.; Krumm, W.: Biobrennstoffdesign – Erweiterung des Pelletrohstoffes durch Energiepflanzen, landwirtschaftliche Reststoffe und deren Mischungen. World Sustainable Energy Days. Wels 02.-04. März 2011 (AT)
- [3] González, J. F.; González-García, C. M.; Ramiro, A.; González, J.; Sabio, E.; Gañán, J.; Rodríguez, M. A.: Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. In: Biomass & Bioenergy (2004), Nr. 27, S. 145-154
- [4] Steenari, B.-M.; Lindqvist, O.: High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite. In: Biomass & Bioenergy (1998), Nr. 14, S. 67-76
- [5] Öhman, M.; Boström, D.; Nordin, A.: Slagging tendencies of wood pellet ash. In: Energy & Fuels, (2004), Nr. 18, 1370-1376
- [6] Jenkins, B. M.; Bakker, R. R.; Wei, J. B.: On the properties of washed straw. Biomass & Bioenergy, 10, 1996, 177-200
- [7] Arvelakis, S.; Gehrman, H.; Beckmann, M.; Koukios, E. G.: Preliminary results on the ash behavior of peach stones during fluidized bed gasification: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments. In: Biomass & Bioenergy (2005), Nr. 28, S. 331-338
- [8] Jensen, P.A.; Sander, B.; Dam-Johansen K.: Pretreatment of straw for power production by pyrolysis and char wash. In: Biomass & Bioenergy (2001), Nr. 20, S. 431-446
- [9] Pohl, M.; Bernhardt, D.; Ncube, S.; Beckmann, M.; Spiegel, W.; Müller, W.: Diagnostic Methods into the Corrosion Potential of Alternative Fuels i.e. Biomass and Refuse Derived Fuels. Conference on Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment, 29.08.-03.09.2010, Saariselkä (FIN)

Korrosionsdiagnose

Sensorik: gekühlte Belagsmonitore

- Belagschemie
- Belagsgefüge
- Taupunkte
- Wärmestromdichte
- Temperatur-Varianz
- Korrosions-Mechanismen

