

**Freisetzung anorganischer Spezies
bei der thermochemischen Umwandlung
biogener Festbrennstoffe**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

DIRK PORBATZKI

aus Hannover

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser
Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Malte Förster

Tag der mündlichen Prüfung: 12. März 2008

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Kurzfassung

Die thermochemische Nutzung biogener Festbrennstoffe wird in Zukunft einen wichtigen Stellenwert bei der Energieerzeugung einnehmen. Von Holz bis zu Ernteresten aus der Getreideproduktion sollten alle Arten von Brennstoffen verwertet werden. Besonders viel versprechend erscheinen hierfür Gas und Dampfprozesse (GuD) mit vorgeschalteter Brennstoffvergasung (IGCC) mit Wirkungsgraden $> 55\%$. Das so produzierte Produktgas kann entweder verbrannt werden um Strom und Wärme zu produzieren oder zu Synthesegas weiterverarbeitet werden.

Die im Produktgas enthaltenen Alkali-, Schwefel- und Chlorverbindungen können problematisch sein. Sie tragen zur Bildung von Ablagerungen bei, deaktivieren Katalysatoren oder führen zu Hochtemperaturkorrosion von Eisenwerkstoffen und Nickelbasislegierungen. Um technische Maßnahmen zur Reduzierung der Schadstoffkonzentration im Heißgas zu entwickeln, ist ein erhöhtes Verständnis der Freisetzung von Alkalien, Schwefel und Chlor bei der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe unumgänglich.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Einfluss der Brennstoffzusammensetzung, der Temperatur und des Sauerstoff-zu-Brennstoff-Verhältnisses bei der Verbrennung und Vergasung holz- und halmgutartiger Brennstoffe untersucht. Hierzu wurden Experimente mit einem atmosphärischen Rohrofen und einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Die Experimente wurden durch thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen und ein thermochemisches Modell der ersten Verfahrensstufen des Värnamo Vergasers, einer Anlage mit Druckwirbelschicht, ergänzt.

Die Brennstoffaschen und ihre Freisetzungserzeugnisse wurden mittels XRD, DTA/TG, chemisch und der Knudsen Effusions Massenspektrometrie untersucht.

Die semiquantitative Analyse des Heißgases erfolgte mit einem Molekularstrahl-massenspektrometer, das am IEF-2 entwickelt wurde. Somit konnten wichtige Erkenntnisse zum Einfluss der Brennstoffzusammensetzung, von Aschenphasen, der Temperatur und des Sauerstoff-zu-Brennstoff-Verhältnisses auf die Freisetzung anorganischer Schadstoffe gewonnen werden.

Abstract

The thermochemical use of solid biomass for the energy production will be important in the future. If possible, all types of biomass, e.g. wood and residues of cereal production should be used. Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) seems to be a promising concept with efficiencies $> 55\%$. Hereby the product gas can not only be used for electrical power generation and heat production but also for the production of synthesis gas.

High amounts of alkali, sulphur, and chlorine compounds in the flue gas can be problematic. These pollutants can cause slagging and fouling in the boiler, catalyst deactivation or high temperature corrosion of steels and nickel-base alloys.

In order to develop technical measures to reduce the amount of alkalis, sulphur and chlorine in the flue gas, an increased understanding of the release behaviour of these pollutants during thermochemical conversion of biomass is necessary.

In the present work, the influence of fuel composition, temperature, and oxygen/fuel ratio on the release of trace elements during combustion and gasification of woody and herbaceous biomass was investigated. Therefore experiments were performed in a tube furnace and in a lab scale fluidized bed reactor. The experiments were supplemented by thermodynamic equilibrium calculations and a thermochemical model of the Värnamo gasifier.

The fuel ashes were investigated chemically, by XRD, STA, and Knudsen Effusion Mass Spectrometry (KEMS). Molecular Beam Mass Spectrometry (MBMS) was used for the semi-quantitative analysis of the hot flue gas. This work provides important insights on the influence of fuel composition, ash phases, temperature, and oxygen/fuel ratio on the release of inorganic pollutants.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Problemstellung	2
1.2	Ziel der Arbeit.....	4
2	Grundlagen	5
2.1	Vergasung	5
2.2	Vergaserbauarten	6
2.2.1	Gasreinigung.....	11
2.3	Hochtemperaturkorrosion.....	13
2.4	Katalysatordeaktivierung	15
2.5	Agglomeration und Ablagerungen	15
2.6	Biomasse und biogene Festbrennstoffe	17
2.6.1	Definition Biomasse	17
2.6.2	Definition „Biogene Festbrennstoffe“	18
2.6.3	Energiepotentiale biogener Festbrennstoffe in Deutschland	19
2.7	Anorganische Bestandteile biogener Festbrennstoffe.....	21
3	Experimentelles.....	22
3.1	Die KEMS-Methode – Funktion und experimentelle Aspekte	22
3.2	Bestimmung temperaturabhängiger Masseverluste mittels DTA/TG	23
3.3	Molekularstrahlmassenspektrometrie (MSMS).....	23
3.3.1	Freistrahlexpansion und Übergang zu freiem Molekularfluss	27
3.3.2	Massendiskriminierung und Übergang zu freiem Molekularfluss.....	30
4	Probenmaterial	31
4.1	Charakterisierung der biogenen Festbrennstoffe und ihrer Aschen	31
5	Freisetzung anorganischer Spezies aus Biomasse-aschen.....	41
5.1	KEMS und TG Messungen an oxidierten Aschen.....	41
5.1.1	Holz A-Asche aus der Verbrennung mit Luft	41
5.1.2	Holz B-Asche aus der Verbrennung mit Luft.....	43
5.1.3	Stroh 1997-Asche aus der Verbrennung mit Luft.....	45
5.1.4	Miscanthus-Asche aus der Verbrennung mit Luft	46
5.1.5	Eichenholz-Asche aus der Verbrennung mit Luft	48
5.1.6	Eichenrinde-Asche aus der Verbrennung mit Luft.....	49

5.2	TG-Messungen an reduzierten Aschen	51
5.2.1	Holz A-Asche aus H ₂ -reicher Atmosphäre.....	51
5.2.2	Holz B-Asche aus H ₂ -reicher Atmosphäre.....	52
5.2.3	Stroh 1997-Asche aus H ₂ -reicher Atmosphäre	52
5.2.4	Miscanthus-Asche aus H ₂ -reicher Atmosphäre	54
5.2.5	Eichenholz-Asche aus H ₂ -reicher Atmosphäre	54
5.2.6	Eichenrinde-Asche aus H ₂ -reicher Atmosphäre.....	54
5.3	Schlussfolgerung.....	56
6	Freisetzung anorganischer Spezies aus biogenen Festbrennstoffen.....	57
6.1	Versuchsaufbau der Freisetzungsversuche mit dem Molekularstrahl- massenspektrometer (MSMS)	57
6.1.1	Rohrofen mit diskontinuierlicher Brennstoffzufuhr.....	57
6.1.2	Wirbelschichtreaktor mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr.....	59
6.2	Diskontinuierliche Messungen bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C mit dem MSMS unter oxidierenden Bedingungen.....	61
6.2.1	Freisetzung von Alkalien- und Chlorverbindungen in oxidierender und reduzierender Atmosphäre	69
6.2.2	Freisetzung von Schwefelverbindungen in oxidierender und reduzierender Atmosphäre.....	76
6.2.3	Freisetzung von Schwermetallen.....	79
6.2.4	Freisetzung von Phosphor in oxidierender und reduzierender Atmosphäre	80
6.3	Diskussion der Rohrofenexperimente	85
6.4	Messungen mit dem Molekularstrahl-MS bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr unter Vergasungsbedingungen.....	91
6.4.1	Freisetzung von Alkalien und Chlorverbindungen unter Vergasungsbedingungen im Wirbelschichtreaktor.....	95
6.4.2	Freisetzung von H ₂ S unter Vergasungsbedingungen	99
6.4.3	Freisetzung von Phosphor unter Vergasungsbedingungen.....	101
6.4.4	Freisetzung von Schwermetallen unter Vergasungsbedingungen	102
6.5	Diskussion der Experimente mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr	104
7	Thermochemisches Modell des Värnamo Vergasers.....	108
7.1	Beschreibung des Modells	108
7.2	Ergebnisse und Diskussion des Modells	110
7.2.1	Kondensationstemperaturen.....	116

8	Zusammenfassung	118
9	Literatur	122
10	Anhang	129
10.1	Anhang 1: Beschreibung der Analysemethoden:	129
10.2	Anhang 2: Einstellungen am MSMS	130
10.3	Tabellarische MSMS Ergebnisse	131

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
BO	Bridging Oxygen - Brückenbildender Sauerstoff
CHRISGAS	Clean Hydrogen-Rich Synthesis Gas
DTA/TG	Differential Thermoanalyse / Thermogravimetrie
u	Atomare oder molekulare Masse normiert auf 1/12 ¹² C
m/z	Verhältnis von Masse (u) zu Ladung
MS/MS	Tandem-Massenspektrometer mit Stoßzelle
MSMS	Molekularstrahl-Massenspektrometer
MW _{BWL}	Energiegehalt Brennstoff Wärmeleistung
GuD	Gas- und Dampf
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
Nl	Normliter (0 °C, 1,01325 bar (abs.))
m ³ (i.N.)	Normkubikmeter (0 °C, 1,01325 bar (abs.))
KEMS	Knudsen Effusions Massenspektrometrie
IEA	International Energy Agency
REM/EDX	Rasterelektronenmikroskopie mit Energie Dispersiver Röntgen- spektroskopie
ppm _{Vol}	parts per million auf das Volumen bezogen
ppb _{Vol}	parts per billion auf das Volumen bezogen
ZCH	Zentralabteilung Chemische Analysen
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy
XRD	Röntgendiffraktometrie
Ma	Machzahl
BO	Brückenbildender Sauerstoff
NBO	Nicht Brückenbildender Sauerstoff
PJ	Peta Joule (10 ¹⁵ Joule)
ha	Hektar (10 000 m ²)
ERoEI	Energy Returned on Energy Invested

Griechische Buchstaben

λ Mittlere freie Weglänge

1 Einleitung

Unser derzeitiger Lebensstil ist mit einem hohen Energieeinsatz verbunden. Im Vergleich zum Bedarf in 2002 wird der Energieverbrauch bis zum Jahr 2030 um fast 60 % zunehmen [1]. Fossile Energieträger werden zwar den globalen Energiemix dominieren, doch die Abhängigkeit von Importen und das Bewusstsein ihrer Endlichkeit und ihrer klimabeesinflussenden Wirkung führen bereits seit Ende des letzten Jahrhunderts zu einer verstärkten Erforschung regenerativer Alternativen. Hierzu gehören Wind-, Wasser-, Solarenergie und zunehmend die Nutzung fester Biobrennstoffe wie Holz, Erntereste und einige schnell wachsende Energiepflanzen. Zudem hat sich Deutschland mit der Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls verpflichtet, den Ausstoß von Treibhausgasen in den nächsten Jahren stark zu drosseln. Im Vergleich zu 1990 soll der Ausstoß bis 2012 um 21 % gesenkt werden.

Da sich die Prozesse zur thermischen Energiegewinnung aus fester Biomasse kaum von denen aus Kohle unterscheiden, lassen sich regelintensive bedarfsasynchrone Schwankungen wie bei der Wind- und Solarenergie vermeiden. Eine nachhaltige Forst- und Landwirtschaft ermöglicht zudem eine weitgehend kohlendioxidneutrale Nutzung des Energieträgers Biomasse, da annähernd soviel CO₂ freigesetzt wird wie beim Wachstum der Pflanzen verbraucht wird. Die thermische Umwandlung von biogenen Festbrennstoffen verspricht im Vergleich zur bakteriellen einen höheren Umsetzungsgrad der enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Die biogenen Festbrennstoffe können entweder alleinig thermisch verwertet werden, oder zur Substitution fossiler Energieträger genutzt werden [2, 3].

Das Wachstum nutzbarer Pflanzen stellt durch die Photosynthese eine mittelfristige Speicherform von Sonnenenergie dar (Gl. (1.1)), auch wenn im Durchschnitt nur 0,8-2 % der Strahlungsenergie genutzt werden [4].



Genauere Zahlen für das nutzbare Potential thermisch umwandelbarer Biomasse sind kaum verfügbar. Laut Schätzungen von SCHEFFER et al. [5] könnten aber theoretisch rund 2343 PJ aus Biomasse gedeckt werden. Dies entspricht ungefähr 16 % des deutschen Primärenergiebedarfs und 24 % des Endenergiebedarfs.

1.1 Problemstellung

Gas- und Dampfturbinenprozesse (GuD) mit integrierter Vergasung (IGCC) bieten schon heute die Möglichkeit Wirkungsgrade $>50\%$ zu erreichen. Bei diesem Prozess wird das heiße Brenngas aus der Brennkammer direkt in die Gasturbine geleitet und mit dem heißen Abgas aus der Gasturbine ein nachgeschalteter Abhitzedampfprozess beheizt [6]. Mittel- bis langfristig ist durch die Realisierung überkritischer Dampfparameter und die Verbesserung des Gasturbinenwirkungsgrads mit Wirkungsgraden $>60\%$ zu rechnen [7, 8]. Kombiprozesse können in der Zukunft auch zur Gewinnung chemischer Grundstoffe zur Gewinnung synthetischer Treibstoffe oder Wasserstoff eingesetzt werden.

Genau hier setzt das CHRISGAS Projekt [9, 10] an, in dessen Rahmen diese Arbeit entstand. Innerhalb CHRISGAS (*Clean Hydrogen-Rich Synthesis Gas*) soll zunächst aufgezeigt werden, dass eine kosten- und energieeffiziente Produktion eines wasserstoffreichen Synthesegases (H_2 und CO) aus biogenen Festbrennstoffen möglich ist. Aus diesem Gas kann über verschiedene Prozesse flüssiger Treibstoff, wie Fischer-Tropsch oder Dimethylether (DME), oder reiner Wasserstoff erzeugt werden.

Das Synthesegas soll im schwedischen Värnamo Vergaser (Abb. 1.1), einer Anlage mit Druck-Wirbelschicht mit anschließender Heißgasreinigung und katalytischer Reformierung, hergestellt werden. Aus Effizienzgründen werden Vergasungstemperaturen zwischen 850 °C und 950 °C bei 14 bar angestrebt. Das aus dem Vergaser kommende Gas soll zwischen Vergaser und dem folgenden Dampfreformer nicht mehr abgekühlt werden (Abb. 1.2), da die Gastemperatur hier auf bis zu 1300 °C erhöht wird. Eine Abkühlung des Gases würde somit einen Energieverlust darstellen, der den Gesamtwirkungsgrad der Anlage senkt.

Biomassen enthalten teilweise große Mengen Alkalien, Chlor und Schwefel, die bei der thermochemischen Umwandlung freigesetzt werden und korrosiv auf Anlagenkomponenten, vergiftend auf Katalysatoren oder in Aschen Schmelzpunkt erniedrigend wirken können. Auch die Freisetzung von Schwermetallen, die als Katalysatorgifte wirken und gesundheitsschädlich sind, ist in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Biomasse möglich. Über die Art und Menge der freigesetzten Schadstoffe und deren Verhalten gab es für diesen konkreten Prozess noch keine Untersuchungen. Kenntnis über Art und Menge der Schadstoffe ist aber eine wichtige Grundvoraussetzung für die Prozessgestaltung und einen zuverlässigen Betrieb.

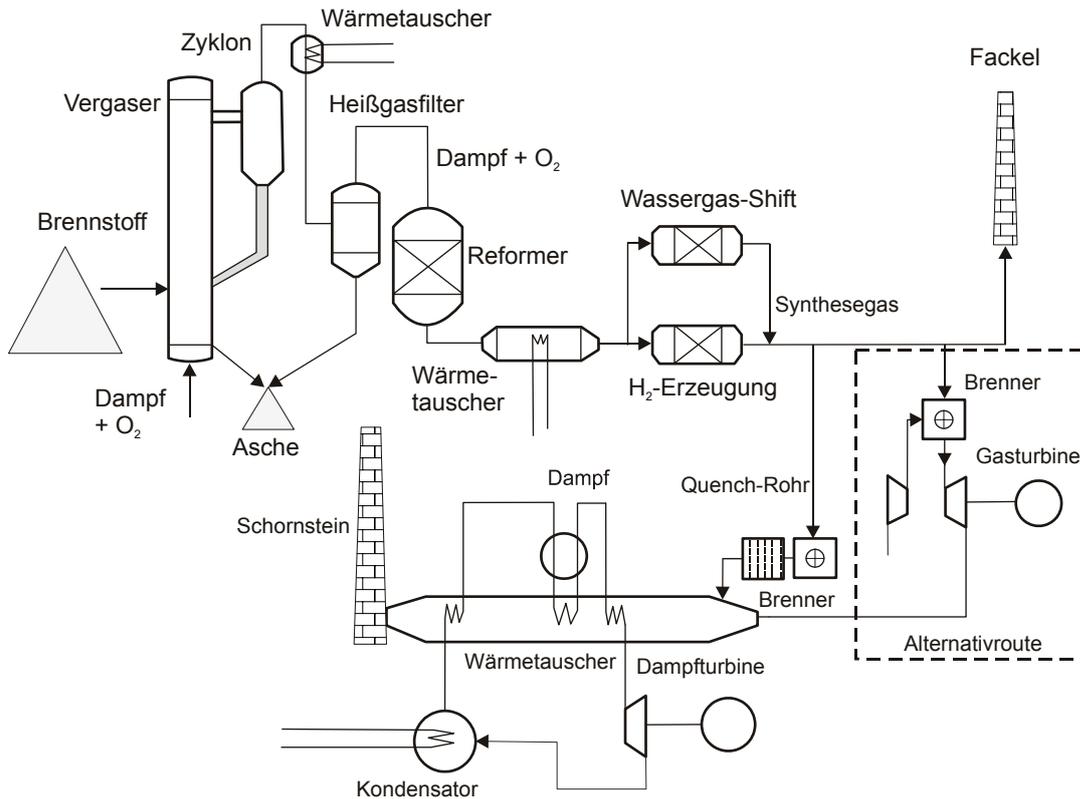


Abb. 1.1: Prozessdiagramm des Värnamo Vergasers.

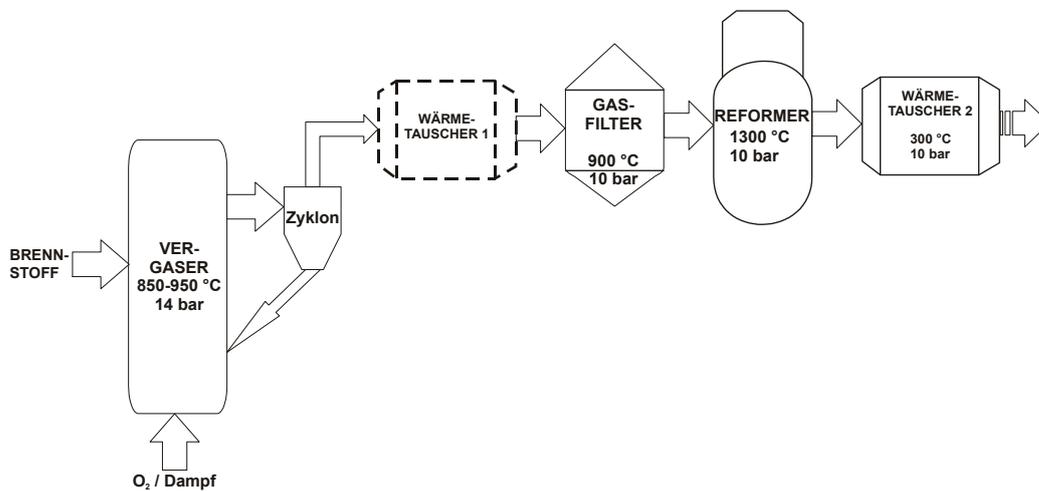


Abb. 1.2: Skizze der ersten Anlagenteile des Värnamo Vergasers. Der gestrichelte Wärmetauscher zwischen Zyklon und Heißgasfilter soll entfallen. Eine mehr oder minder starke Abkühlung des Produktgases vor dem Filter stellt den derzeitigen Stand der Technik dar.

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung der Freisetzungsmechanismen von Alkalien, Schwefel, Chlor, Schwermetallen und anderen Schadstoffen in unterschiedlichen Stadien von thermochemischen Umwandlungsprozessen biogener Festbrennstoffe. Das Hauptaugenmerk liegt bei der Vergasung.

Es sollen sechs verschiedene holz- und halmgutartige Biomassen verwendet werden, die in ihrer Zusammensetzung die unterschiedlich problematischen biogenen Festbrennstoffe weitgehend abdecken.

Es solle ein grundlegendes Verständnis des Einflusses der chemischen und mineralogischen Biomasse- und Aschezusammensetzung, der Rauchgaszusammensetzung und der Umwandlungsbedingungen bei der thermochemischen Umwandlung erarbeitet werden. Zudem sollen chemische Reaktionen im Rauchgas identifiziert werden.

Die Analyse der freigesetzten heißen Gase soll mit dem Hochdruck- oder Molekularstrahlmassenspektrometer (MSMS) erfolgen. In einem ersten Schritt wird das Rauchgas bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C in einem Rohrofen untersucht. Durch Variation des Sauerstoffgehalts wird die Art und Menge der freigesetzten Schadstoffe über den gesamten Bereich des Umwandlungsprozesses spezifiziert. Für die Untersuchung eines Rauchgases aus der Vergasung mit organischen Verbindungen wird eine Lösung erarbeitet, die es erlaubt anorganische Spezies im Spektrum zu differenzieren.

In einem weiteren Schritt werden in einem keramischen Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab, gasförmige Schadstoffe bei definierten Sauerstoff / Brennstoffverhältnissen untersucht. Die Temperaturen betragen wieder 800 °C, 900 °C und 1000 °C.

Die Ergebnisse sollen sich auf den Värnamo Vergaser, wie er nach dem Umbau im Rahmen des CHRISGAS Projekts voraussichtlich in Betrieb gehen wird (Abb. 1.2), übertragen lassen. Aus diesem Grund wird der Vergasungsprozess mit Hilfe eines thermochemischen Modells, bis zur ersten Abkühlung des Produktgases auf 300 °C, simuliert. Das Modell soll in Korrelation mit den Messungen Aufschluss über voraussichtliche Schadstoffkonzentrationen im Gas und mögliche Kondensate geben.

2 Grundlagen

2.1 Vergasung

Als Vergasung wird die Umwandlung eines Brennstoffs bzw. Vergasungsstoffs mit einem Vergasungsmittel (z.B. Luft, Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxid) zur Herstellung von brennbaren Gasen (Vergasungsgas bzw. Produktgas) durch partielle Oxidation (Sauerstoff zu Brennstoffverhältnis <1) bezeichnet. Bei diesem Vorgang wird dem Prozess unter dem Einfluss von Wärme freier oder gebundener Sauerstoff durch das Vergasungsmittel zugeführt, wodurch der Festbrennstoff in gasförmige Verbindungen aufgespalten und der zurückbleibende Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid teilverbrannt wird. Der notwendige Sauerstoff wird entweder über Luft, reinen Sauerstoff oder/und Wasserdampf zur Verfügung gestellt. In Abhängigkeit von Vergasungsstoff, Vergasungsmittel und Reaktionsbedingungen setzt sich das Produktgas aus CO , H_2 , CO_2 , CH_4 und H_2O zusammen. Wird Luft als Vergasungsmedium genutzt, enthält das Produktgas große Mengen N_2 .

Wie bereits oben erwähnt, ist die Zufuhr von Wärme für die Vergasung notwendig. Prinzipiell ist dies entweder durch eine Teilverbrennung des Vergasungsstoffs möglich (autotherme Vergasung) oder über indirekte Wärmezufuhr (allotherme Vergasung).

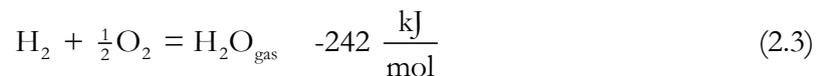
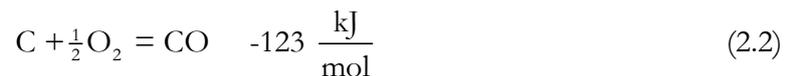
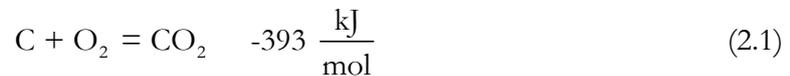
Die wesentlichen Vorgänge der Vergasung lassen sich in vier Teilschritte aufteilen [11]:

1. Trocknung
2. Pyrolyse
3. Oxidation
4. Reduktion

Biogene Festbrennstoffe, wie beispielsweise Holzhackschnitzel, können im frisch eingeschlagenen Zustand bis zu 50 Massen-% Wasser enthalten. Selbst eine Vortrocknung reduziert den Wassergehalt nur unter großem Aufwand auf <10 Massen-%. Wird der Vergasungsstoff nun in den Reaktor eingebracht, besteht der erste Schritt immer aus der Trocknung. Da diese bei Temperaturen unter 200 °C abgeschlossen wird, finden noch keine chemischen Reaktionen statt.

Bei Temperaturen von $200\text{-}500\text{ °C}$ findet die Pyrolyse statt. Volatile (flüchtige) Bestandteile des Vergasungsstoffs werden freigesetzt. Dies sind in erster Linie hochmolekulare Polymere wie Cellulose, Hemicellulose und Lignin, aber auch anorganische Spezies, wie Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefelwasserstoff (H_2S). Die organischen Verbindungen zersetzen sich in diesem ersten Schritt unter Luftabschluss und Wärmezufuhr in kürzere Moleküle verschiedener Zusammensetzung und Größe, darunter auch Teere.

Die Oxidationsreaktionen mit dem Vergasungsmittel liefern bei der autothermen Vergasung die nötige Prozesswärme. Somit kann die Temperatur innerhalb des Reaktors mit Hilfe des Sauerstoffstroms gesteuert werden. Die folgenden Reaktionen liefern hauptsächlich die nötige Prozesswärme:



2.2 Vergaserbauarten

Das Ziel der Vergasung ist den Vergasungsstoff möglichst effizient in ein Produktgas umzuwandeln. Das Produktgas sollte möglichst ohne den weiteren Prozess störende Verunreinigungen, wie Staub, Teer und anorganische Verbindungen sein. Obwohl es eine Vielzahl verschiedener Vergasungsreaktoren gibt, beschränken sich diese prinzipiell auf drei Verfahren: Festbett-, Bewegtbett- und mehrstufige Verfahren. Diese lassen sich anhand der Fließrichtung eingebrachter Stoffströme weiter unterteilen [11] (vgl. Tabelle 2.1). Die Reaktoren selbst bestehen meist aus einem Stahlbehälter mit entsprechenden Ausmauerungen oder anderen Schutzschichten, die den eigentlichen Behälter vor Korrosion und den hohen Temperaturen schützen.

Tabelle 2.1: Vergasungsverfahren

Festbettverfahren	Bewegtbettverfahren	Mehrstufige Verfahren
Gleichstromverfahren	Stationäre Wirbelschicht	Kombination aus Festbett- und/oder
Gegenstromverfahren	Zirkulierende Wirbelschicht	
Weitere Festbettverfahren	Flugstromverfahren	Bewegtbettverfahren

Die Entscheidung für oder wider ein bestimmtes Verfahren beruht meist auf Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen, die mit der Anlagengröße und dem Leistungsbereich zusammenhängen. Im unteren Leistungsbereich bis ca. $5 \text{ MW}_{\text{BWL}}$ werden vorzugsweise luftgetriebene Festbettverfahren eingesetzt, da die Investitions- und Betriebskosten sehr gering sind. Mit zunehmender Anlagengröße wird eine homogene Sauerstoffverteilung innerhalb des Reaktors schwierig, wodurch Bewegtbettverfahren zu favorisieren sind.

Bei ausschließlicher Nutzung biogener Festbrennstoffe wird die maximale Vergasergröße mit ca. $50 \text{ MW}_{\text{BWL}}$ angegeben, da sonst die Transportwege für die Biomasse zu lang werden und die Anlage weder wirtschaftlich noch umweltfreundlich betrieben werden kann.

Obwohl sich die Vergasungsverfahren prinzipiell in die oben genannten vier Teilschritte unterteilen lassen, liefern sie sehr unterschiedliche Produktgasqualitäten. Vor allem Teergehalt und Partikelfracht unterscheiden sich signifikant.

Bei den *Festbettverfahren* stellt der Gegenstromvergaser (Abb. 2.1) die geringsten Ansprüche an Qualität, Stückigkeit und Wassergehalt des Brennstoffs (bis 50 Massen-% möglich). Zudem ist die Sauerstoffverteilung innerhalb des Reaktors auch bei größeren Anlagen relativ homogen. Zu massiven Problemen kann es jedoch durch den hohen Gehalt an Teeren ($10\,000 - 100\,000 \text{ mg/m}^3$ (i.N.)) und Partikeln im Gas kommen. Verursacht wird dieses Problem dadurch, dass die Pyrolysegase, die bereits einen Großteil der Teere enthalten, nicht weiter erhitzt oder teiloxydiert werden. Ein Großteil des enthaltenen Staubs entsteht bei der Brennstofftrocknung im oberen Teil des Reaktors.

Um die Teer- und Staubproblematik zu verringern, werden daher vorwiegend Gleichstromvergaser (Abb. 2.2) eingesetzt, da sie nur 0,1–2 % der Teermenge von Gegenstromvergasern produzieren. Da hier die Pyrolysegase die Oxidationszone durchströmen, wird ein Großteil der Teere thermisch oder durch Oxidation zerstört. Die Staubemissionen sind ebenfalls bedeutend geringer, weil der gesamte Brennstoff die heiße Oxidationszone passieren muss, bevor Partikel im Gasstrom mitgerissen werden können. Diese Vorteile überwiegen die geringere Toleranz an die Brennstoffqualität, den maximalen Wassergehalt von maximal 20 Massen-% und den geringeren Kaltgaswirkungsgrad (vgl. Gl. (2.4)), bedingt durch die hohe Gasaustrittstemperatur von $500\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\eta_{\text{Kaltgas}} = \frac{E_{\text{Brennstoff}}}{E_{\text{Produktgas}}} \quad (2.4)$$

Kaltgaswirkungsgrad η_{Kaltgas} ; Temperaturbereinigter Kaltgaswirkungsgrad mit $E_{\text{Brennstoff}} =$ Energiegehalt des Brennstoffs und $E_{\text{Produktgas}} =$ Energiegehalt des Produktgases.

Im Leistungsbereich über $5 \text{ MW}_{\text{BWL}}$ werden *Bewegtbettverfahren* bevorzugt, da sie bedeutend besser skalierbar sind und auch im Leistungsbereich über $100 \text{ MW}_{\text{BWL}}$ eine gleichmäßige Sauerstoffverteilung gewährleistet ist.

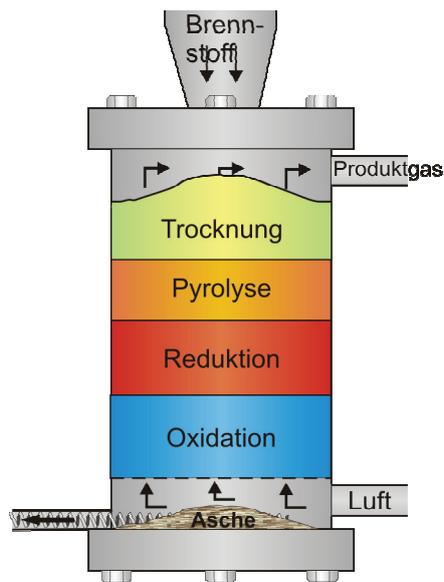


Abb. 2.1: Gegenstromvergasungsreaktor

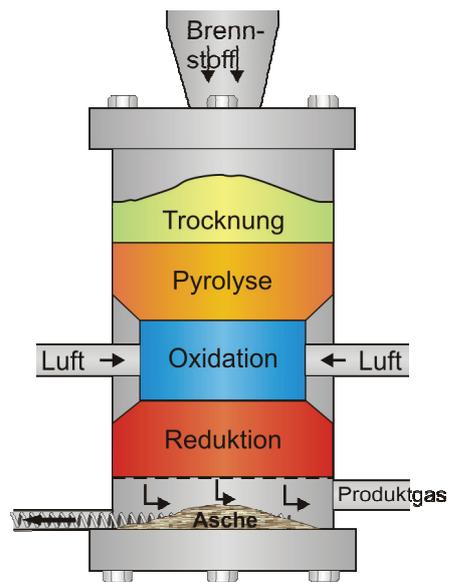


Abb. 2.2: Gleichstromvergasungsreaktor

Die Wirbelschichttechnik wurde zur Vergasung von Kohle bereits 1926 von Winkler entwickelt und wird bis heute vor allem zur thermischen Konversion von Kohle genutzt. Betriebsprobleme der Festbettreaktoren führten schließlich zur Anwendung bei biogenen Festbrennstoffen. Bei den *Wirbelschichtreaktoren* lassen sich zwei Bauarten unterscheiden, welche mit stationärer Wirbelschicht (Abb. 2.3) und welche mit zirkulierender Wirbelschicht (Abb. 2.4). In beiden Reaktoren wird meist ein mineralisches Wirbelbettmaterial der Sandfraktion durch das Fluidisierungsmedium durchdrungen und mit dem Vergasungsstoff vermischt. Durch den hohen Anteil des Bettmaterials im Vergleich zum Vergasungsstoff (ca. 90 %) wird eine homogene Temperatur und Sauerstoffverteilung erreicht. Dies ist jedoch gleichzeitig ein Nachteil, weil der Brennstoff keine heiße Oxidationszone durchströmt und somit weniger Teere zerstört werden. Im direkten Vergleich zum Gegenstrom-Festbettvergaser, bei dem Teergehalte bis zu $100\,000 \text{ mg/m}^3$ (i.N.) möglich sind, ist der Teergehalt bei den Wirbelschichtverfahren trotzdem bedeutend niedriger. Bei der stationären

Wirbelschicht liegt der Teergehalt zwischen 2000-50 000 mg/m³ (i.N.) und bei der zirkulierenden zwischen 1000-20 000 mg/m³ (i.N.).

Im schwedischen Värnamo Vergaser konnte das Produktgas problemlos oberhalb des Taupunkts der Teere in einer Gasturbine verbrannt werden [12].

Neben dem klassischen Fluidisierungsmedium Luft können bei den Wirbelschichtvergäsern auch Sauerstoff und Wasserdampf eingesetzt werden. Der Sauerstoffgehalt steuert die Temperatur (meist 700-900 °C) und Wasserdampf erhöht den H₂-Gehalt des Produktgases.

Bis auf wenige Ausnahmen wurden bisher möglichst inerte Bettmaterialien verwendet, um Reaktionen zwischen Asche, Produktgas und Bettmaterial zu vermeiden. Aufgrund der Partikelkollisionen untereinander und mit der Reaktorwand, muss das Bettmaterial zudem eine gewisse mechanische Festigkeit aufweisen. Die kostengünstigste Alternative ist Quarzsand (SiO₂). Teilweise werden auch katalytische Materialien wie Olivinsand ((Mg,Fe)₂SiO₄) zur Teerspaltung eingesetzt und insbesondere durch die problematische Nutzung halmgutartiger Pflanzen Additive wie Dolomit (CaMg(CO₃)₂).

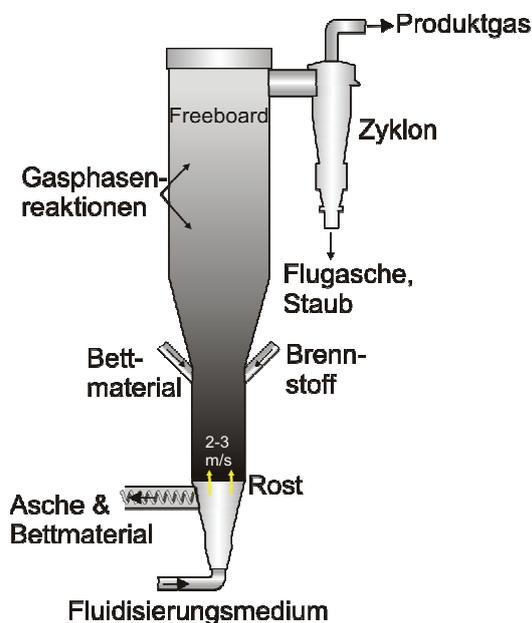


Abb. 2.3: Stationäre Wirbelschicht („bubbling bed“).

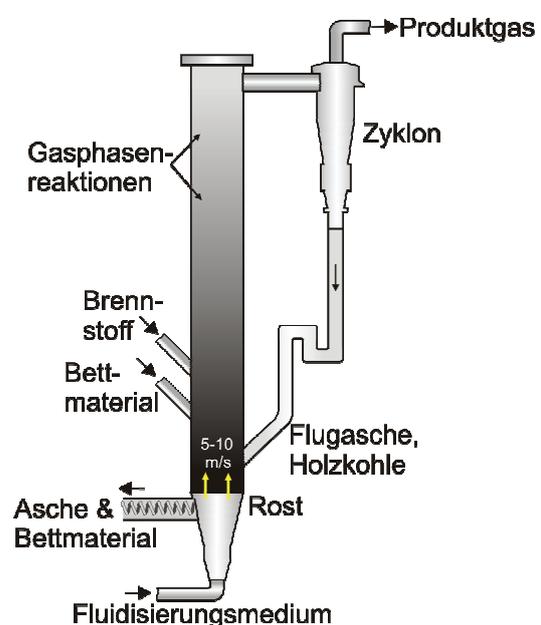


Abb. 2.4: Zirkulierende Wirbelschicht („fluidized bed“).

Bedingt durch die hohen Gasgeschwindigkeiten im Reaktor enthalten die Produktgase relativ viele Partikel, bestehend aus Asche, unverbranntem Brennstoff und Bettmaterial. Absolut betrachtet unterscheiden sich hier die beiden Reaktortypen aber sehr stark. Durch die geringen Gasgeschwindigkeiten bei der stationären Wirbelschicht (2-3 m/s) genügt es hier Flugasche und Staub mit Hilfe eines Zyklons aus dem Gas zu entfernen. Bei der zirkulierenden Wirbelschicht, mit Gasgeschwindigkeiten von 5-10 m/s, werden – wie der Name schon sagt – die größeren Partikel über einen Zyklon und einen Siphon in das Bett rezykliert. Hierdurch wird die Holzkohlekonversion und somit der Anlagenwirkungsgrad verbessert. Da durch den Einsatz eines oder mehrerer Zyclone nur 90-98 % der Feststoffe entfernt werden können, ist eine weitere Gasreinigung nötig. Insbesondere sehr feine Stäube (Partikeldurchmesser $<5 \mu\text{m}$), die bei der Nutzung halmgutartiger Biomasse verstärkt entstehen, werden durch Zyclone nur unzureichend entfernt.

Ein weiterer Vorteil der Wirbelschichtreaktoren ist die Möglichkeit zur Druckvergasung (10-25 bar), um das Gas in nachgeschalteten Gasturbinen zur Stromerzeugung zu verfeuern und die Abwärme zum Betrieb von Dampfturbinen zu nutzen (GuD - Gas und Dampf Prozess) [6, 11, 13]

Die dritte Variante der Bewegtbettverfahren sind die *Flugstromreaktoren*. Sie sind vor allem in der Kohleindustrie weit verbreitet, z.B. Texaco- oder Shellvergaser. Der erste Flugstromvergaser wurde bereits in den 1940er Jahren von KOPPERS-TOTZEK [14] entwickelt. Von allen Vergasern haben sie mit bis zu $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ die höchste Betriebstemperatur, können aber nur mit gas-, staubförmigen oder flüssigen („slurry“) Medien betrieben werden. Die Partikelgröße liegt in der Regel bei flüssigen Medien $<90 \mu\text{m}$ und bei staubförmigen Brennstoffen um 0,1 mm. Hierdurch kann eine relativ aufwändige Brennstoffaufbereitung erforderlich werden. Das Verfahren bietet jedoch auch einige gravierende Vorteile. So werden aufgrund der hohen Temperaturen fast keine Teere oder andere organische Schadstoffe gebildet. Silikatische Verbindungen, die sonst beispielsweise auf Wärmetauschern Probleme bereiten oder zu Bettagglomeration führen, sind aufgrund der hohen Temperaturen verflüssigt und können als verglaste Schlacke aus dem Prozess entfernt werden. Aus der Kohlevergasung und Müllverbrennung ist auch bekannt, dass die Schlacken Schwermetalle aus der Gasphase einbinden [15-17], wodurch auch hier Probleme vermieden werden. Die meisten Flugstromvergaser werden außerdem bei Drücken $\geq 50 \text{ bar}$ betrieben, was bei einer nachgeschalteten Verstromung mittels Turbinen vorteilhaft ist. Bis heute gibt es jedoch keinen Flugstromvergaser, der ausschließlich mit Biomasse betrieben wird.

Als letzte Möglichkeit bleibt die beschriebenen Verfahren zu kombinieren, indem die Vergasungszonen räumlich voneinander getrennt werden. Ein in Deutschland sehr bekanntes Beispiel ist der Vergaser der Firma CHOREN [18], bei dem die Biomasse zunächst in einem Drehrohrreaktor bei relativ niedrigen Temperaturen pyrolysiert wird. Das so entstandene heizwertreiche Gas wird mit dem gleichfalls entstandenen Koks abgezogen und in einem nachgeschalteten Flugstromreaktor teiloxydiert, wobei das eigentliche Produktgas entsteht.

Durch die oben genannten Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Vergaser, dominieren in Europa mit etwa 48 % Anteil die Festbettverfahren. Das Gegenstromverfahren wird nur in einer einzigen Anlage genutzt. An zweiter Stelle folgen die Wirbelschichtverfahren mit 34 % und die mehrstufigen Verfahren mit 13 %.

2.2.1 Gasreinigung

Die Gasreinigung stellt das Bindeglied zwischen Gaserzeugung und Gasnutzung dar. Aufwand und Kosten der Gasreinigung hängen stark vom eingesetzten Brennstoff, dem Vergasungsverfahren, Prozessparametern und - insbesondere bei der Herstellung von Synthesegas (H_2+CO) - von der nachgeschalteten Gasnutzung ab.

Diese Arbeit beschäftigt sich zwar primär mit kondensierbaren anorganischen Gasspezies, trotzdem soll knapp dargestellt werden, was aus dem Produktgas entfernt werden muss und welche Möglichkeiten es hierzu gibt.

Für die Ascheabscheidung oder allgemein für die Abscheidung von Partikeln wird eine Vielzahl von Verfahren angeboten. Einige der wichtigsten Technologien sind:

- Zyklonfilter
- Barrierefilter (Gewebefilter, Filterkerzen, Schüttbettfilter)
- Elektrostatische Filter
- Nasse Rauchgasreinigung / Nasswäsche (auch für gasförmige Schadstoffe)

Im einfachsten Fall entfernt ein Zyklon bis zu 98 % der Feststoffe größer 5 μm . Dies kann auch bei sehr hohen Temperaturen erfolgen.

Bessere Reinheiten können mit einigen Barrierefiltern erreicht werden, mit denen die Filtrierung bis in den Submikrobereich (<1 μm Partikeldurchmesser) gelingt. Hiermit werden die Reinheitsanforderungen an ein Synthesegas erfüllt.

Gewebefilter können aus Glasfasern, Polymeren oder Naturfasern bestehen. Dadurch liegen die maximalen Betriebstemperaturen bei 350 °C [14], was eine Abkühlung des Produktgases notwendig macht.

Festbett- oder Schüttbettfilter können aus keramischen Kugeln, Sand oder Sägespänen bestehen. Da es jedoch häufig zur Akkumulation von Partikeln und Teeren kommt, eignen sie sich kaum für industrielle Systeme.

Bei den Filterkerzen unterscheidet man zwischen metallischen und keramischen Filtern, wobei beide Filterarten unterschiedliche Ausführungsformen haben können. Die kornkeramischen und aus Metallpulver gesinterten Filter haben gute mechanische Eigenschaften. Dies geht jedoch zu Lasten der Porosität (40-50 %), die bei den aus Fasern hergestellten Filtern weit größer ist (80-95 %). Dadurch ist der Druckabfall bei der Filtrierung geringer. Durch Beschichtung der Filteroberfläche ist es auch möglich, dass die Filter katalytische Eigenschaften zur Teerspaltung besitzen oder zur Filtrierung klebriger Feststoffe eingesetzt werden können. Filterkerzen sind in Vergasungsprozessen weit verbreitet.

Eine weitere Möglichkeit zur Partikelentfernung sind elektrostatische Filter. In diesen erfolgt eine Aufladung der Staubpartikel im elektrischen Feld. Anschließend werden die geladenen Partikeln zur Niederschlagselektrode transportiert, wo sie anhaften und regelmäßig als Staubschicht abgereinigt werden. Bei der thermochemischen Umwandlung von Biomassen mit niedrignschmelzenden Aschen kann es jedoch relativ schnell durch Belagbildung an den Elektroden zu Betriebsstörungen kommen.

Die nasse Rauchgasreinigung stellt die effektivste Form der Gasreinigung dar. Die im Vergleich zur Produktgastemperatur niedrigen Temperaturen des Waschmediums verringern jedoch oftmals den Gesamtwirkungsgrad der Anlage. Als Negativbeispiel lässt sich die sehr effektive RECTISOL Wäsche nennen, die das Produktgas bis ca. -45 °C abkühlt [19, 20].

Die Entsorgung der gebrauchten Waschlösungen kann ebenfalls problematisch sein, wenn toxikologisch bedenkliche Substanzen enthalten sind. Bei regenerativen Waschlösungen muss der notwendige Energieaufwand zur Regeneration mit berücksichtigt werden.

Zur Teerabscheidung werden nur sehr wenige Verfahren angeboten. Normalerweise werden Teere durch partielle Oxidation (vgl. Gl.(2.5)) oder autotherme Reformierung gespalten. Teilweise ist auch eine direkte Verbrennung in der Gasturbine denkbar.



Andere Schadstoffe, wie Alkalien, Chlor, Schwefel, Schwermetalle und ihre Verbindungen, werden bisher fast ausschließlich mit konventionellen Methoden durch Wäscher und Kondensation entfernt.

Die einfachste Möglichkeit Alkalien aus dem Produktgas zu entfernen, ist die Abkühlung des Gases auf Temperaturen ≤ 600 °C. In diesem Bereich wird der Taupunkt der Alkalisalze unterschritten, wodurch es zu Kondensation und Partikelbildung kommt. Die Partikel lassen sich dann mit den genannten Verfahren aus dem Gas entfernen.

Innovative Verfahren, die eine Heißgasreinigung oberhalb 800 °C ermöglichen, stecken noch in der Entwicklung [11].

Entscheidend für die Wahl der Gasreinigungstechnologie ist der Aschegehalt des Brennstoffs [21].

2.3 Hochtemperaturkorrosion

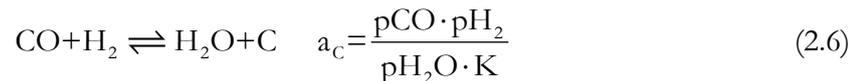
Bei der Korrosion kommt es an der Grenzfläche von Werkstoff und Umgebung zu Reaktionen, welche die Werkstoffeigenschaften verändern. Hierbei kann es sich um einen chemischen, elektrochemischen oder auch metallphysikalischen Vorgang handeln.

Neben dem eigentlichen Werkstoff wird das Korrosionsrisiko durch die Rohrwandoberflächentemperatur, den Sauerstoffpartialdruck und die molaren Verhältnisse der Elemente Cl, K, S und Na im Brennstoff bestimmt.

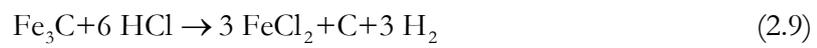
Bei Vergasungsprozessen kommt es weniger zur Korrosion durch Oxidation als durch Sulfidierung, Aufkohlung und/oder Chlorierung. Insbesondere bei bereits aufgekohlten Werkstoffen kann es zu „metal dusting“ kommen, dem Zerfall des Werkstoffs in einen Staub aus Metall und Graphit.

Typisch für die Sulfidierung, die zwischen 300 °C und 700 °C stattfindet, ist eine sehr hohe Wachstumsgeschwindigkeit der Zunderschicht aufgrund weit höherer Diffusionskoeffizienten als in Oxidschichten. Die Sulfidierung kann in Nickel und Eisenwerkstoffen stattfinden [22], wobei Eisen zu FeS und Cr zu Cr₂S₃ reagieren können. Nach Zerstörung der schützenden Oxidschicht wird der Vorgang noch weiter beschleunigt.

Bei der Aufkohlung handelt es sich um Korrosion durch Kohlenstoff. Ist die Kohlenstoffaktivität <1 werden im Werkstoff Chrom- und Eisen-Carbide gebildet, die zu einer Versprödung des Werkstoffs und innerer Rissbildung führen, wodurch die Oxidationsbeständigkeit verloren geht. Die Kohlenstoffaktivität in CO-CO₂-H₂-H₂O-CH₄-Gemischen, wie sie in der Vergasung vorkommen, wird in erster Linie durch die Reaktion mit der schnellsten Kinetik eingestellt:



In einer sauerstoffarmen Rauchgasatmosphäre kann es auch durch Reduktion schützender Fe₂O₃-Schichten (Hämatit) zu einer Reaktion mit Chlorwasserstoff kommen. Folgende Reaktionen sind dabei denkbar:



Unter oxidierenden Bedingungen, also beispielsweise beim Anfahren der Anlage oder beim Abbrennen eventuell vorhandener Koks und/oder Teerbeläge kann es auch zur Sulfatierung (vgl. Gl. (2.10)) von kondensierten Alkalichloriden kommen [23, 24]



mit Me = K, Na.

Die sulfatischen Beläge können die schützende Oxidschicht von Stählen und teuren Nickalbasislegierungen zerstören [25].

Oberhalb von 800 °C bis etwa 950 °C spricht man von der Typ I Korrosion mit niedrigen SO₃-Partialdrücken, aber hohen Na₂O-Aktivitäten. In diesem Bereich ist NaNiO₂ thermodynamisch stabil, das sich in Na₂SO₄ löst.

Unterhalb 800 °C tritt bei hohem SO₃-Partialdruck die Typ II Korrosion auf. Hier reagiert Nickeloxid mit Schwefeloxid zu Nickelsulfat, das mit Na₂SO₄ ein niedrig schmelzendes Eutektikum bei 671 °C bildet.

2.4 Katalysatordeaktivierung

Die Deaktivierung von Katalysatoren geschieht meist durch Imprägnierung der Katalysatoroberflächen mittels KCl , ZnCl_2 , K_2SO_4 [26, 27] oder Phosphaten [28-30]. Durch die somit schrumpfende Reaktionsfläche müssen die Katalysatoren entweder früher regeneriert oder komplett ausgetauscht werden.

Katalysatoren werden in der Regel erst nach der Gasreinigung in den Prozess eingebracht, wodurch ein Großteil der im Reaktor entstandenen Partikel bereits aus dem Prozess entfernt wurde. Je nach Temperatur kann es auch nach dem Heißgasfilter noch zur Kondensation einiger Komponenten der Gasphase kommen, wodurch neue Partikel oder dünne Kondensatschichten entstehen können. Je nach Material des Katalysators sind auch direkte Reaktionen mit der Gasphase möglich. Ein Beispiel wäre die Sulfidierung von Nickelkatalysatoren ($\text{Ni} + \text{S} \rightarrow \text{NiS}$).

2.5 Agglomeration und Ablagerungen

In Wirbelschichtreaktoren kann Bettagglomeration durch Silikatschmelzen [31, 32] den Reaktorbetrieb massiv einschränken oder bei häufigem Austausch des Bettmaterials sehr verteuern. Des Weiteren können glasartige Überzüge auf Wärmetauscherrohren die Wärmeleitfähigkeit stark herabsetzen [33] und an Hochtemperatur-Filterkerzen die Poren verstopfen oder mit dem Kerzenmaterial reagieren [34].

Ob das im Brennstoff enthaltene Silizium im späteren Betrieb Probleme verursacht, ist hauptsächlich von der übrigen Zusammensetzung und der Temperatur abhängig [32, 35-41]. Den größten Einfluss auf die Ascheerweichung haben Alkalien (K, Na), aber auch Fe kann die Erweichungstemperatur herabsetzen [35, 36, 42, 43].

Bei sehr alkalireichen Brennstoffen wie Stroh und anderen halmgutartigen Brennstoffen kann es bereits unterhalb 700 °C [44] zur Bildung erster Schmelzen kommen, während die Aschen vieler Hölzer noch oberhalb 1200 °C trocken bleiben [45].

Der Einfluss der Alkalien kann am einfachsten verstanden werden, indem man von einem reinen SiO_2 -Kristall ausgeht (Abb. 2.5 links). In solch einer Struktur ist Si von vier Sauerstoffionen umgeben und die Struktur ist voll polymerisiert, d.h. alle Sauerstoffionen sind mit zwei Si-Ionen verbunden. Da die O^{2-} -Ionen Brücken zwischen den benachbarten Si^{4+} -Ionen darstellen, werden sie auch Brückensauerstoffe genannt. Die hohe Erweichungstemperatur von SiO_2 -Schmelzen ist durch die festen Si-O Bindungen (BO)

bedingt, und die Grundlage der Schmelze (oder des Glases) wird durch SiO_4 -Tetraeder gebildet. Kationen wie K^+ und Na^+ bauen dieses Netzwerk ab, indem die Ladungen der Sauerstoffatome im Netzwerk lokal ausgeglichen werden [46]. Dies verursacht einen Sauerstoffüberschuss, der zur Depolymerisation des Netzwerks führt. Auf der rechten Seite in Abb. 2.5 sind die nicht brückenbildenden Sauerstoffatome (NBO) erkennbar.

Abgesehen von einer Absenkung des Schmelzpunkts führen die Netzwerkzähler zu einer Reduktion der Viskosität, was zum „Verkleben“ des Bettmaterials führen kann.

Die Zugabe von Al_2O_3 in alkalireiche Schmelzen schließt die Trennstellen wiederum. Dies ist solange möglich, wie Alkalien zum Valenzausgleich der Al^{3+} -Ionen mit der Koordinationszahl 4 vorhanden sind.

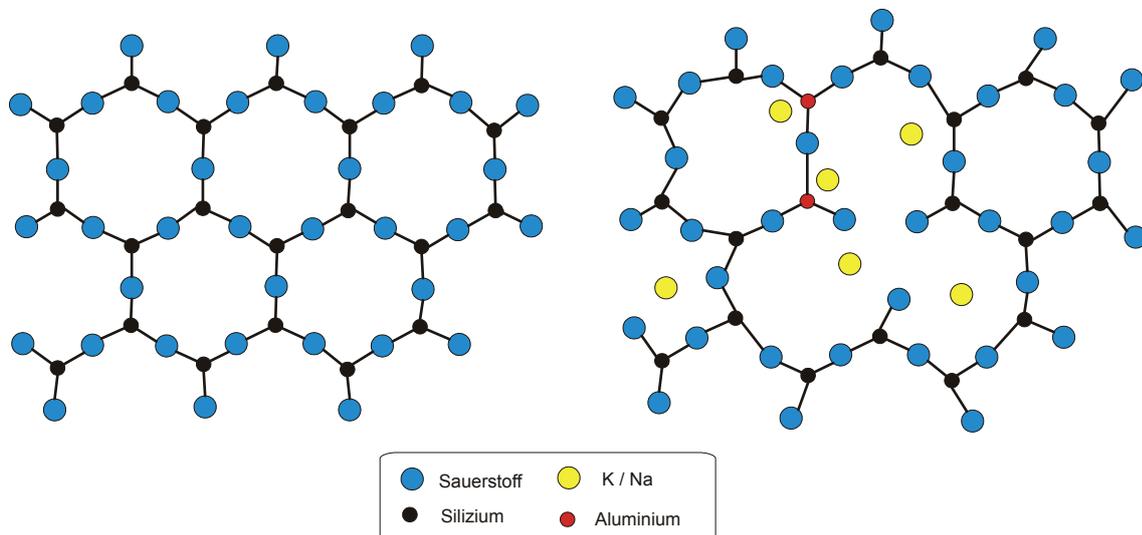


Abb. 2.5: Links: Struktur eines SiO_2 Kristalls. Rechts: Silikatisches Glas/Schmelze mit Netzwerkzählern (Alkalien) und dem Netzwerkbildner Aluminium.

2.6 Biomasse und biogene Festbrennstoffe

2.6.1 Definition Biomasse

Der Begriff Biomasse bezeichnet sämtliche Stoffe organischer Herkunft, d.h. auf Kohlenstoff basierend. Folgende Unterteilung ist somit möglich [47]:

- die in der Natur lebende Phyto- und Zoomasse
- die daraus resultierenden Rückstände (z.B. Exkreme)te)
- abgestorbene, nicht fossile Phyto- und Zoomasse (z.B. Stroh, Holz)
- Stoffe, die durch technische Umwandlung und/oder stoffliche Nutzung entstanden sind. Hierzu zählen Schwarzlauge („black liquor“), Papier, Zellstoff, organischer Hausmüll, Pflanzenöle, Alkohole, Schlachtabfälle und Kadaver gekeulter Nutztiere.

Die Abgrenzung der Biomasse gegenüber den fossilen Energieträgern beginnt in Deutschland beim Torf, nicht oder teilweise zersetzter pflanzlicher Substanz. Diese Abgrenzung ist jedoch nicht allgemeingültig. In einigen Ländern wie Schweden und Finnland wird Torf durchaus als Biomasse bezeichnet.

Biomasse kann ferner in Primär- und Sekundärprodukte unterteilt werden.

- Primärprodukte stellen im Prinzip gespeicherte Sonnenenergie dar, d.h. durch direkt photosynthetische Ausnutzung entstandene Stoffe (vgl. Gl. (1.1)). Hierzu zählt im Wesentlichen die Pflanzenmasse aus Blättern, Sprossachse und Wurzeln.
- Sekundärprodukte werden dagegen durch den Ab- oder Umbau organischer Substanz in höheren Organismen, wie z.B. Tieren gebildet. Hierzu gehört unter anderem die gesamte Zoomasse, deren Exkreme)te (Gülle, Mist) und Klärschlamm.

2.6.2 Definition „Biogene Festbrennstoffe“

Die biogenen Festbrennstoffe stellen lediglich einen Teil der Biomasse dar. Sie sind auf rezente Brennstoffe organischer Herkunft beschränkt, die zum Zeitpunkt ihrer energetischen Nutzung in fester Form vorliegen. Demnach gehören die biogenen Festbrennstoffe zu den Primärprodukten.

Die vorkommenden und technisch nutzbaren biogenen Festbrennstoffe unterteilen sich in Rückstände und in eigens angebaute Energiepflanzen. Entsprechend den unterschiedlichen Eigenschaften wird zusätzlich zwischen halmgutartigen und holzartigen Brennstoffen unterschieden.

Energetisch nutzbare Rückstände fallen beispielsweise in der Land- und Forstwirtschaft an. Zusätzlich ist Altholz, Industrieholz und sonstige holzartige Biomasse zur Energiegewinnung verfügbar. Bei den nutzbaren Energiepflanzen stehen halmgutartige Biobrennstoffe, wie Miscanthus und Energiegetreide und bei den holzartigen Brennstoffen Holz aus Kurzumtriebplantagen (Weiden, Pappeln) zur Verfügung. Abb. 2.6 zeigt eine Unterteilung und verfügbare Quellen für energetisch nutzbare biogene Festbrennstoffe.

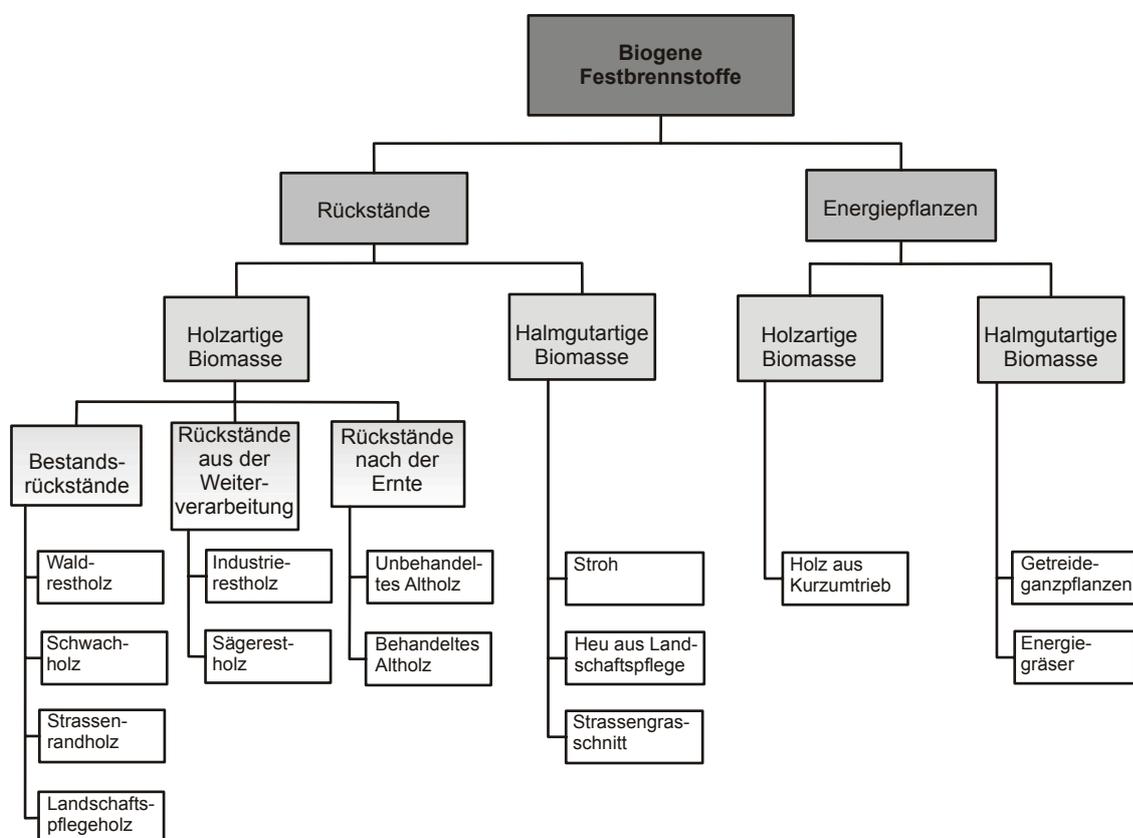


Abb. 2.6: Energetisch nutzbare biogene Festbrennstoffe.

2.6.3 Energiepotentiale biogener Festbrennstoffe in Deutschland

Der Primärenergieverbrauch Deutschlands lag im Jahr 2005 bei 14 238 PJ [48], wovon Mineralöl mit 36 % den mit Abstand größten Anteil hatte. Es folgten Erdgas mit 22,4 %, Steinkohle (12,9 %), Kernenergie (12,5%), Braunkohle (11,2 %), Biomasse (2,8 %), Wasser- und Windkraft (1,2 %) und die sonstigen¹ Energieträger mit knapp 0,9 % (Abb. 2.7). Zur Abschätzung der energetisch nutzbaren Biomasseressourcen und den daraus ableitbaren technischen Energiepotentialen Deutschlands und Europas gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen [49-54]. Aufgrund unterschiedlicher Annahmen und Rahmenbedingungen kommt es jedoch zu starken Abweichungen zwischen den Daten und den daraus abgeleiteten Potentialen.

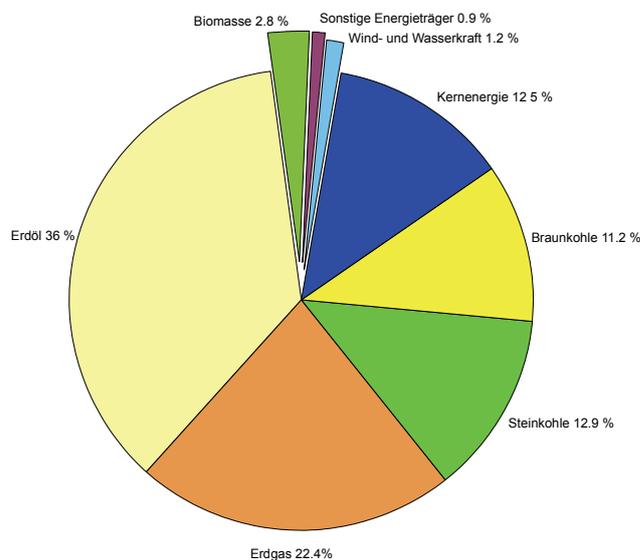


Abb. 2.7: Zusammensetzung des Primärenergiebedarfs Deutschlands in 2005 [48].

Tabelle 2.2 zeigt die von DEIMLING und KALTSCHMITT [51] veröffentlichten Daten für biogene Festbrennstoffe in Deutschland und ihren potentiellen relativen Anteil am Primärenergieverbrauch in 2005.

Der Anteil der festen Bioenergieträger wird vermutlich in allen Energiebereichen – Strom-, Wärme-, Kraftstofferzeugung – zunehmen. DEIMLING und KALTSCHMITT schätzen die mittelfristig für einen Energiepflanzenanbau zur Verfügung stehende Fläche auf maximal

¹ Müll, Klärschlamm, sonstige Gase, Abhitze zur Strom- und Fernwärmeerzeugung

2 Mio. ha ein. Je nach Heizwert und Ertrag der angebauten Kultur ergäben sich zusätzlich 350 – 400 PJ/a, was etwa 2,5 % des jährlichen Primärenergieverbrauchs von 2005 entspräche.

Die Diskussion, auf welchen Bereich das Hauptaugenmerk gelegt werden soll, ist jedoch noch nicht abgeschlossen. Dies hat vielfältige Gründe:

- Die Prognosen der Potentiale für Nutzung und Anbau schwanken sehr stark
- die Nutzung und Weiterverarbeitung zu beispielsweise Flüssigtreibstoffen muss wirtschaftlich sein
- das Verhältnis des EROEI (Energy Returned on Energy Invested) sollte positiv sein.

Dies bedeutet einfach, dass die Menge an Energie, die aus der Nutzung der biogenen Energieträger gewonnen wird größer sein muss, als die Menge die in Produktion, Transport, etc. investiert wurde.

Wie Tabelle 2.2 zeigt, werden die biogenen Energieträger in Deutschland nur einen geringen Teil des Primärenergiebedarfs decken können, in seiner absoluten Größe sollte dieser Beitrag jedoch nicht vernachlässigt werden. Zur Sicherstellung einer stabilen Energieversorgung sollte gerade in Zeiten eines rapide wachsenden Energiebedarfs auf eine breite Basis von Energieträgern gesetzt werden. Im Vergleich zu vielen anderen regenerativen Energieträgern, wie z.B. Wind- und Solarenergie, hat Biomasse zudem den Vorteil der Speicherfähigkeit und auch der bedarfsgerechten Nutzenergiebereitstellung. Somit könnte in einem verstärkt regenerativ orientierten Energieversorgungskonzept, wie es zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit von der Bundesregierung und auch der EU geplant wird, die Biomasse auch zur Mittellastabdeckung herangezogen werden.

Tabelle 2.2: Abgeschätzte noch frei verfügbare Menge biogener Festbrennstoffe, technisches Energiepotential in Deutschland [51] und theoretisch möglicher Anteil am Primärenergieverbrauch in 2005.

	Verfügbare Menge [1/Jahr]	Technisches Energiepotential [PJ/a]	Theoretischer Anteil am Primärenergieverbrauch in 2005 [%]
Waldrestholz	16 Mio. m ³	142	1,00
Altholz	8-10 Mio m ³	81	0,57
Landschaftspflegeholz	1 Mio. m ³	7	0,05
Industrierestholz	2,2 Mio. t	40	0,28
Stroh	8 Mio. t	104	0,73
Σ	-	374	2,63

2.7 Anorganische Bestandteile biogener Festbrennstoffe

Chemisch betrachtet bestehen Pflanzen, die unter dem Begriff biogene Festbrennstoffe zusammengefasst werden, hauptsächlich aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten anorganischen Spezies kommen größtenteils nur in Spuren in der Pflanze vor, haben aber oftmals essentielle Funktionen für ihren Metabolismus. Je nachdem, ob man holz- oder halmgutartige Biomassen betrachtet, ist die enthaltene Menge an Spurenelementen sehr unterschiedlich. Zu den Hauptgründen der unterschiedlichen Spurstoffmengen gehören Wachstumsgeschwindigkeit und Standort [55].

3 Experimentelles

3.1 Die KEMS-Methode – Funktion und experimentelle Aspekte

Die Freisetzung anorganischer Spezies aus oxidierten Aschen wurde mit dem in Abb. 3.1 schematisch dargestellten Knudsen Effusions Massenspektrometer untersucht. Es handelt sich um ein vollständig computergesteuertes MAT 271 von Finnigan MAT (Bremen).

Die Knudsenzelle, die Ionenquelle und das Detektorsystem sind in einem Vakuumrezipienten untergebracht. Der Druck lässt sich bis zu Bedingungen reduzieren, bei denen die mittlere freie Weglänge der Teilchen ein Mehrfaches des geometrischen Weges von der Ionenquelle bis zum Detektor beträgt (ca. 10^{-7} mbar).

Die Probe wird in einer Knudsenzelle aus Wolfram mit Iridiumoberfläche mit kleiner Effusionsöffnung auf konstante Temperatur gebracht. Nach kurzer Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen der festen Phase und der Gasphase.

Die gasförmigen Moleküle treten proportional zu ihrer Häufigkeit in Form eines Molekularstrahls kontinuierlich und in so geringer Menge aus der Zelle aus, ohne dass das Gleichgewicht in der Zelle gestört wird. In der Ionenquelle werden die Moleküle durch Elektronenstoß ionisiert, und über elektrische Linsen beschleunigt. Diese monoenergetischen Ionen werden im Magnetfeld entsprechend ihrer Masse unterschiedlich abgelenkt und in verschiedenen Positionen durch Detektoren registriert.

Sämtliche Messungen wurden im Temperaturbereich 700-1300 K durchgeführt. Die Temperatur wurde langsam erhöht und alle 20 K erfolgte eine Messung. Die Probeneinwaage betrug 0,065 g. Die Gasspezies wurden mit 1 mA ionisiert und 70 eV beschleunigt. Die Knudsenzelle bestand aus Wolfram mit einer Iridiumoberfläche.

K-Typ Thermoelemente wurden zur Temperaturmessung verwendet. Die Ionen wurden mit einem Farraday Kollektor mit Multiplier und Ionenzähler detektiert. Die Identifikation der Gasspezies erfolgte durch ihre Masse, Blendeneffekte und Isotopenverhältnisse.

Zur Partialdruckkalibration wurde reines KCl (Suprapure, Merck), reines K_2SO_4 (NBS Standard) und reines $CaSO_4$ (Purapure, Alfa), im gleichen Temperaturbereich, in dem die Aschen untersucht wurden, verwendet.

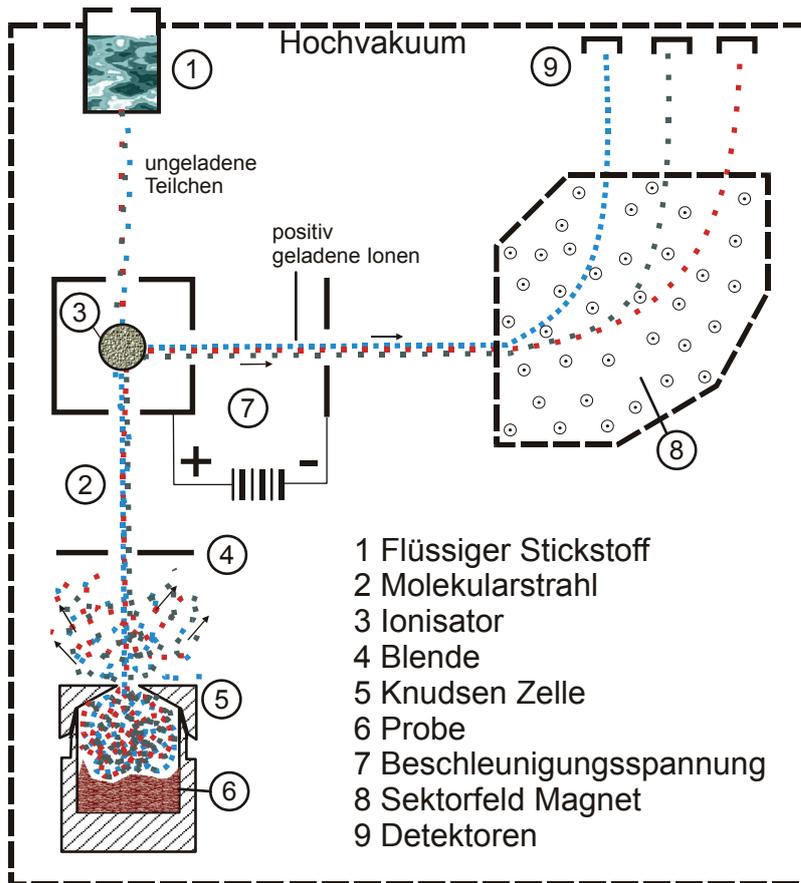


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der KEMS.

3.2 Bestimmung temperaturabhängiger Masseverluste mittels DTA/TG

Zur Messung des temperaturabhängigen Masseverlustes der Aschen wurde eine NETZSCH STA 449C verwendet. Die Probenmasse betrug immer 0,020 g. Als Referenzprobe diente ein Al_2O_3 Tiegel.

3.3 Molekularstrahlmassenspektrometrie (MSMS)

Mittels der Hochdruck- oder Molekularstrahlmassenspektrometrie (MSMS / MBMS) lassen sich Gase bei Temperaturen bis $1500\text{ }^\circ\text{C}$ und Drücken bis 15 bar analysieren. Der entscheidende Vorteil gegenüber anderen Gasanalyseverfahren ist die Möglichkeit kondensierbare Spezies in definierten Atmosphären untersuchen zu können [56-59]. Ermöglicht wird dies durch den von KANTROWITZ [60-62] vorgeschlagenen mehrstufigen Aufbau des Rezipienten, im Falle des MSMS am IEF-2 mit drei differentiell gepumpten Kammern (siehe Abb. 3.2). Die erste Kammer, in die noch relativ viel Schmutz in Form von Ruß und anderen Partikeln eingetragen wird, wird über zwei Osaka Helical Groove

Turbomolekularpumpen evakuiert. An Kammer zwei und drei sind insgesamt vier Pfeiffer Turbomolekularpumpen angeschlossen.

Die erste Kammer ist über eine Frontöffnung (hier $\varnothing=0,3$ mm) mit der Atmosphäre respektive dem Reaktor verbunden. Die erste und zweite Kammer stehen über einen axial verfahrbaren Skimmer ($\varnothing=1,0$ mm) in Verbindung, die zweite und dritte Kammer über eine Blende. In der dritten Kammer befindet sich ein Quadrupol-Massenfilter Analysesystem. Während des Versuchs herrscht in den drei Kammern ein besser werdendes Vakuum von 10^{-2} , 10^{-5} und 10^{-8} mbar.

Ist das Verhältnis des Drucks vor der Eintrittsöffnung (p_0) und in der ersten Kammer (p_b) größer 2,1, dann sind Strömungs- und Schallgeschwindigkeit am Düsenaustritt gleich. Die Machzahl Ma hat dann den Wert 1 und weiter stromabwärts bildet sich eine Überschallströmung aus. Die adiabatische Expansion des Gases führt zu einem Quench bis auf wenige Kelvin, wodurch weitere chemische Reaktionen unterbunden werden und das zuvor heiße Gas in seinem Ausgangszustand quasi eingefroren wird. Durch die fortwährende Expansion des Gases in die Kammer verringert sich die Dichte des Stroms, was die mittlere freie Weglänge vergrößert und somit Zusammenstöße zwischen den Gasteilchen weitgehend verhindert.

In den Kern der Expansionsströmung, die als isentrop angenommen werden kann [63, 64], wird der Skimmer zur zweiten Kammer positioniert und ein Teil des Stroms extrahiert. Da das Vakuum in der zweiten Kammer (Hochvakuum) nochmals besser ist als in der ersten Kammer (Feinvakuum), werden störende Wechselwirkungen zwischen Untergrund und Molekularstrahl minimiert. Die mittlere freie Weglänge λ der Gasteilchen liegt hier bereits im Bereich von mehreren hundert Metern. Das zum möglichst effektiven Betrieb eines Quadrupol-Massenspektrometers nötige Ultrahochvakuum, mit $\lambda \geq 1$ km, wird in der dritten Kammer erreicht. Der Molekularstrahl passiert einen ringförmigen Ionisator ($I_{\text{Emission}} = 1$ mA) [65, 66], in dem jedes zehn- bis hunderttausendste Teilchen per Elektronenstoß ionisiert wird. Mittels einer Extraktorlinse werden die Ionen aus dem Ionisierungsbereich herausgezogen und in den Deflektor geführt. Der Deflektor besteht aus vier Polen, die diagonal zueinander auf demselben Potential von +30 bis 70 V, bzw. -150 bis -250 V liegen und den Molekularstrahl 90° in das Stabsystem umlenken, damit eine Verschmutzung des Detektors vermieden wird.

Das Stabsystem ist dreigeteilt, bestehend aus zwei Quadrupol-Massenfiltern und einem mittig angeordneten Oktupol, das mittels Argon als Stoßzelle fungieren kann. An Kopf und Fuß der drei Systeme befinden sich elektrische Linsen um den Molekularstrahl zu fokussieren [67-69].

Im oberen und unteren Quadrupol Massenfilter werden die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) getrennt [70-72].

Die Quadrupole bestehen aus vier parallel im Quadrat angeordneten Metallstäben, die in Paaren kreuzweise elektrisch miteinander verbunden sind. Die positiv geladenen Ionen werden mit Hilfe hochfrequenter elektrischer Felder voneinander getrennt. An zwei miteinander verbundene Stäbe wird eine Wechselspannung angelegt, die abwechselnd positiv oder negativ geladene Wechselfelder relativ zur Mittelachse induziert. Durchquert nun ein Ionenstrahl die Quadrupole, so werden die positiv geladenen Teilchen während der positiven Phase zur Mittelachse und während der negativen Phase zu den Stäben hin beschleunigt (Abb. 3.3). In Abhängigkeit von der angelegten Spannung, der Frequenz und der Masse der Ionen werden diese von ihrer geradlinigen Flugbahn abgelenkt. Des Weiteren wird die Wechselspannung von einer positiven Gleichspannung überlagert, die eine generelle Ablenkung zur Mittelachse hin bewirkt. Die Gleichspannung ist vor allem für die Stabilisierung der Flugbahn der schweren Ionen verantwortlich, während leichtere Ionen so stark ausschlagen, dass sie mit den Stäben kollidieren und entladen werden. An die beiden anderen Stäbe der Quadrupole wird eine um π versetzte Wechselspannung und eine negative Gleichspannung angelegt, welche vor allem die schweren Ionen zu den Stäben hin ablenkt. Der positive Anteil der Wechselspannung reicht für eine Stabilisierung der Flugbahn leichterer Ionen aus. Somit filtert ein Stabpaar schwere und ein Stabpaar leichtere Massen. Über eine Steuerelektronik werden die Spannungen und Felder so abgestimmt, dass nur Ionen eines bestimmten Verhältnisses von m/z das Stabsystem passieren können. Es kann das gesamte Massenspektrum von m/z 10-500 registriert werden oder acht einzelne Massen. Je weniger m/z gleichzeitig analysiert werden, desto größer sind die relativen Intensitäten.

Generell sind zwei Betriebsmodi mit dem verwendeten Stabsystem möglich:

- Alle Massenfilter und Linsen sind synchron geschaltet, wie ein herkömmliches Quadrupol-Massenspektrometer.
- Das Oktupol wird als Stoßzelle verwendet, wodurch eine weitere Differenzierung von Verbindungen mit dem gleichen Verhältnis von m/z möglich ist.

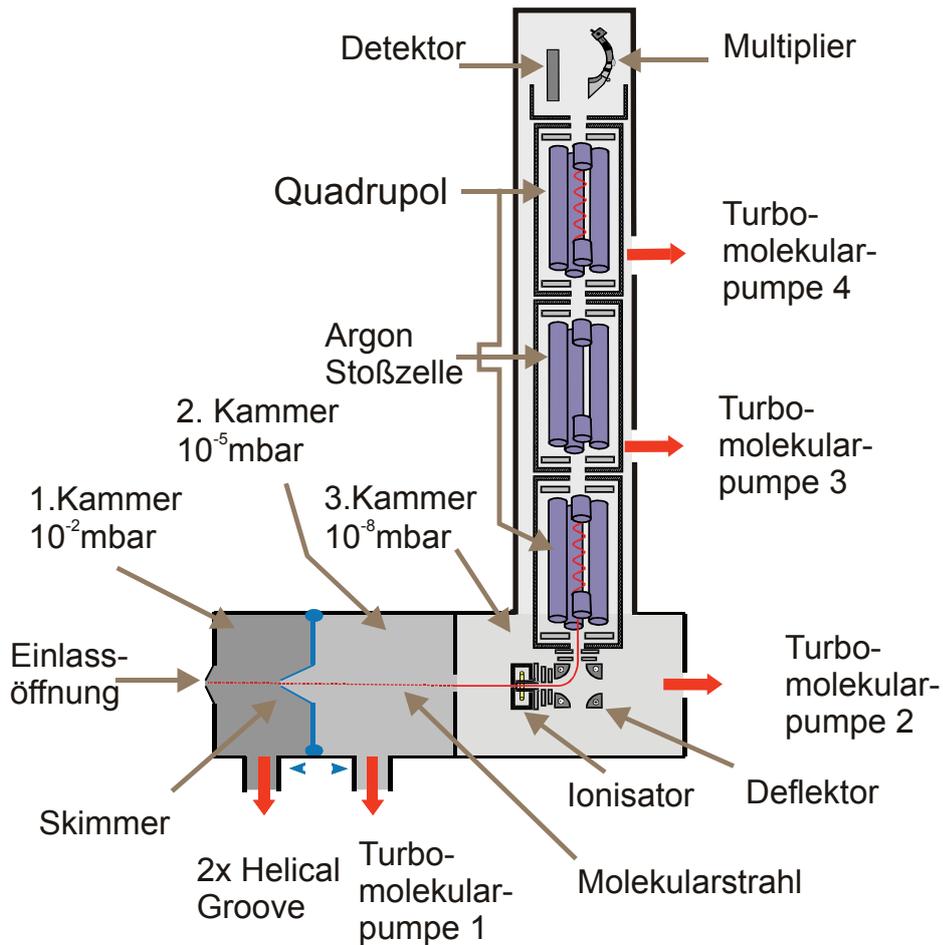


Abb. 3.2: Molekularstrahlmassenspektrometer (MSMS) mit Stoßzelle (MS/MS) [geändert nach [73]]

Hierzu wird eine zusätzliche Beschleunigungsspannung an den Quadrupollinsen angelegt und am unteren Massenfilter die gewünschten Ionen durchgelassen. In der Stoßzelle lässt man diese dann mit Argonatomen kollidieren, wodurch im Idealfall bis zu 90 % der höhermolekularen Verbindungen zerstört werden. Im oberen Quadrupol werden diese erneut gefiltert.

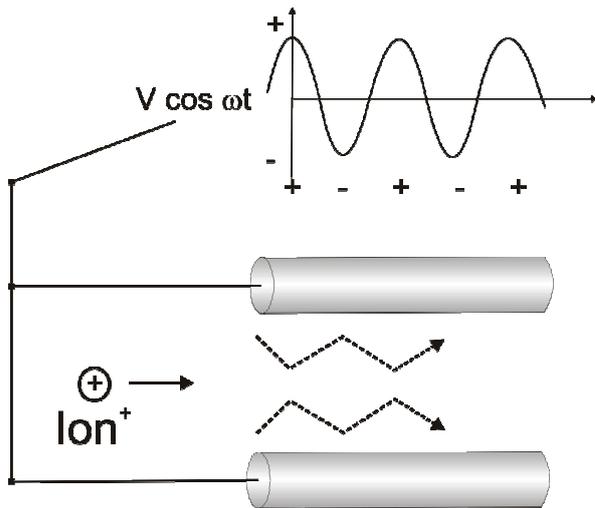


Abb. 3.3: Ablenkung positiver Ionen durch elektrische Wechselfelder in einem Quadrupol [74].

Treffen die durchgelassenen Ionen auf den Detektor, werden sie in Stromsignale umgewandelt und als Peaks oder Balken im Massenspektrum dargestellt. Die Intensitäten korrelieren semiquantitativ mit der Anzahl der Teilchen im Molekularstrahl [74]. Die Auflösung des Spektrometers liegt zwischen $\pm 0,35-0,5 u^2$. Kommt es zu partiellen Überlappungen, z.B. durch zweifach geladene Ionen auf halben Massen, so werden sie teils der höheren, teils der niedrigeren benachbarten Masse zugeschlagen. Spezies mit der gleichen nominellen Masse, wie z.B. SO_2 und ^{64}Zn können nur über die dazugehörigen Isotopenverhältnisse identifiziert werden.

3.3.1 Freistrahlexpansion und Übergang zu freiem Molekularfluss

Die Freistrahlexpansion ist eine grundlegende Voraussetzung für Messungen mit dem MSMS und beschreibt die Art der Expansion, bei der sich eine Überschallströmung bildet. Entscheidend ist, dass der Kern der Strömung von externen Faktoren unbeeinflusst bleibt. Das heißt, dass die Molekulardiffusion langsamer als die Strömung selbst ist und somit Wärme- und Stoffübertragung, Transporteffekte und Reibungsverluste zu vernachlässigen sind. Weitgehende Untersuchungen hierzu wurden bereits in den 1950er Jahren von KANTROWITZ und GREY durchgeführt [62].

Das Prinzip der Freistrahlexpansion beruht auf der Ausdehnung eines Gases durch eine kleine Düse ($\varnothing < 1 \text{ mm}$) in einen Raum geringeren Drucks (Abb. 3.4). Durch die schlagartige

² 1 u entspricht der Masse von $1/12 \text{ }^{12}\text{C}$ und wurde früher auch mit amu (atomic mass units) gekennzeichnet.

Expansion, bei der das eintretende Gas versucht sich dem niedrigeren Kammerdruck anzupassen, wird thermische Energie in gerichtete kinetische Energie überführt [63, 75].

Bei Überschreitung eines kritischen Werts $G_{krit} = (\kappa+1)/2)^{\kappa/\kappa-1}$ bildet sich hinter der Düse eine Überschallströmung aus. Hierbei ist κ das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten ($\kappa = C_p / C_v$) des Gases. Der maximale Wert dieses Verhältnisses beträgt $\kappa = 1,67$ und gilt für 1-atomige Gase (z.B. Ar). Da der Isentropenkoeffizient κ das Verhältnis des Drucks vor der Düse (p_0) und des Drucks in der Kammer (p_b) bestimmt, gilt

$$G_{krit} = \left(\frac{p_0}{p_b} \right)_{Ma=1} = \left(\frac{\kappa+1}{2} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}. \quad (3.1)$$

Demzufolge liegt für alle Gase am Düsenaustritt Schallgeschwindigkeit ($Ma=1$) vor, wenn $p_0/p_b > 2,1$ ist. Bei einem kleineren Verhältnis von $p_0/p_b < 2,1$ verlässt der Gasstrom die Düse mit Unterschallgeschwindigkeit, wodurch der Druck im Austrittsquerschnitt und der Kammerdruck etwa gleich sind [64, 76, 77]. Überschreitet das Druckverhältnis den Wert von G_{krit} , so ist der Gas-Austrittsdruck p_a unabhängig vom Kammerdruck p_b , weil der Druck im Austrittsquerschnitt viel größer ist als in der Kammer ($p_a \gg p_b$). Der Gasstrom ist „unterexpandiert“, wodurch er sich in der nachfolgenden Expansion dem Kammerdruck schnellstmöglich anzupassen versucht. Dabei steigt die Machzahl Ma auf Werte größer 1 und der Druck im Kern der Strömung fällt stark ab.

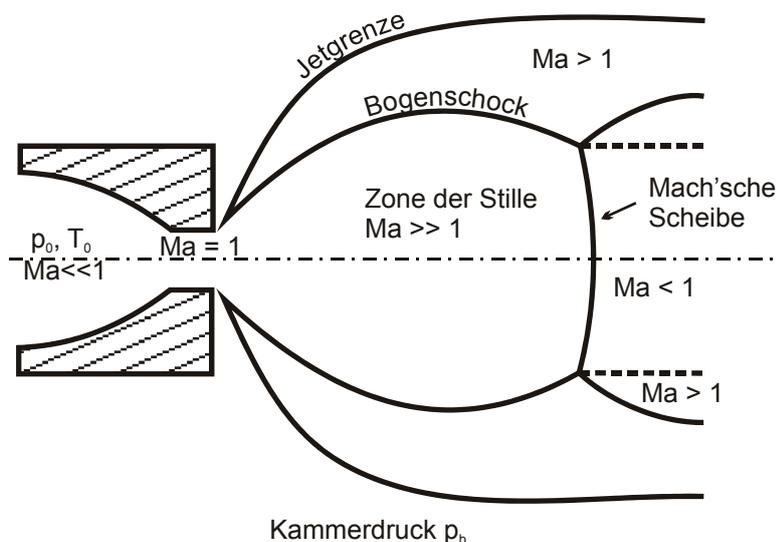


Abb. 3.4: Schockstruktur bei der Freistrahlexpansion im Kontinuum [76, 78].

Da die Expansion mit Überschallgeschwindigkeit vorstatten geht, Informationen im Gasstrom jedoch mit maximal Schallgeschwindigkeit weitergegeben werden können, erfolgt die Ausdehnung unbeeinflusst von den äußeren Gegebenheiten. In Folge dessen kommt es zur „Überexpansion“ des Gases, die den Druck im Inneren der Strömung auf Werte unterhalb des Kammerdrucks abfallen lässt. Durch eine erneute Anpassung an den Umgebungsdruck entsteht ein System von Schockwellen (Abb. 3.4): dem Bogenschock an den Flanken und der Mach'schen Scheibe senkrecht zur Mittelachse. Sobald Ma einen Wert kleiner 1 annimmt, passt sich der Gasstrom augenblicklich den Kammerbedingungen an. Bei Kammerdrücken $<10^{-1}$ mbar verschwinden die Schockstrukturen allmählich und bei $p_b \rightarrow 0$ verschwinden sie vollständig [63, 75]. Dabei gleicht sich das eintretende Gas sukzessive vom Kontinuumsfluss zu freiem Molekularfluss dem Kammerdruck an. Temperatur, Druck und Dichte fallen und somit auch die Kollisionsfrequenz der Teilchen. Es können keine Interaktionen zwischen den Gaskomponenten mehr stattfinden [63, 64, 76, 79]. Die Dichte des Stroms nimmt auch nach dem Übergang zum Molekularfluss mit $1/x^2$ weiter ab [80]. Die Teilchengeschwindigkeiten gleichen sich in alle Raumrichtungen an, bis sie nahezu identisch sind. Dieser Zustand wird als Einfrieren oder Quenchen bezeichnet.

Der Kern der expandierenden Strömung, die „Zone der Stille“, ist isentrop und absolut unbeeinflusst vom Kammerdruck, da eine Informationsweitergabe nicht möglich ist. Aus diesem Gebiet wird mit Hilfe des Skimmers, einer weiteren düsenähnlichen Öffnung, der Molekularstrahl extrahiert und in die zweite Kammer weitergeleitet. Damit es durch den Skimmer zu keiner Beeinflussung des Strahls kommt, muss er einige Anforderungen in Bezug auf Position und Design erfüllen [73, 81, 82]:

- Die Eintrittskante muss so scharf wie möglich sein
- Der äußere Mantel sollte in einem möglichst spitzen Winkel zur Öffnung zulaufen
- Der innere Mantel sollte in einem möglichst großen Winkel auslaufen, um eine weitere Expansion des Stroms nicht zu behindern
- Der Skimmer sollte so kurz wie möglich sein.

Bei einem Kammerdruck von $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$ mbar (entspricht dem Kammerdruck im verwendeten MSMS) gibt CAMPARGUE die optimale Skimmerposition mit

$$x_s^{mm} = 0,125 \cdot d \cdot \left[\left(\frac{d}{\lambda_0} \right) \left(\frac{p_0}{p_b} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

an. Hierbei ist x_s^{mm} der Abstand der Mach'schen Scheibe von der Einlassdüse, λ_0 die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen vor der Düse, d der Durchmesser der Frontöffnung und 0,125 ein düsenabhängiger Vorfaktor.

3.3.2 Massendiskriminierung und Übergang zu freiem Molekularfluss

Aufgrund der Freistrahlexpansion kommt es an der Frontöffnung zu einer Trennung von schweren und leichten Gasteilchen. Laut STEARNS [64] geschieht dies vor allem direkt hinter der Einlassdüse (Jet-induzierte-Separation, Abb. 3.5) im Bereich $x/d < 5$. Die Separation ist das Ergebnis einer Druckdiffusion [83], bei der leichtere Teilchen nach außen wandern und sich schwere auf der Strahlachse anreichern (negative Separation). In geringerem Maße kommt es etwas weiter stromabwärts durch einen Membraneffekt zur Invasionsseparation, bei der sich schwerere Teilchen auf der Strahlenachse aufkonzentrieren [78]. Wird ein nicht optimaler, d.h. in der Regel zu stumpfer oder gar beschädigter Skimmer verwendet, kann es aufgrund der Bogenschock-Separation zu massiven (positiven) Trennungseffekten kommen. Die Materialstärke an der Spitze des Skimmers sollte daher im Idealfall nur $1 \mu\text{m}$ betragen [60, 84]. Des Weiteren ist eine Separation durch die Nähe zur Mach'schen Scheibe möglich, in der Regel aber eher von untergeordneter Natur.

Um die beschriebenen Trennungseffekte bei der Analyse von Gasgemischen zu vermeiden, wird in der Praxis Helium als Trägergas verwendet, wobei das zu analysierende Gas nur 10-20 % des Trägergasstroms einnimmt [58].

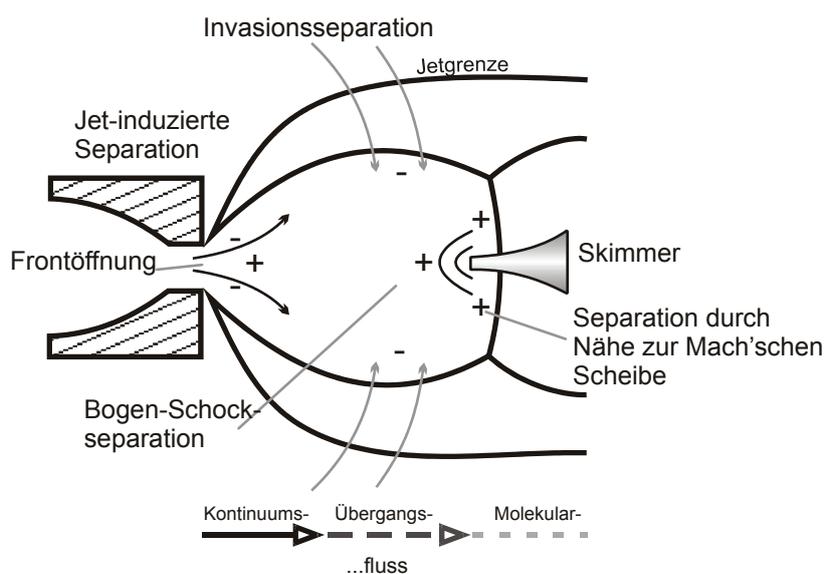


Abb. 3.5: Extraktion eines Teils der expandierenden Strömung und Separationseffekte.

4 Probenmaterial

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sechs verschiedene biogene Festbrennstoffe untersucht. Dabei handelt es sich um vier holz- und zwei halmgut- bzw. grasartige, deren grobe Einteilung Tabelle 4.1 zu entnehmen ist.

Die Brennstoffe lassen sich weiter in ihrer Vorbehandlung unterscheiden. Vier der sechs Proben wurden pelletiert bezogen und zwei frisch aus einem Sägewerk der Region Jülich. Die vier pelletierten Proben sind die im CHRISGAS Projekt verwendeten Brennstoffe und stellen prinzipiell die gesamte Breite der nutzbaren biogenen Festbrennstoffe dar: vom einfach zu handhabenden sauberen Holz (Holz A), über die sehr inhomogenen Rückstände aus der Holzverarbeitung und Ernte (Holz B), die Energiepflanze Miscanthus und den generell recht problematischen Brennstoff Stroh (Stroh 1997). Das Eichenholz ist vergleichbar mit Holz A. Die Eichenrinde enthält einen nicht unbeträchtlichen Anteil an sekundären Verunreinigungen, wie beispielsweise anorganische Bodenbestandteile durch das Fällen und Lagern der Baumstämme in Wald und Sägewerk. Die Proben aus der Jülicher Region wurden untersucht, um auch standortbedingte Verunreinigungen mehrjähriger Pflanzen abschätzen zu können.

Tabelle 4.1: Probenmaterial

pelletiert				frisch	
Holz A	Holz B	Miscanthus	Stroh 1997	Eichenholz	Eichenrinde
Sauberes Holz, hauptsächlich Sägespäne	Holzabfälle, verunreinigt; enthält Metalle und Kunststoffe	Holländischer Miscanthus	Holländisches Stroh, 1997 geerntet	Sauberes Stammholz, Sägespäne	Entrindungsreste

4.1 Charakterisierung der biogenen Festbrennstoffe und ihrer Aschen

Alle Proben wurden zu Beginn mit einer IKA 20 Labormühle auf Durchmesser $\leq 0,56$ mm zerkleinert und anschließend chemisch, physikalisch und mineralogisch untersucht. Zusätzlich sind von den Brennstoffen Aschen hergestellt worden, indem die zerkleinerten Proben in einem Muffelofen bei 550 °C, 815 °C und 1000 °C bis zur Massenkonstanz unter Luftatmosphäre ausgelagert wurden.

Des Weiteren erfolgte eine Veraschung unter reduzierender Ar/4 % H₂/H₂O-Atmosphäre. Aufgrund des hohen Restkohlenstoffgehalts, auch nach 100 Stunden Auslagerung, waren die Aschen jedoch nicht für analytische Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie geeignet. Daher wurden die vormals unter oxidierender Atmosphäre hergestellten Aschen nochmals unter Ar/4 % H₂/H₂O Atmosphäre für weitere 100 Stunden bei 550 °C ausgelagert.

Die chemischen Analysen wurden von der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Die Untersuchung auf anorganische Hauptkomponenten erfolgte mittels Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)³. Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff wurden mittels CHNS Analysator (LECO) analysiert. Die Chloranalyse erfolgte durch Chlor-Ionen Chromatographie (IC) mittels Wickbold Verbrennung (Tabelle 4.3, Tabelle 4.5, Abb. 4.1, Abb. 4.2). Eine Spurenelementanalyse wurde mit der Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS) durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Der Wassergehalt der Proben wurde gravimetrisch bestimmt, indem die Proben für 60 Stunden bei 105 °C im Vakuumofen getrocknet wurden. Zusätzlich wurde der Aschegehalt bestimmt (Tabelle 4.2).

Zur Analyse der mineralischen Anteile wurde ein Siemens D500 Diffraktometer (XRD) mit Cu-K α Strahlung verwendet.

Tabelle 4.2: Wasser- und Aschegehalt in Massen-%. Fehler bei der Wassergehaltsbestimmung $\pm 0,1$ Massen-%.

	Wassergehalt		Aschegehalt	
	105 °C / 24 h	550 °C	815 °C	1000 °C
Holz A	8,1	0,34 $\pm 0,01$	0,25 $\pm 0,01$	0,20 $\pm 0,01$
Holz B	6,2	0,98 $\pm 0,01$	0,85 $\pm 0,01$	0,80 $\pm 0,01$
Stroh 1997	7,3	11,59 $\pm 0,2$	9,64 $\pm 0,2$	9,66 $\pm 0,2$
Miscanthus	6,8	3,29 $\pm 0,1$	2,83 $\pm 0,1$	2,83 $\pm 0,1$
Eichenholz	9,1	0,29 $\pm 0,01$	0,21 $\pm 0,01$	0,14 $\pm 0,01$
Eichenrinde	9,7	5,00 $\pm 0,13$	3,54 $\pm 0,11$	3,28 $\pm 0,11$

³ Genauere Beschreibungen der Analysensysteme und der Probenpräparation befinden sich im Anhang.

Tabelle 4.3: Chemische Zusammensetzung der untersuchten biogenen Festbrennstoffe. Alle Angaben in Massen-%.

	Ca	Fe	K	Mg	P	Si	Ti	C	H	N	S	O	Cl
Holz A	0,083 ±0,017	<0,005	0,029 ±0,003	0,009 ±0,002	<0,005	0,018 ±0,004	<0,005	46,4 ±0,1	6,05 ±0,05	0,20 ±0,03	0,02 ±0,01	45,7 ±0,5	0,012 ±1,2E-3
Holz B	0,160 ±0,016	0,059 ±0,006	0,038 ±0,004	0,034 ±0,007	0,006 ±0,001	0,100 ±0,02	0,014 ±0,003	47,80 ±0,1	6,00 ±0,08	0,75 ±0,05	0,05 ±0,01	44,10 ±0,5	0,042 ±0,004
Stroh 1997	0,340 ±0,034	0,037 ±0,004	1,700 ±0,051	0,068 ±0,014	0,051 ±0,010	3,300 ±0,099	<0,005	40,30 ±0,4	5,45 ±0,07	0,59 ±0,02	0,15 ±0,01	40,6 ±0,6	0,364 ±0,0364
Miscanthus	0,130 ±0,013	0,032 ±0,003	0,720 ±0,072	0,077 ±0,015	0,077 ±0,015	0,560 ±0,056	<0,005	45,2 ±0,1	5,86 ±0,04	0,67 ±0,04	0,11 ±0,02	43,5 ±0,3	0,222 ±0,022
Eichenholz	0,052 ±0,010	<0,005	0,052 ±0,01	<0,005	<0,005	0,019 ±0,004	<0,005	45,3 ±0,2	5,9 ±0,03	0,13 ±0,01	0,06 ±0,02	45,9 ±0,6	0,011 ±0,001
Eichenrinde	1,60 ±0,05	0,023 ±0,005	1,90 ±0,02	0,048 ±0,01	0,025 ±0,005	0,20 ±0,02	0,023 ±0,005	45,1 ±0,2	5,61 ±0,02	0,68 ±0,06	0,04 ±0,01	43,9 ±0,3	0,012 ±0,001

Tabelle 4.4: Spurenelementkonzentrationen in den biogenen Festbrennstoffen in Massen-ppm oder Massen-ppb (100,0 Massen-ppm $\hat{=}$ 0,01 Massen-%).

	Na	Mg	Al	Rb	Sr	Ba	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Pb	La	Cd [ppb]	Co [ppb]
Holz A	23 ±3	93 ±1	7,3 ±0,05	1,02 ±0,04	5,8 ±0,8	0,24 ±0,02	0,51 ±0,03	95 ±1	16,8 ±1	0,24 ±0,02	0,99 ±0,06	504 ±13	0,02 ±0,005	0,66 ±0,08	0,27 ±0,03	<3,5	34 ±1
Holz B	176 ±6	323 ±12	170 ±6	1,04 ±0,04	5,8 ±0,8	2,1 ±0,1	5,81 ±0,82	40 ±1	125 ±7	2,14 ±0,05	2,75 ±0,06	1022 ±56	0,13 ±0,01	6,32 ±0,69	0,36 ±0,04	<3,5	142 ±7
Stroh 1997	161 ±4	623 ±10	170 ±10	7,93 ±0,07	3,9 ±0,2	4,1 ±0,1	3,90 ±0,16	12 ±0,3	337 ±13	4,07 ±0,07	2,24 ±0,04	2152 ±35	2,52 ±0,05	0,98 ±0,03	0,88 ±0,12	<3,5	194 ±5
Miscanthus	286 ±6	798 ±28	156 ±10	3,00 ±0,11	4,1 ±0,2	4,4 ±0,2	4,11 ±0,21	77 ±4	431 ±65	4,34 ±0,25	3,69 ±0,33	954 ±66	0,59 ±0,06	1,67 ±0,17	0,93 ±0,07	<3,5	281 ±16
Eichenholz	10,1 ±0,5	29,2 ±1,5	4,9 ±0,4	1,19 ±0,06	0,56 ±0,05	0,75 ±0,06	0,56 ±0,05	28 ±2	19,8 ±1,7	0,75 ±0,06	1,50 ±0,22	340 ±29	2,10 ±0,20	0,55 ±0,05	0,26 ±0,01	<3,5	38 ±2
Eichenrinde	40 ±2	473 ±24	96 ±6	3,26 ±0,16	2,5 ±0,2	3,7 ±0,2	2,54 ±0,15	702 ±31	229 ±2	3,72 ±0,18	5,36 ±0,28	9157 ±647	0,18 ±0,02	18,25 ±1,00	0,65 ±0,02	8,5 ±0,8	739 ±33

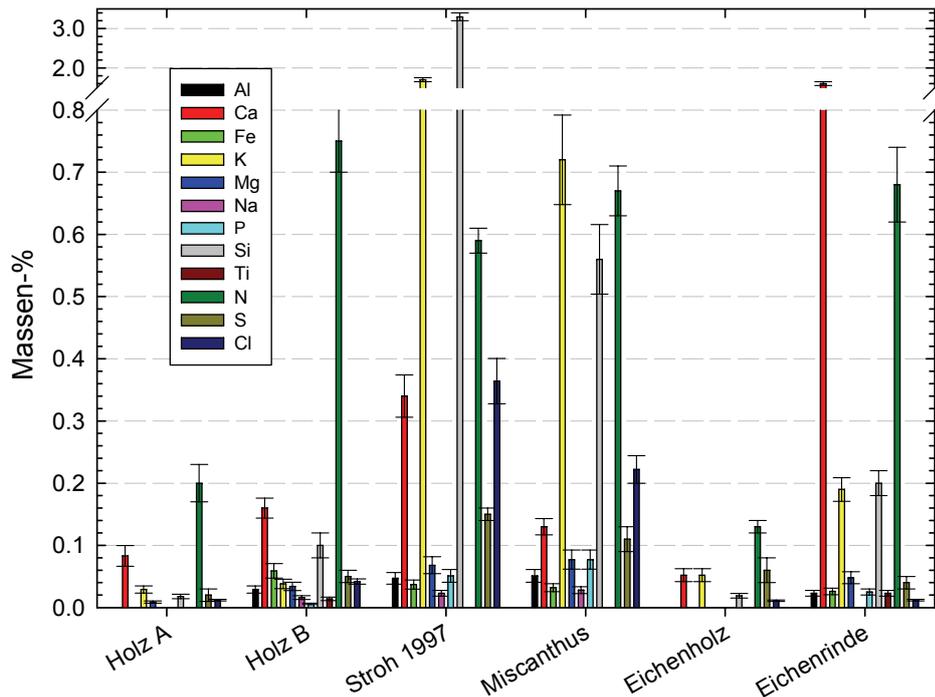


Abb. 4.1: Chemische Zusammensetzung der biogenen Festbrennstoffe.

Insbesondere der Gehalt an Alkalien, Chlor, Silizium und Schwefel ist bei den halmgut-/grasartigen Biomassen bedeutend höher als bei den Hölzern. Zu erklären ist dies durch den Stoffwechsel der Pflanzen: schnell wachsende Pflanzen benötigen größere Mengen an Nährstoffen und Silizium, das unter anderem zur Stabilisierung der Stängel eingesetzt wird [85-87], da keine Verholzung stattfindet. Die hohen Schwermetallgehalte von Holz B und der Eichenrinde stellen Verunreinigungen dar und keine in die Pflanze eingebundene Verbindungen. Da Holz B Industrierestholz ist, wurden bereits bei der Probenpräparation metallische Teile (Stahldrähte) und Kunststoffreste gefunden. Der hohe Titangehalt ist ein Hinweis auf eine TiO_2 -haltige Farbe. Titandioxid (Rutil) dient als weißer Farbstoff. Der hohe Zinkgehalt ist ebenfalls auf metallische Verunreinigungen zurückzuführen. Blei und Zink in der Eichenrinde haben einen ähnlichen Ursprung. Ein großer Teil der Verunreinigungen wurde vermutlich durch den Transport über den Waldboden aufgenommen, aber auch Luftverunreinigung spielt eine Rolle. Durch die Nähe zum verkehrsreichen Ruhrgebiet mit seiner (ehemaligen) Schwerindustrie ist der Schwermetallgehalt ebenfalls höher. Wie für Pflanzen typisch, ist der Natriumgehalt bei allen Proben bedeutend geringer als der Kaliumgehalt, da Natrium im Stoffwechsel der Pflanzen keine Rolle spielt [55].

Da Cadmium häufig als ein in Pflanzen enthaltenes Element diskutiert wird, sei hier erwähnt, dass der Cadmiumgehalt von Stroh 1997 und Miscanthus unterhalb der Nachweisgrenze von 3,5 Massen-ppb liegt. Dass Cadmium häufig in halmgutartigen Pflanzen enthalten ist, liegt an

der Verwendung cadmiumhaltiger Phosphatdünger. Offensichtlich wurde beim Anbau der untersuchten Proben ein Dünger mit sehr niedrigen Cadmium-Gehalten verwendet.

In den reinen Biomassen konnten keine kristallinen Verbindungen nachgewiesen werden.

Die Analyse der Aschen (Abb. 4.2 und Tabelle 4.5) dient als Ausgangsbasis für die weitere Bildung und Zersetzung von mineralischen Verbindungen und somit auch als Quelle für die Gasphase bei der thermochemischen Umwandlung des Kokes und der Asche. In Korrelation mit den XRD Spektren kann eine Aussage über die chemische Bindung der Elemente getroffen werden.

Während bei der Stroh- und Miscanthusasche vor allem Silizium, Kalium und Chlor enthalten sind, enthalten die Holzaschen vor allem Calcium, Kalium und Kohlenstoff. Da die Veraschung bis zur vollständigen Oxidation des organischen Kohlenstoffs durchgeführt wurde, handelt es sich hier um anorganisch gebundenen Kohlenstoff. Dies korreliert mit den XRD-Spektren (Abb. 4.3). Ein großer Anteil des in den Hölzern (vgl. Abb. 4.4) enthaltenen Calciums und Kohlenstoffs wird in Carbonaten, wie CaCO_3 (Calcit) und $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (Fairchildit) gebunden. Eine Ausnahme stellt Holz B-Asche dar, die zwar ebenfalls Calcit enthält, aber anstelle der KCa-Carbonate durch einen höheren Schwefelgehalt größere Mengen von Sulfaten bildet. Der Vergleich von Holz A-Asche mit den Eichenproben ergibt eine gute Übereinstimmung, vor allem mit der reinen Stammholz-Asche.

In der Stroh 1997 und Miscanthus-Asche konnten keine Carbonate festgestellt werden, dafür aber große Mengen KCl (Sylvin), SiO_2 (Quarz), K_2SO_4 (Arcanit) und bei Miscanthus auch KCaPO_4 . Der Mineralgehalt korreliert gut mit der chemischen Analyse, die, wie bereits oben erwähnt, Silizium, Kalium und Chlor als Hauptbestandteile enthält. Die Miscanthusasche enthält neben dem höchsten Gehalt an Phosphor auch eine relativ große Menge Calcium.

Obwohl das Stroh selbst, als auch seine Asche den größten Anteil anorganischer Elemente enthält, sind die im XRD-Spektrum festgestellten Spezies auf drei kristalline Verbindungen begrenzt. Der nach oben gewölbte Untergrund zwischen $18\text{-}35^\circ 2\theta$ ist ein Hinweis auf einen hohen Anteil amorpher Phasen.

Da der eigentliche Vergasungsprozess bei Temperaturen zwischen $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ ablaufen soll, wurden weitere Aschen bei 815°C und 1000°C hergestellt, um die mineralogische Ascheentwicklung verstehen zu können (Abb. 4.4). Vor allem bei den Hölzern kommt es mit steigender Temperatur zu massiven Phasenumwandlungen bzw. Neubildungen, da der thermische Stabilitätsbereich der carbonatischen Hauptphasen überschritten wird. Stattdessen sind in den 815°C und 1000°C Aschen verschiedene neu gebildete Calciumsilikate, Calciumoxid (Portlandit) und Magnesiumoxid (Magnesia) festzustellen.

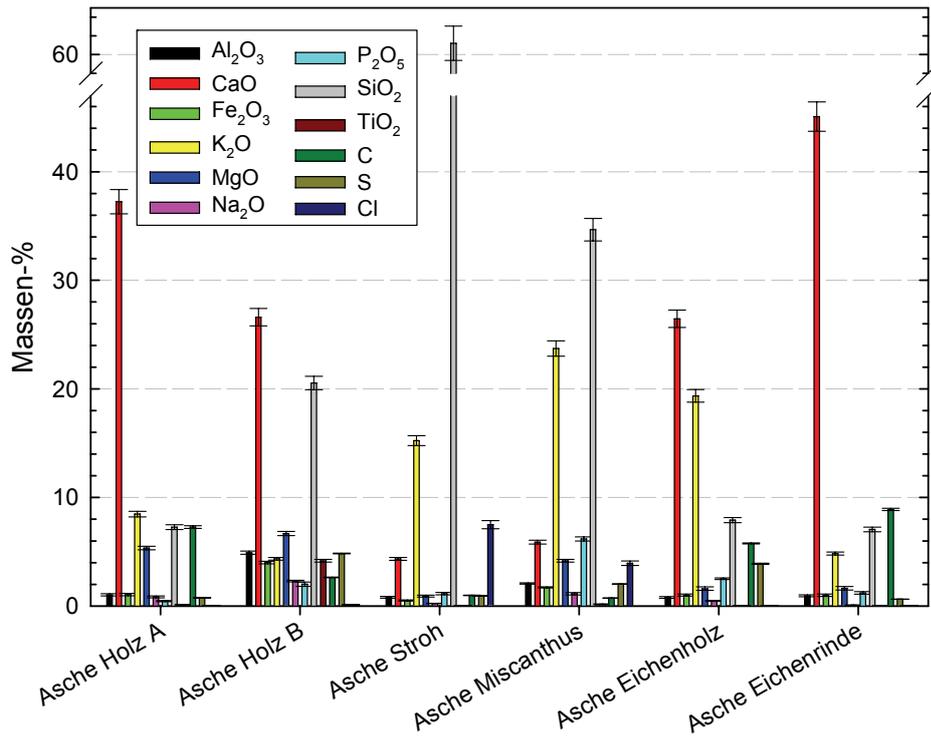


Abb. 4.2: Chemische Zusammensetzung der Brennstoffaschen nach Auslagerung bei 550 °C / 24 h unter Luftatmosphäre. Bis auf C, S und Cl sind Oxide angegeben.

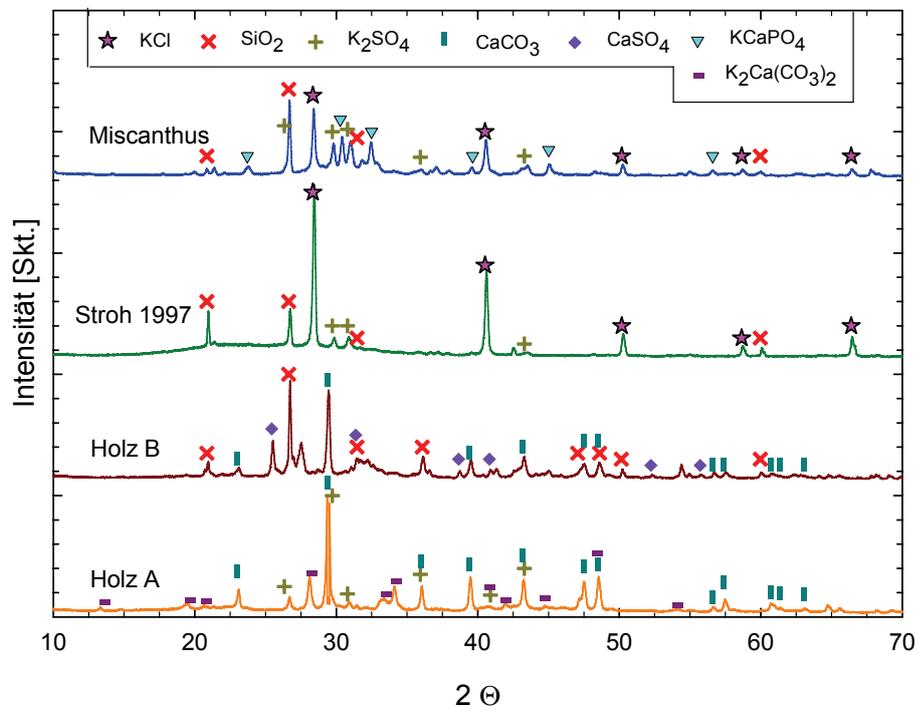


Abb. 4.3: XRD-Spektren von 550 °C Aschen, 24 h unter Luftatmosphäre.

Tabelle 4.5: Chemische Zusammensetzung der 550 °C Aschen [Massen-%].

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	C	S	Cl
Holz A-Asche	1,04 ±0,10	37,2 ±1,1	1,06 ±0,11	8,5 ±0,3	5,34 ±0,16	0,85 ±0,09	0,46 ±0,05	7,3 ±0,2	0,13 ±0,03	7,28 ±0,12	0,764 ±0,011	0,048 ±2,4e-3
Holz B-Asche	4,91 ±0,15	26,6 ±0,8	4,00 ±0,12	4,36 ±0,13	6,7 ±0,2	2,30 ±0,07	2,02 ±0,20	20,5 ±0,3	4,2 ±0,1	2,64 ±0,03	4,84 ±0,03	0,118 ±5,9e-3
Stroh 1997-Asche	0,81 ±0,08	4,3 ±0,1	0,51 ±0,05	15,3 ±0,5	0,92 ±0,09	0,24 ±0,02	1,15 ±0,11	61,2 ±1,8	0,05 ±0,01	0,986 ±0,027	0,955 ±0,013	7,50 ±0,38
Miscanthus-Asche	2,08 ±0,06	5,9 ±0,2	1,72 ±0,1	23,7 ±0,7	4,18 ±0,13	1,13 ±0,11	6,18 ±0,19	34,7 ±1,0	0,17 ±0,03	0,736 ±0,020	2,30 ±0,004	3,95 ±0,20
Eichenholz-Asche	0,79 ±0,08	26,5 ±0,8	1,02 ±0,1	19,4 ±0,6	1,60 ±0,16	0,47 ±0,05	2,52 ±0,08	7,9 ±0,2	0,05 ±0,01	5,77 ±0,04	3,90 ±0,05	0,038 ±0,002
Eichenrinde-Asche	0,95 ±0,09	45,1 ±1,4	1,0 ±0,07	4,84 ±0,15	1,64 ±0,16	0,09 ±0,02	1,21 ±0,12	7,1 ±0,2	0,06 ±0,01	8,9 ±0,1	0,634 ±0,008	0,058 ±0,003

Die in Abb. 4.4 dargestellten Calciumhydroxide sind lediglich Umwandlungsprodukte aus den reinen Oxiden, entstanden durch die Reaktion mit Wasser aus der Atmosphäre:



Es konnten nur Kaliumsulfate als hochtemperaturstabilen Schwefelverbindungen festgestellt werden. Alkalichloridverbindungen sind bei Temperaturen oberhalb 800 °C nicht mehr stabil. Bei Stroh 1997 und Miscanthus ändern sich mit steigender Temperatur ebenfalls die kristallinen Phasen, wenn auch nicht so stark wie bei den Hölzern. Während KCl bei 550 °C noch zu den Hauptphasen gehört, ist es bereits in den 815 °C Aschen nicht mehr detektierbar. Da der Schmelzpunkt von Kaliumchlorid bei 790 °C liegt, ist der Dampfdruck in diesem Temperaturbereich sehr hoch. Bei den Miscanthusaschen nimmt mit steigender Temperatur der Gehalt an reinem SiO₂ zugunsten von KMg-Silikaten ab. Bei Stroh 1997 erfolgt hauptsächlich eine Phasenumwandlung vom Quarz zu den Hochtemperaturmodifikationen Cristobalit und Tridymit. Der in allen Strohaschespektren erkennbare erhöhte Untergrund weist jedoch auf eine größere Menge amorpher Phasen hin.

Zur näheren Identifikation dieser amorphen Phasen wurde eine Rasterelektronenmikroskopieaufnahme (REM) mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) gemacht, welche den amorphen Untergrund als Alumosilikatgläser (Abb. 4.5) identifiziert. Aufgrund des hohen Kaliumanteils wurde eine Kristallisation verhindert. Kalium ist in silikatischen Systemen ein Netzwerkwandler (vgl. 2.5) und depolymerisiert das silikatische Netzwerk.

Der Einfluss der reduzierenden Atmosphäre auf die kristallinen Phasen ist in der vergleichenden Abb. 4.6 zu sehen. Während KCl, SiO₂ und auch KCaPO₄ weiterhin stabil sind, haben sich die Calciumsulfate und Carbonate zu Calciumsulfiden und -oxiden zersetzt. Durch den Überschuss an freiem Calcium bilden sich außerdem calciumhaltige Silikate. K₂SO₄ ist lediglich noch in der Miscanthusasche feststellbar. Da die Intensitäten geringer geworden sind, wird vermutlich die Zeit zur vollständigen Auflösung noch nicht gereicht haben. Begleitende Rechnungen mit FactSage 5.4 und Daten aus der Literatur [88-90] bestätigen dies. Calciumhydroxid ist wie bei den Versuchen unter oxidierenden Bedingungen ein Reaktionsprodukt aus Calciumoxid und Wasser (siehe Gl. (4.1)). In den Holzaschen bildet Kalium keine detektierbaren kristallinen Phasen aus.

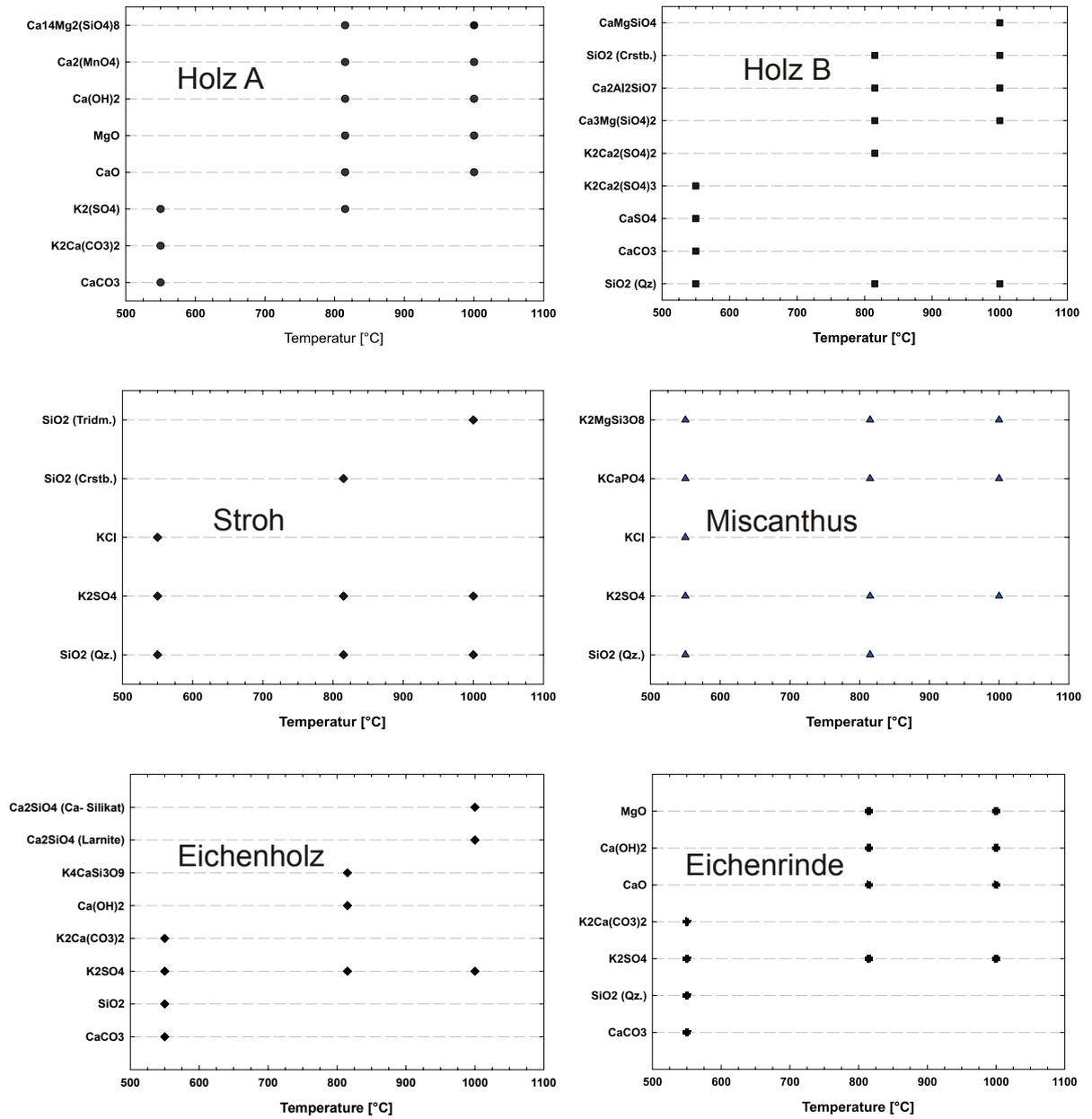


Abb. 4.4: Mineralgehalt der Biomasseaschen bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C unter oxidierenden Bedingungen.

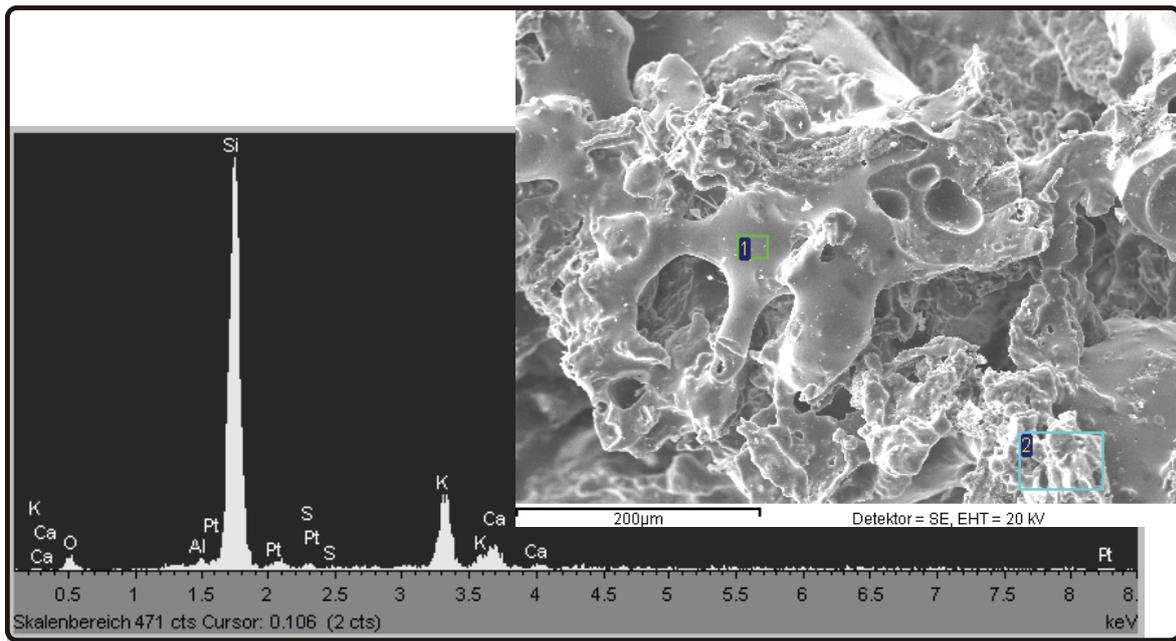


Abb. 4.5: Rasterelektronenaufnahme von Stroh-Asche / Schlacke (1000 °C) und dazugehöriges EDX-Spektrum. Pt wurde als Sputtermaterial verwendet.

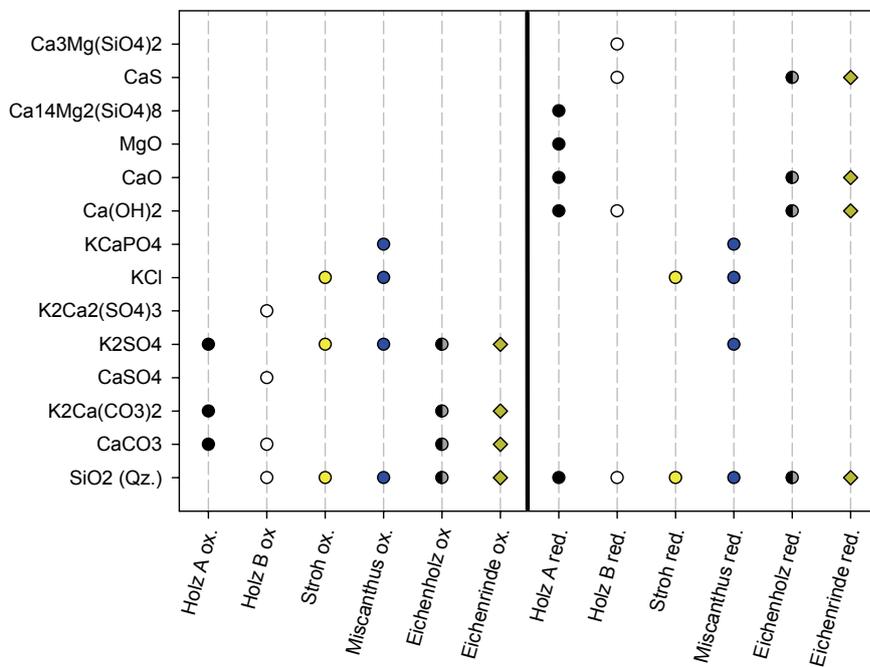


Abb. 4.6: Vergleich von 550 °C Aschen aus verschiedenen Atmosphären. Links die unter Luftatmosphäre ausgelagerten Aschen, rechts die unter Ar/4 % H₂/H₂O für 100 h ausgelagerten Aschen.

5 Freisetzung anorganischer Spezies aus Biomasseaschen

5.1 KEMS und TG Messungen an oxidierten Aschen

Um die Umwandlungs- und Freisetzungstemperaturen von Alkali-, Schwefel- und Chlorverbindungen feststellen zu können, wurden die Biomasseaschen mittels Knudsen Effusions Massenspektrometrie (KEMS) und Differential Thermoanalyse mit Thermogravimetrie (DTA/TG) untersucht. Die Verwendung der KEMS erlaubt Rückschlüsse über die kristallinen Quellen gasförmiger Spezies, auch wenn diese aufgrund ihrer geringen Menge nicht von der XRD detektiert werden können. Zur Identifikation der Verdampfungsquellen wurden die Kalibrationsdaten von SMEDA et al. [91] verwendet. Verlaufen die Messwerte exakt auf den Kalibrationsgeraden, so entstammt das Gas einer Quelle, die der Kalibrationssubstanz entspricht. Verlaufen die Messkurven parallel oberhalb oder unterhalb der Kalibrationsgeraden, so ist die im Gas enthaltene Menge größer oder kleiner. Weicht der Verlauf ab, so gibt es mindestens eine weitere Quelle.

Die für die Kalibration verwendeten Substanzen, ihre Kürzel und die gemessenen Gasspezies sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die grauen Geraden in den KEMS Abbildungen sind die Kalibrationsgeraden von SMEDA [91]. Die farbigen Graphen zeigen die gemessenen Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur.

Da nicht ausreichend Eichenholzasche zur Verfügung stand, wurden keine KEMS- und DTA/TG-Messungen an dieser Probe durchgeführt.

5.1.1 Holz A-Asche aus der Verbrennung mit Luft

Abb. 5.1 zeigt die Ergebnisse einer KEMS-Messung an Holz A-Asche. Im Temperaturbereich 430-630 °C wird Kalium und Kaliumchlorid aus kristallinem Kaliumchlorid freigesetzt. Da offensichtlich sehr wenig KCl in der Asche enthalten ist, verlaufen die Intensitäten unterhalb der Kalibrationsgeraden a und b. Oberhalb von 630 °C werden Kalium und Kaliumchlorid noch immer detektiert, der Messkurvenverlauf weicht aber stark von den Kalibrationswerten ab. Somit gibt es für diese Spezies noch andere Quellen, jedoch in äußerst geringen Mengen. Zwischen 430-630 °C kann SO_2^+ keiner eindeutigen Quelle zugeordnet werden, da die Messwerte zu stark streuen. Oberhalb von 730 °C ist K_2SO_4 die dominierende Quelle, obwohl

bei etwa 850 °C die Intensitäten abnehmen. Dasselbe gilt für K_2O^+ . $K_2SO_4^+_{(g)}$ ist zwischen 800-1000 °C ganz klar K_2SO_4 zuzuordnen.

An den gleichen Ascheproben wurden DTA/TG Messungen vorgenommen, um einerseits die Freisetzungs- und Umwandlungstemperaturen besser zu definieren und um andererseits eine quantitative Aussage treffen zu können. In Abb. 5.2 ist in grün die Thermogravimetrie-Messung und in blau die DTA-Messung für Holz A-Asche aufgetragen. Der erste Masseverlust von rund 24 % zwischen 400 °C-830 °C beruht auf der Zersetzung von $CaCO_3$ und untergeordnet auf der Verdampfung von KCl (K^+ , KCl^+) und $CaSO_4$ (SO_2^+ , >730 °C). Die zweite Stufe des Masseverlusts von ca. 5 % zwischen 830-1150 °C zeigt die Verdampfung von K_2SO_4 und anderer Sulfate und Kaliumverbindungen. Oberhalb von 1150 °C werden letzte Reste des K_2SO_4 freigesetzt und Alkalien aus Silikaten verdampft (6,4 %).

Tabelle 5.1: Untersuchte Gasspezies, dazugehörige Kalibrationssubstanzen und die Abbildungskürzel.

Gasspezies	K^+	KCl^+	SO_2^+	K^+	$K_2SO_4^+$	$CaSO_4^+$	K_2O^+
Kristalline Quelle	KCl	KCl	K_2SO_4	K_2SO_4	K_2SO_4	$CaSO_4$	K_2SO_4
Bezeichnung	a	b	c	d	e	f	g

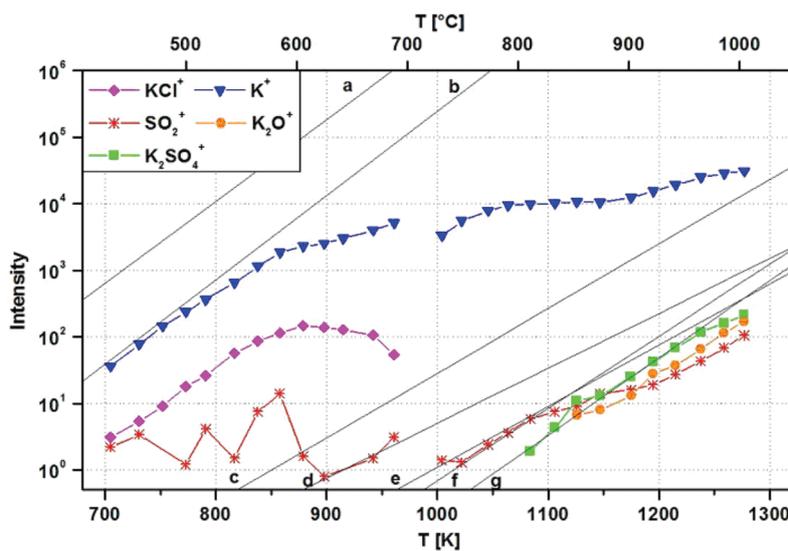


Abb. 5.1: KEMS Messkurven an 550 °C Holz A-Asche. Die grauen Linien stellen die Kalibrationsgeraden der folgenden Reinstoffe dar: a- K^+ (KCl); b- KCl^+ (KCl); c- SO_2^+ (K_2SO_4); d- K^+ (K_2SO_4); e- $K_2SO_4^+$ (K_2SO_4); f- SO_2^+ ($CaSO_4$); g- K_2O^+ (K_2SO_4).

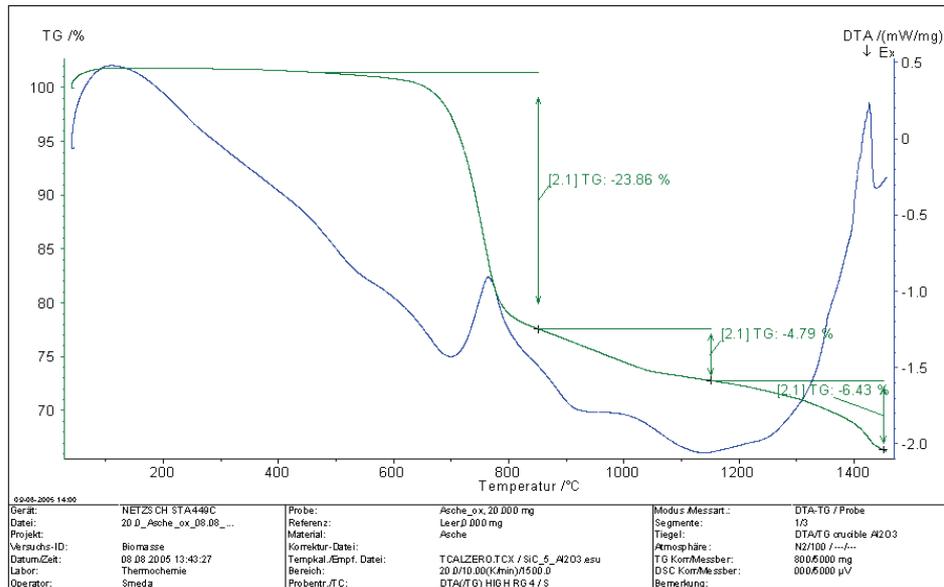


Abb. 5.2: DTA/TG Messung an 550 °C/24 h (Luft) Holz A-Asche.

5.1.2 Holz B-Asche aus der Verbrennung mit Luft

Abb. 5.3 zeigt die KEMS Messkurven für 550 °C Holz B-Asche. Für den unteren Temperaturbereich von 400 °C bis 630 °C gilt dasselbe wie für Holz A-Asche: Kalium und Kaliumchlorid werden aus KCl freigesetzt. Analog zur Holz A-Asche, in der durch die XRD-Messung auch kein KCl festgestellt werden konnte, ist die in der Asche enthaltene Menge äußerst gering. Oberhalb 520 °C ist SO_2^+ detektierbar, korreliert jedoch nicht mit den Kalibrationsgeraden von Calcium- oder Kaliumsulfat. Da die XRD-Analysen (Abb. 4.4) Kalium-Calcium Mischsulfate ergeben haben, ist eine Überlagerung durch diese Spezies wahrscheinlich. Der Vergleich mit den XRD Daten ergibt zwischen 550-815 °C außerdem einen Abbau oder eine Umwandlung von CaSO_4 (Anhydrit) und $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ zu $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$ und Kaliumsilikaten. Oberhalb 800 °C wird K_2O^+ und K_2SO_4^+ freigesetzt. Da die KEMS Daten jedoch erst oberhalb 930 °C parallel zu den Kalibrationsgeraden verlaufen, erfolgt bis etwa 930 °C die Verdampfung beziehungsweise der Umbau von $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$ in K_2SO_4 und Kaliumsilikate.

Der mit der DTA/TG gemessene Masseverlust ist in Abb. 5.4 dargestellt. Der Masseverlust zwischen 420-820 °C beträgt 8 % und beruht hauptsächlich auf der Zersetzung von CaCO_3 und untergeordnet auf der Verdampfung von KCl und CaSO_4 . Zwischen 820-1150 °C beträgt der Verlust mit rund 3 % etwas mehr, die Hauptquelle ist nun K_2SO_4 . Zwischen 1150-1450 °C

werden das restliche Kaliumsulfat und auch ein Teil der Alkalien aus den Silikaten verdampft, was zu einem Masseverlust von 8 % führt.

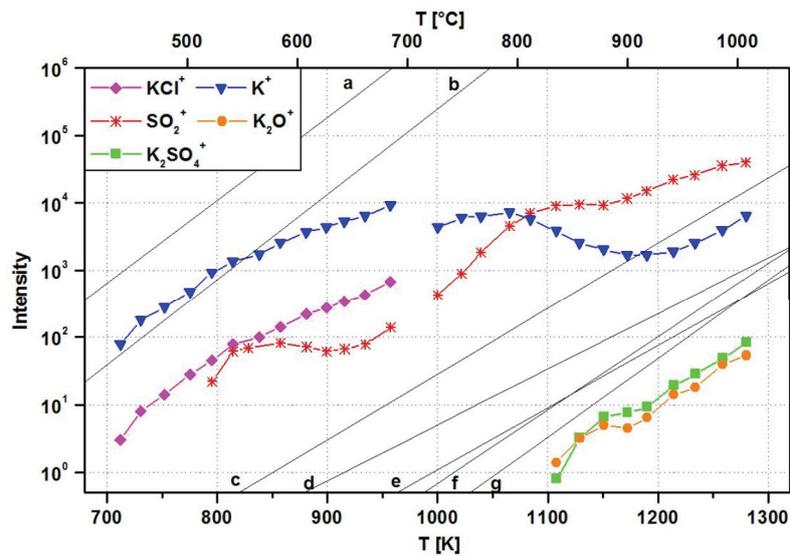


Abb. 5.3: KEMS Messkurven an 550 °C Holz B-Asche. Die grauen Linien stellen die Kalibrationsgeraden der folgenden Reinstoffe dar: a-K⁺(KCl); b-KCl⁺(KCl); c-SO₂⁺(K₂SO₄); d-K⁺(K₂SO₄); e-K₂SO₄⁺(K₂SO₄); f-SO₂⁺(CaSO₄); g-K₂O⁺(K₂SO₄).

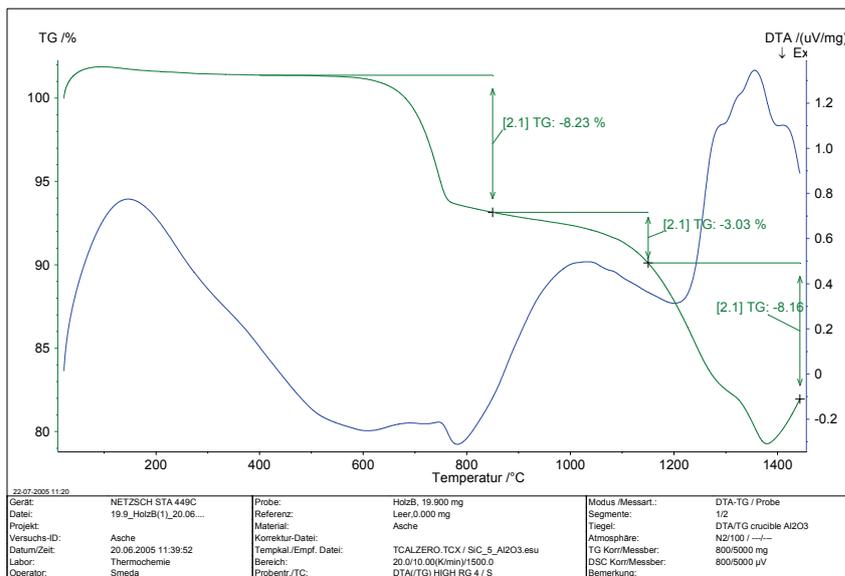


Abb. 5.4: DTA/TG Messung an 550 °C/24 h (Luft) Holz B-Asche.

5.1.3 Stroh 1997-Asche aus der Verbrennung mit Luft

Im Bereich von 430-700 °C passen Freisetzungskurven von Kalium und Kaliumchlorid sowohl bezüglich Parallelität als auch Intensität sehr gut zu den Kalibrationsdaten von KCl (Abb. 5.5). Dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit der chemischen Analyse, da die Strohprobe mit Abstand die höchsten Kalium- und Chlorgehalte aufweist. Die XRD-Daten, die Kaliumchlorid als kristalline Phase nachgewiesen haben, korrelieren mit den chemischen Analysen. Oberhalb von 700 °C sind die K^+ (KCl) Messwerte in Bezug auf die Kalibration verschoben, da es entweder fast vollständig verdampft ist oder amorph vorliegt. Die verschobenen SO_2^+ (K_2SO_4) Messwerte im Bereich 730-900 °C sind wahrscheinlich erneut ein Ergebnis verschiedener Quellen, da K_2SO_4 bei allen untersuchten Temperaturen in der Asche zu finden ist und die Messwerte sich oberhalb von 900 °C an die Kalibrationsdaten annähern. Die geringen K_2O^+ Signale oberhalb von 930 °C sind auf eine weitgehende Verarmung der Probe an K_2SO_4 zurückzuführen.

Der Verlust der Masse erfolgt, wie bei den Hölzern, dreistufig. Es gibt jedoch einen sehr auffälligen Unterschied (Abb. 5.6). In der zweiten Stufe zwischen 800-1150 °C wird mit fast 14 % Masseverlust der weitaus größte Anteil aller Aschen verdampft.

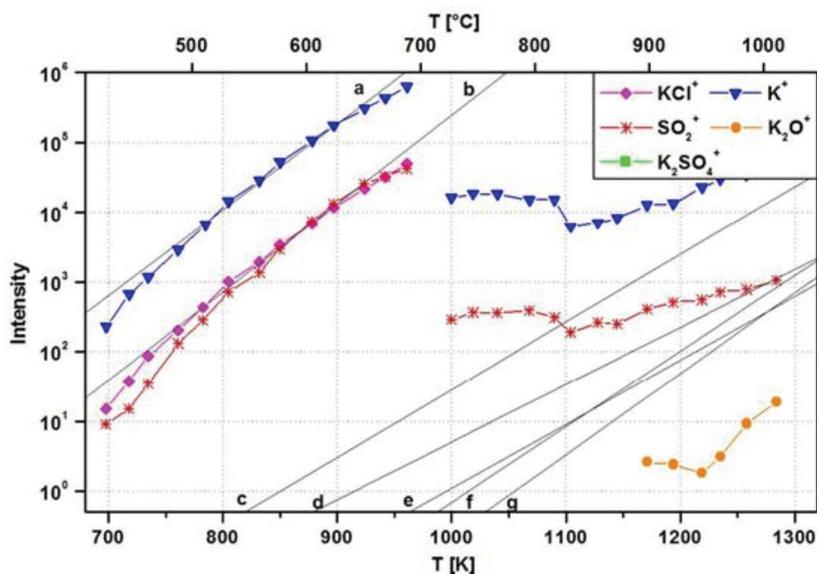


Abb. 5.5: KEMS Messkurven an 550 °C Stroh 1997-Asche. Die grauen Linien stellen die Kalibrationsgeraden der folgenden Reinstoffe dar: a- K^+ (KCl); b- KCl^+ (KCl); c- SO_2^+ (K_2SO_4); d- K^+ (K_2SO_4); e- $K_2SO_4^+$ (K_2SO_4); f- SO_2^+ ($CaSO_4$); g- K_2O^+ (K_2SO_4).

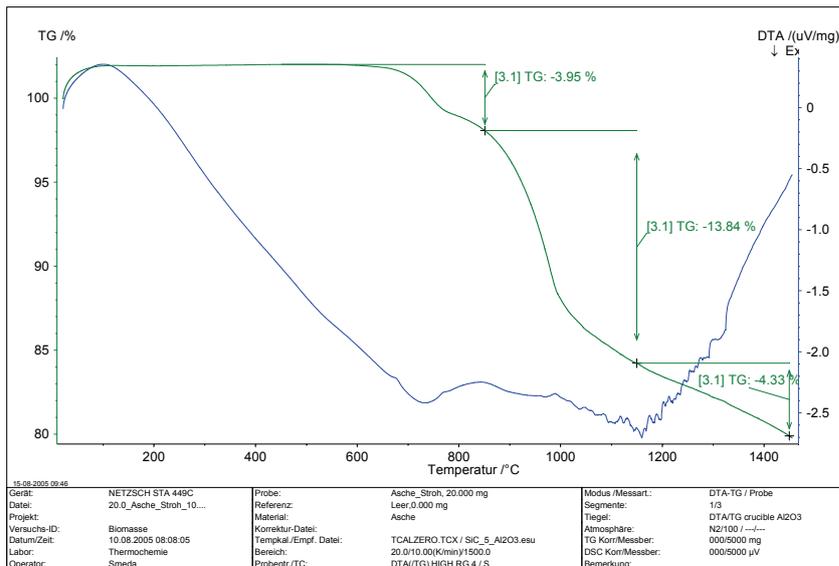


Abb. 5.6: DTA/TG Messung an 550 °C/24 h (Luft) Stroh 1997-Asche

Die Verdampfungsquellen sind Kaliumchlorid und die Sulfate. Aufgrund der hohen Heizrate von 10 K/min sind die Temperaturen jedoch etwas nach oben verschoben. Zwischen 630-820 °C erfolgt die Freisetzung von Kaliumchlorid (4 %) und oberhalb 1150 °C von K_2SO_4 und Kalium aus Silikaten (4,3 %).

5.1.4 Miscanthus-Asche aus der Verbrennung mit Luft

Wie bei den Messungen an Stroh 1997 stimmen im Bereich 430-680 °C die K^+ und KCl^+ Messwerte gut mit den Kalibrationsgeraden überein (Abb. 5.7). Da der Gehalt an Kalium und Chlor der Miscanthusaschen niedriger als der der Strohasche ist, sind auch die Intensitäten etwas geringer. Bei Temperaturen oberhalb 680 °C lassen sich weder SO_2^+ noch K^+ einer Quelle zuordnen, obwohl K_2SO_4 sehr gut mit der XRD detektierbar ist. Es kommt also wieder zu Überlagerungen durch verschiedene Sulfate. Aufgrund des hohen Calciumanteils in den Aschen vermutlich durch CaK-Mischsulfate. Im Gegensatz zu den übrigen Proben gibt es für die Kaliumfreisetzung, neben K_2SO_4 und den Silikaten, noch eine weitere relevante Quelle: $KCaPO_4$. Da jedoch keine Daten zur Phosphatverdampfung vorliegen, kann dies nicht näher spezifiziert werden.

Der Masseverlust aus der Miscanthusasche ähnelt sehr dem der Strohasche. Zwischen 600-830 °C werden 2,4 % verdampft, was auf die Freisetzung von KCl zurückzuführen ist. Zwischen 830-1050 °C werden außerdem die Sulfate verdampft (9,9 %). Obwohl diese zweite

Stufe des Masseverlusts, im Vergleich zu den Hölzern, wieder viel stärker ausfällt, bleibt er geringer als beim Stroh 1997. Die DTA Kurve zeigt in diesem Bereich ein Plateau (Abb. 5.8), was auf Phasenumwandlungen hinweist. Oberhalb 1150 °C werden die restlichen Sulfate und Silikate freigesetzt und eventuell auch geringe Mengen des KCaPO_4 (7,3 %).

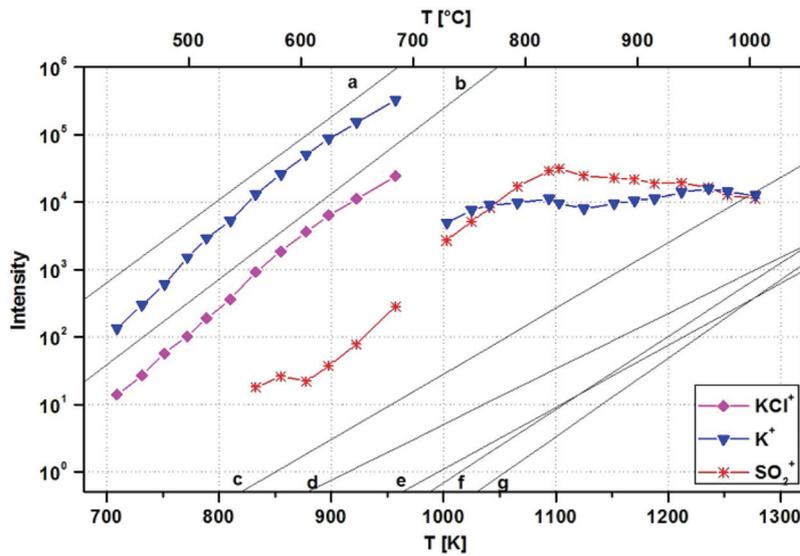


Abb. 5.7: KEMS Messkurven an 550 °C Miscanthus-Asche. Die grauen Linien stellen die Kalibrationsgeraden der folgenden Reinstoffe dar: a- K^+ (KCl); b- KCl^+ (KCl); c- SO_2^+ (K_2SO_4); d- K^+ (K_2SO_4); e- K_2SO_4^+ (K_2SO_4); f- SO_2^+ (CaSO_4); g- K_2O^+ (K_2SO_4).

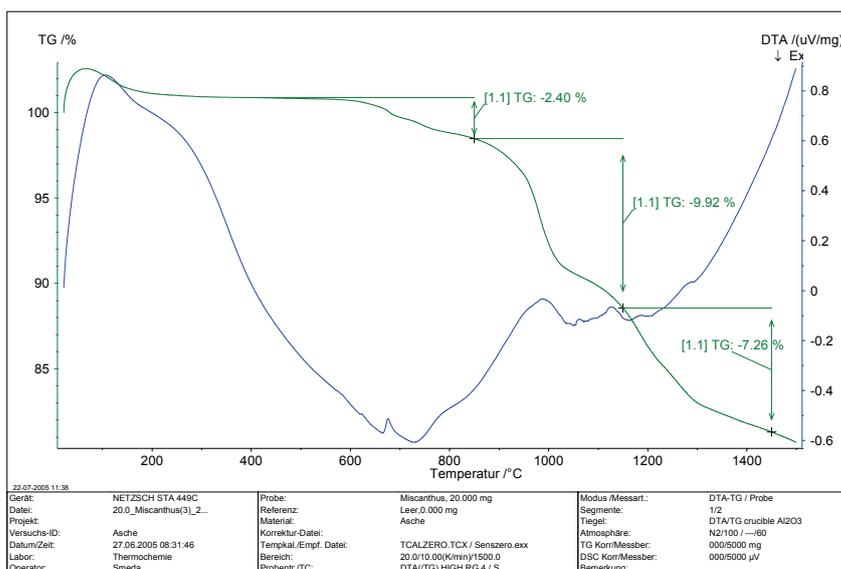


Abb. 5.8: DTA/TG Messung an 550 °C/24 h (Luft) Miscanthus-Asche

5.1.5 Eichenholz-Asche aus der Verbrennung mit Luft

Das Freisetzungsspektrum der Eichenholz-Asche (Abb. 5.9) ähnelt sehr dem Spektrum der Holz A Probe. Durch den geringen Kalium- und Chlorgehalt liegen die K^+ - und KCl^+ -Signale zwischen $430\text{ }^\circ\text{C}$ und $680\text{ }^\circ\text{C}$ weit unterhalb der Kalibrationsgeraden. Oberhalb $630\text{ }^\circ\text{C}$ knicken die Messwerte nach unten ab. Da sich die KCl^+ Messwerte ähnlich verhalten, ist die Asche bei $680\text{ }^\circ\text{C}$ an KCl verarmt. SO_2^+ lässt sich im gleichen Temperaturintervall keiner einzelnen Quelle zuordnen. Oberhalb $730\text{ }^\circ\text{C}$ ist K^+ nicht mehr klar zuzuordnen. Da sowohl die SO_2^+ , als auch die $K_2SO_4^+$ -Werte nicht parallel zu Kalium laufen, handelt es sich um unterschiedliche Quellen. Lediglich zwischen $830\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ ist die SO_2^+ -Quelle K_2SO_4 zuzuordnen. K_2SO_4 ist kaum detektierbar.

Aufgrund des hohen Calciumgehalts der Eichenasche sind die Überlagerungseffekte hauptsächlich auf Kalium-Calcium Mischsulfate zurückzuführen.

Durch die Zersetzung der Hauptkomponente $CaCO_3$ und anderer Carbonate sind über 16 % der Asche bereits bis $630\text{ }^\circ\text{C}$ freigesetzt (Abb. 5.10). Die oben beschriebene Verdampfung von KCl spielt für den Masseverlust eine untergeordnete Rolle. Zwischen $630\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt die restliche Freisetzung der Alkalichloride und teilweise des Kaliumsulfats. Oberhalb $1150\text{ }^\circ\text{C}$ werden das restliche K_2SO_4 und Kalium aus den Silikaten verdampft.

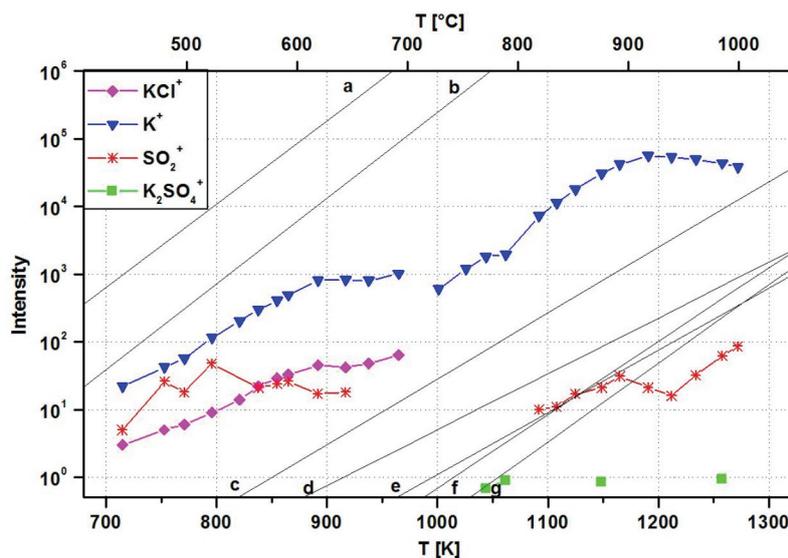


Abb. 5.9: KEMS Messkurven an $550\text{ }^\circ\text{C}$ Eichenholz-Asche. Die grauen Linien stellen die Kalibrationsgeraden der folgenden Reinstoffe dar: a- K^+ (KCl); b- KCl^+ (KCl); c- SO_2^+ (K_2SO_4); d- K^+ (K_2SO_4); e- $K_2SO_4^+$ (K_2SO_4); f- SO_2^+ ($CaSO_4$); g- K_2O^+ (K_2SO_4).

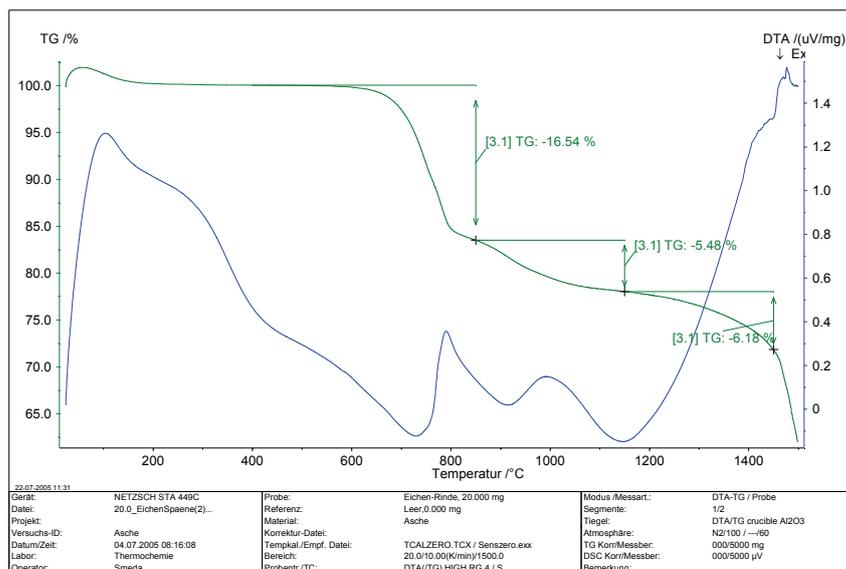


Abb. 5.10: DTA/TG Messung an 550 °C/24 h (Luft) Eichenholz-Asche.

5.1.6 Eichenrinde-Asche aus der Verbrennung mit Luft

Der relativ hohe Kaliumgehalt der Eichenrinde spiegelt sich in den vergleichsweise hohen Intensitäten der freigesetzten Spezies wieder (Abb. 5.11). Zwischen 430-580 °C verlaufen die K^+ und KCl^+ Werte parallel zu den Kalibrationsgeraden. Bei etwa 600 °C ist die Asche schon stark an KCl verarmt und die Intensitäten sinken ab. Im weiteren Verlauf nähern sich die K^+ -Intensitäten der K_2SO_4 -Gerade an, um ab 900 °C deckungsgleich zu verlaufen.

Wie bei allen anderen Holzaschen lässt sich SO_2^+ auch bei der Eichenrinde erst oberhalb 900 °C einer einzelnen Quelle zuordnen (K_2SO_4), wenn auch mit recht geringen Intensitäten. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt die Freisetzung aus verschiedenen Quellen, das heißt Mischsulfaten. Im Gegensatz zum Eichenholz ist ab 800 °C auch K_2O^+ messbar, des Weiteren $K_2SO_4^+$ mit höherer Intensität. Zwischen 800 °C und 900 °C steigen die Intensitäten an, um ab etwa 900 °C sehr gut mit dem K^+ Signal zu korrelieren, was bedeutet, dass oberhalb 900 °C die Schwefelfreisetzung hauptsächlich aus K_2SO_4 stattfindet.

Die DTA/TG Messungen korrelieren sehr gut mit der chemischen Analyse und den XRD-Spektren, welche bereits einen hohen Anteil an Karbonaten ergeben haben. Da die Eichenrinde den größten Masseverlust zwischen 630-830 °C aller untersuchten Proben zeigt, ist dies dem Zerfall von $CaCO_3$ und mit Einschränkungen auch $K_2Ca(CO_3)_2$ zuzuschreiben. Durch die kaum feststellbaren Überlagerungen der K^+ -Intensitäten im KEMS Spektrum wird

jedoch nur relativ wenig $K_2Ca(CO_3)_2$ zersetzt, oder das freiwerdende Kalium sofort in Sulfate und Silikate eingebunden.

In welchem Verhältnis Verunreinigungen durch Lagerung und Transport der Stämme zu den in der Biomasse enthaltenen Carbonaten stehen, ist anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht zu klären.

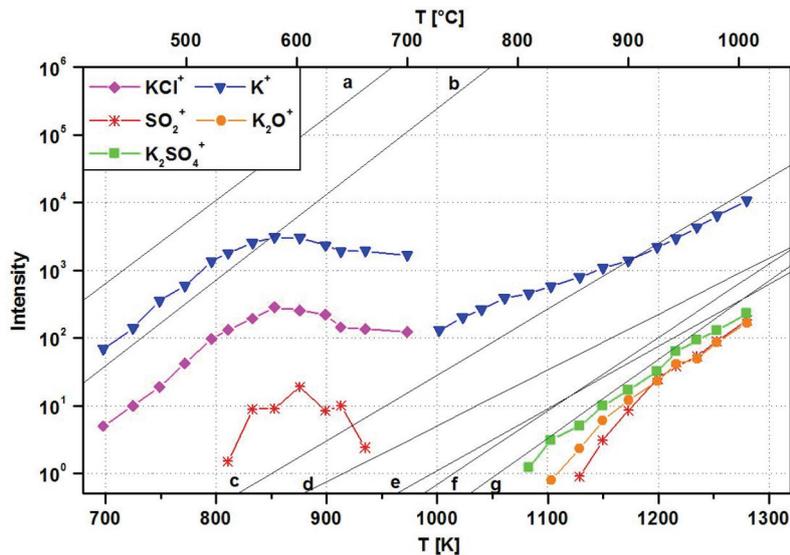


Abb. 5.11: KEMS Messkurven an 550 °C Eichenrinde-Asche. Die grauen Linien stellen die Kalibrationsgeraden der folgenden Reinstoffe dar: a-K⁺(KCl); b-KCl⁺(KCl); c-SO₂⁺(K₂SO₄); d-K⁺(K₂SO₄); e-K₂SO₄⁺(K₂SO₄); f-SO₂⁺(CaSO₄); g-K₂O⁺(K₂SO₄).

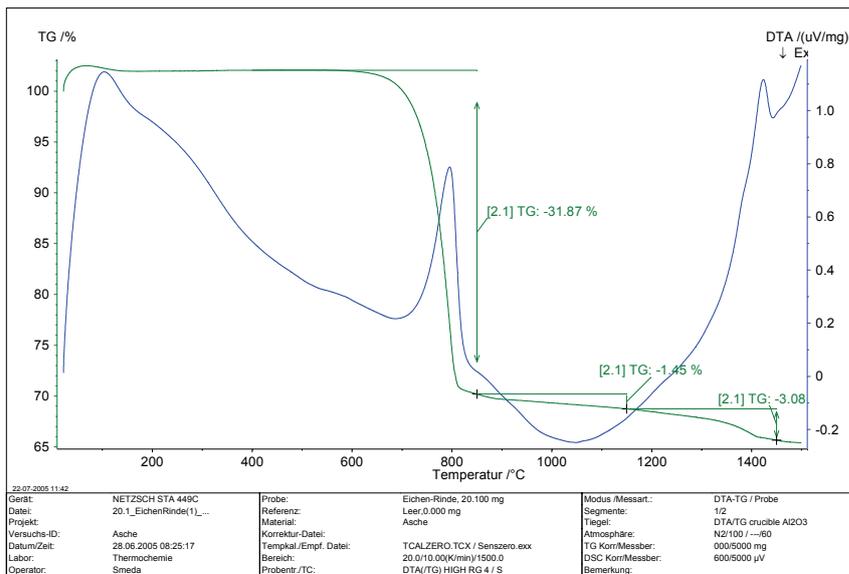


Abb. 5.12: DTA/TG Messung an 550 °C/24 h (Luft) Eichenrinde-Asche.

5.2 TG-Messungen an reduzierten Aschen

Wie bereits oben erwähnt, wurden die zuvor bei 550 °C unter oxidierenden Bedingungen hergestellten Aschen nochmals bei 550 °C für 100 h unter Ar/4 % H₂/H₂O Atmosphäre ausgelagert, um den Effekt einer reduzierenden Vergasungsatmosphäre auf die kristallinen Phasen abschätzen zu können. Die Verwendung der zuvor oxidierten Aschen war durch den zu hohen Restkohlenstoffgehalt in den Aschen aus der Vergasungsatmosphäre notwendig.

5.2.1 Holz A-Asche aus H₂-reicher Atmosphäre

Auffällig ist der frühe Masseverlust von circa 1,7 % knapp oberhalb 100 °C (Abb. 5.13), welcher auf die Freisetzung adsorptiv gebundenen Wassers zurückzuführen ist. Im nächsten Schritt, bis 500 °C, wird erneut H₂O freigesetzt (9,3 %). Die Freisetzung erfolgt diesmal jedoch aus Calciumhydroxid, welches nach der Auslagerung in der wasserhaltigen Atmosphäre des Ofens nach Gleichung (4.1) entstanden ist. Obwohl mit der Röntgendiffraktometrie keine Carbonate mehr festzustellen sind, geht der Masseverlust von 9,4 % bis etwa 1100 °C hauptsächlich auf die Zersetzung von Carbonaten zurück. Mit steigender Temperatur zersetzen sich zunehmend Sulfide und Kaliumchlorid. Vergleicht man Abb. 5.13 mit Abb. 5.2 und summiert die Massenverluste der Karbonate und des Kaliumchlorids auf, erscheint der Masseverlust der reduzierten Aschen mit 19 % gut 10 % geringer auszufallen als bei den oxidierten Aschen. Diese Differenz ist auf den bereits stattgefundenen Zerfall von Carbonaten zurückzuführen.

Die letzte Freisetzungsstufe ab 1100 °C beginnt im Vergleich mit den oxidierten Aschen gut 50 K früher und der Masseverlust liegt mit 10 % etwa 4 % über dem der oxidierten Aschen. Dies ist in erster Linie auf die Dominanz von Sulfiden zurückzuführen. Die in der reduzierten Asche vorliegenden Sulfide sind thermisch weniger stabil als die Sulfate und zerfallen somit früher.

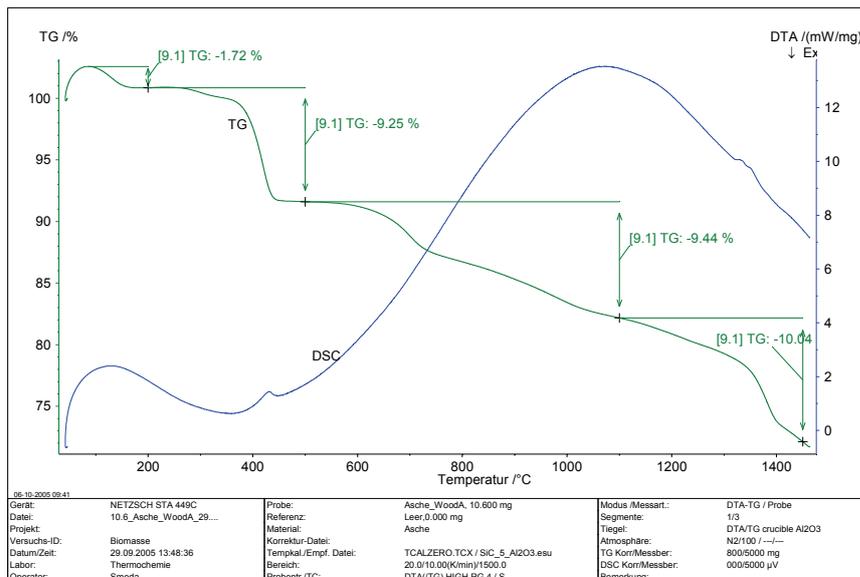


Abb. 5.13: DTA/TG Messung an 550 °C/100 h (Ar/4 % H₂/ H₂O) Holz A-Asche.

5.2.2 Holz B-Asche aus H₂-reicher Atmosphäre

Abb. 5.14 zeigt die thermogravimetrische Kurve von Holz B-Asche nach der Auslagerung in H₂-reicher Atmosphäre. Bis 450 °C wird Wasser aus Ca(OH)₂ freigesetzt. Der Masseverlust bis 830 °C beträgt mit 1,7 % nur ca. 20 % der oxidierten Asche, da die Carbonate bereits zersetzt wurden. Bis etwa 1150 °C ist der Masseverlust von 3,7 % etwas höher als der der oxidierten Aschen, was neben KCl vor allem dem Zerfall von Calciumsulfid zuzuschreiben ist. Oberhalb 1150 °C fällt somit der Masseverlust mit 5,7 % niedriger aus, da in diesem Bereich in erster Linie Kalium aus den Silikaten freigesetzt wird, aber kein Schwefel mehr aus Kaliumsulfat.

5.2.3 Stroh 1997-Asche aus H₂-reicher Atmosphäre

Aufgrund eines wesentlich geringeren Anteils an Calcium, Carbonaten und somit auch an Calciumhydroxid unterscheidet sich die Freisetzung aus den reduzierten Aschen bis 400 °C kaum von den oxidierten (Abb. 5.15). Zwischen 830-1150 °C wird vor allem KCl verdampft. Da Schwefel in den Aschen aus der Vergasungsatmosphäre nun aber hauptsächlich in relativ instabiler sulfidischer Form vorliegt, liegt der Masseverlust etwa 2 % höher als bei den

oxidierten Aschen. Ab 1150 °C werden hauptsächlich Kalium aus Silikaten und restliche Schwefelverbindungen verdampft.

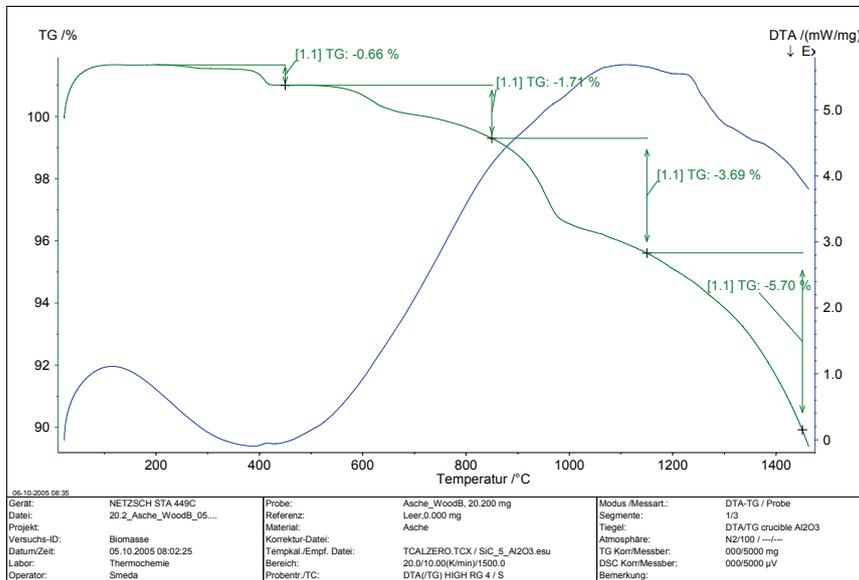


Abb. 5.14: DTA/TG Messung an 550 °C/100 h (Ar/4 % H₂/ H₂O) Holz B-Asche.

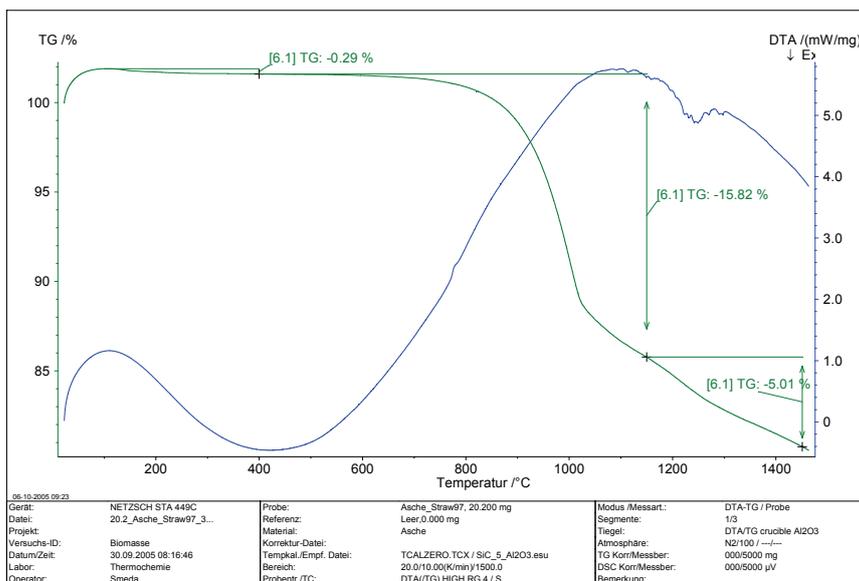


Abb. 5.15: DTA/TG Messung an 550 °C/100 h (Ar/4 % H₂/ H₂O) Stroh 1997-Asche.

5.2.4 *Miscanthus-Asche aus H₂-reicher Atmosphäre*

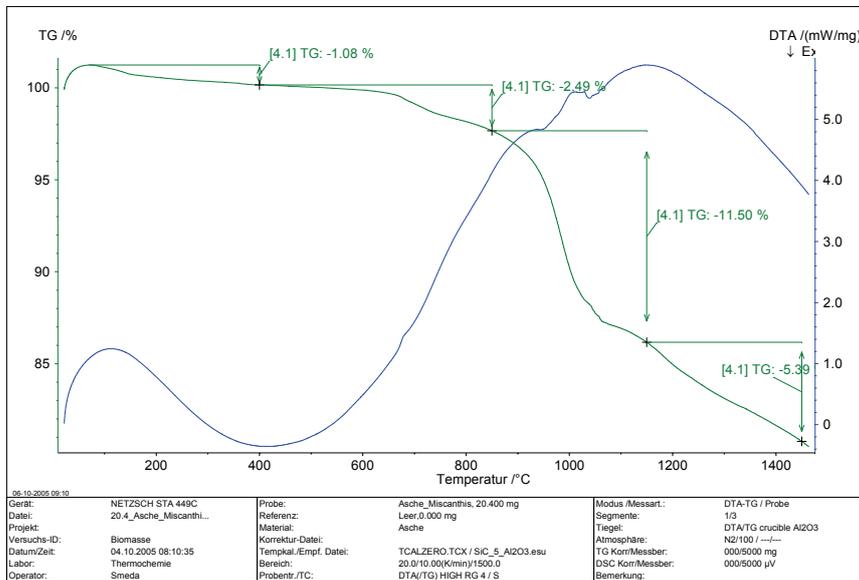
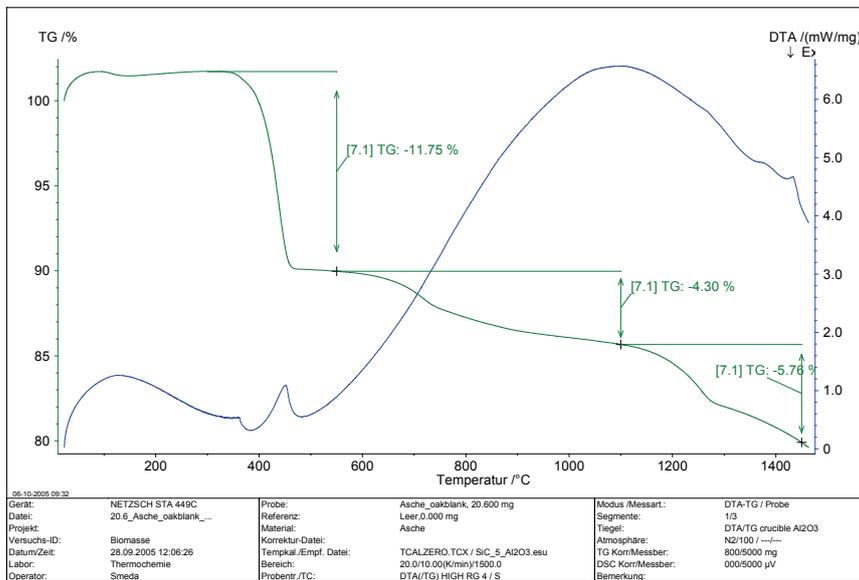
Bis 400 °C wird adsorptiv gebundenes Wasser freigesetzt und Ca(OH)₂ zersetzt, was zu einem Masseverlust von 1 % führt. Der im Vergleich zur Strohasche minimal höhere Calciumgehalt korreliert sehr gut mit dem ersten Verdampfungsschritt. Bis 830 °C erfolgt die Verdampfung von KCl mit 2,5 %. Dieser Wert entspricht fast exakt dem der oxidierten Aschen. Ab 830 °C kommen zum KCl das noch immer in der Asche vorhandene Kaliumsulfat, aber auch sulfidische Verbindungen hinzu (11,5 %). Da im Vergleich zu den oxidierten Aschen mehr Schwefel bei niedrigeren Temperaturen freigesetzt wird, fällt der Masseverlust oberhalb 1150 °C mit 5,4 % etwa 2 % niedriger aus als unter oxidierenden Bedingungen. Die 5,4 % Masseverlust stellen jedoch wieder die Summe aus Sulfatverdampfung und der Freisetzung von Kalium aus den Silikaten dar. Bei den Sulfaten handelt es sich um Relikte aus der Veraschung unter Luftatmosphäre.

5.2.5 *Eichenholz-Asche aus H₂-reicher Atmosphäre*

Aufgrund des geringen Aschegehalts des Eichenholzes und somit der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge waren keine DTA/TG Untersuchungen möglich. Da die Röntgen-diffraktometrie-messungen jedoch auch für die Eichenholz-Asche eine Umwandlung der Sulfate in Sulfide und der Carbonate in CaO und Ca(OH)₂ zeigen, sind Masseverlustverschiebungen zu niedrigeren Temperaturen sehr wahrscheinlich.

5.2.6 *Eichenrinde-Asche aus H₂-reicher Atmosphäre*

Der hohe Calciumgehalt, beziehungsweise die Zersetzung des Umwandlungsprodukts Ca(OH)₂, führt bis etwa 550 °C zu einem Masseverlust von annähernd 12 % (Abb. 5.17). Im sehr großen Temperaturintervall 550-1100 °C beträgt die Summe aus verdampftem KCl, CaS und eventuell restlichen Carbonaten 4,3 %. Der Masseverlust oberhalb 1100 °C kann mit den im XRD identifizierten Phasen nicht spezifiziert werden.

Abb. 5.16: DTA/TG Messung an 550 °C/100 h (Ar/4 % H₂/H₂O) Miscanthus-Asche.Abb. 5.17: DTA/TG Messung an 550 °C/100 h (Ar/4 % H₂/H₂O) Eichenrinde-Asche.

5.3 Schlussfolgerung

Die größten Unterschiede in den Aschezusammensetzungen und somit von Phasenstabilitäten bestehen in der geringeren Stabilität der Carbonate und Sulfate unter Vergasungsbedingungen. Insbesondere die Bildung von Sulfiden in wasserstoffreicher Atmosphäre führt zu einer erhöhten Schwefelfreisetzung bei niedrigeren Temperaturen. Dies hat für das zu untersuchende Temperaturintervall von 800-1000 °C zur Folge, dass mehr Schwefel in die Gasphase übergeht. Die Phasenstabilität und Freisetzung von KCl hingegen scheint weitgehend unbeeinflusst zu sein, dasselbe gilt für die Silikate.

6 Freisetzung anorganischer Spezies aus biogenen Festbrennstoffen

Freisetzungsmessungen wurden mit diskontinuierlicher und kontinuierlicher Probenzufuhr bei Temperaturen von 800 °C, 900 °C und 1000 °C durchgeführt.

6.1 Versuchsaufbau der Freisetzungsversuche mit dem Molekularstrahl-massenspektrometer (MSMS)

6.1.1 Rohrofen mit diskontinuierlicher Brennstoffzufuhr

Für die diskontinuierlichen Versuche unter Atmosphärendruck wurde ein Rohrofen (vgl. Abb. 6.1) verwendet. Das Rohr besteht aus Aluminiumoxid (Korund).

Der Ofen selbst wird durch fünf voneinander unabhängig regelbare Heizzonen betrieben. Am Gasauslass befindet sich eine Zusatzheizung, um die Kondensation gasförmiger Spezies zu verhindern. Die Auslassöffnung des Keramikrohrs wird über die Einlassdüse des MSMS geführt und zusätzlich mit Mullitwatte abgedichtet, um das Ansaugen von Fremdluft zu verhindern.

Gas- und Probeneinlass des Reaktorrohres bestehen aus einer Messingkappe, die im unbeheizten Bereich mittels O-Ringen abgedichtet wird. Durch die Kappe wird ein Korundstab geführt, an dessen Spitze ein Platinschiffchen mit 40 mg Probe befestigt wird. Zu Beginn der Experimente befindet sich die Probe im kühlen Bereich des Rohres, während das MSMS bereits das Gas analysiert. Nach ca. 20 Sekunden wird die Probe schnell in die heiße Zone des Ofens eingeführt und die Freisetzungsprodukte in Echtzeit analysiert.

In Abhängigkeit von der eingestellten Gasatmosphäre (oxidierend / reduzierend) werden die Heizzonen nach der Freisetzungszone auf derselben Temperatur gehalten oder zum Cracken organischer Verbindungen auf 1450-1500 °C aufgeheizt. In Abb. 6.1 sind die Temperaturprofile während der Versuche graphisch dargestellt.

Die Verwendung einer thermischen Crackstrecke ist unter reduzierenden Bedingungen unverzichtbar, da sonst die in dieser Arbeit untersuchten Spezies von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, auf den selben Verhältnissen von m/z überlagert werden. Abb. 6.2 zeigt den Effekt der Crackstrecke auf die organischen Bestandteile des Gases. Da durch das Cracken langkettige Moleküle in sehr kurzkettige zerlegt werden, sind Messungen im Bereich $m/z < 20$ nicht sinnvoll, da hier die Fragmente wieder auftauchen. Zudem sind auch wenige Massen oberhalb $m/z 20$ noch von organischen Fragmenten besetzt, wie in Abb. 6.2 zu sehen

ist. Auf m/z 64 befindet sich das Fragment $C_5H_4^+$ und zweifach ionisiertes Naphthalin ($C_{10}H_8^{++}$). Auf m/z 76 ist $C_6H_4^+$ zu sehen.

Generell werden die organischen Bestandteile jedoch fast vollständig thermisch zerstört (Abb. 6.2).

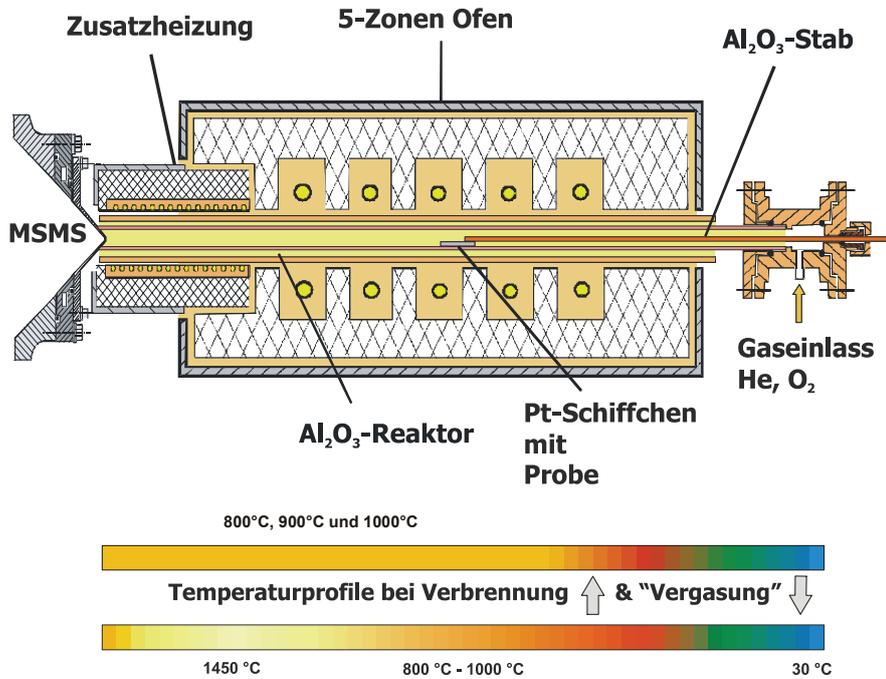


Abb. 6.1: Rohrofen mit MSMS bei diskontinuierlichen Freisetzungsversuchen unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen.

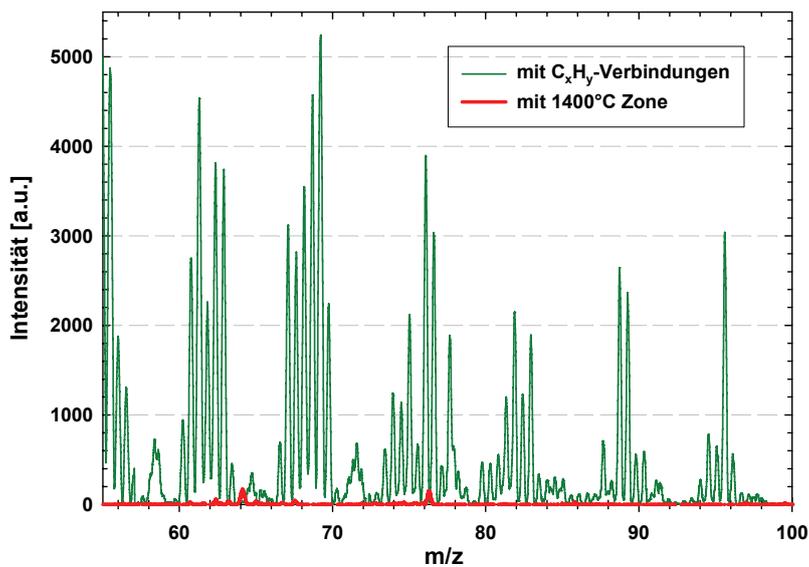


Abb. 6.2: Spektrum aus Vorversuchen zur Effektivität der thermischen Crackstrecke.

6.1.2 *Wirbelschichtreaktor mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr*

Um längere Freisetzungs- bzw. Messzeiten zu erhalten und um ein definiertes Sauerstoff / Brennstoffverhältnis einstellen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein keramischer Wirbelschichtreaktor entwickelt und von der Korschbroicher Firma TKF gebaut.

Der generelle Aufbau ist an reale Wirbelschichtreaktoren mit stationärer Wirbelschicht angelehnt, wie im Kapitel 2.2 dargestellt. Abb. 6.3 zeigt den Aufbau des Keramikreaktors. Die maßgeblichen Unterschiede zwischen Labor- und Realreaktor sind die Brennstoffzufuhr und ein fehlender Zyklon zur Flugascheabscheidung.

Die Brennstoffzufuhr erfolgt durch Einblasen von Helium als Trägergas in das Wirbelbettmaterial. Der zur Teiloxidation notwendige Sauerstoff wird von unten durch eine Quarzglas-Gasvorwärmstrecke eingebracht. Beide Gasströme dienen zur Fluidisierung des Bettmaterials.

Abb. 6.4 zeigt den Versuchsaufbau mit dem Wirbelschichtreaktor und brennendes Produktgas an der Einlassöffnung des MSMS während der Vergasung von Holz A. Während der Messung wird die Nase des MSMS direkt im Reaktorauslass platziert, um eine Reaktion mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden.

Das Helium / Brennstoffgemisch in der Brennstoffzufuhr wird auf maximal 580 °C vorgeheizt, um ein Verstopfen des Zuführungsrohres mit vorzeitig reagierendem Brennstoff zu vermeiden.

Die Verwendung von Al_2O_3 -Keramik für den Reaktor und die Brennstoffzufuhr ist einerseits notwendig, um Reaktionen von Alkalien mit dem Reaktorwerkstoff zu vermeiden, andererseits, um eine thermische Zerstörung organischer Gasbestandteile bei hohen Temperaturen zu ermöglichen. Dazu wird ein zusätzliches Rohr, das vertikal betrachtet etwa in die Mitte des Reaktorrohres ragt, auf ca. 1500 °C erwärmt. Um einen Ascheeintrag in diesen Abzweig zu vermeiden, wird zusätzlich ein Al_2O_3 -Schaum als „Hochtemperaturfilter“ am Einlass des Abzweigrohres installiert. Zusätzlich wird hierdurch ein Verstopfen der Einlassdüse des MSMS durch Asche und Bettmaterial vermieden.

Sämtliche Keramikverbindungen sind gasdichte Passungen.

Die Verbindung zur Vorwärmstrecke zum keramischen Reaktor wird zusätzlich mit Hochtemperaturisolation abgedichtet. Der Sicherheitsauslass am oberen Ende des Reaktors besteht aus einer Quarzglaskappe, die den Reaktor durch ihr Eigengewicht verschließt. Bei Verstopfung des Abzweigrohres oder bei Verpuffungen innerhalb des Reaktors wirkt die Kappe wie ein Sicherheitsventil, das sich bei Überdruck öffnet.

Die Dosierung erfolgt über einen BRABENDER-Dosierer mit zwei Förderschnecken. Der Dosierer wird in eine Plexiglasbox eingehaust und mit Helium umspült. Das Helium durchströmt die Box und verlässt sie wieder durch einen Glastrichter, der gleichzeitig mit dem Brennstoff beaufschlagt wird. Der Brennstoff wird durch den Gasstrom mitgerissen. Das Trägergas Helium hat zusätzlich die Aufgabe, Flammrückschläge in die Dosierstrecke zu vermeiden bzw. zu ersticken.

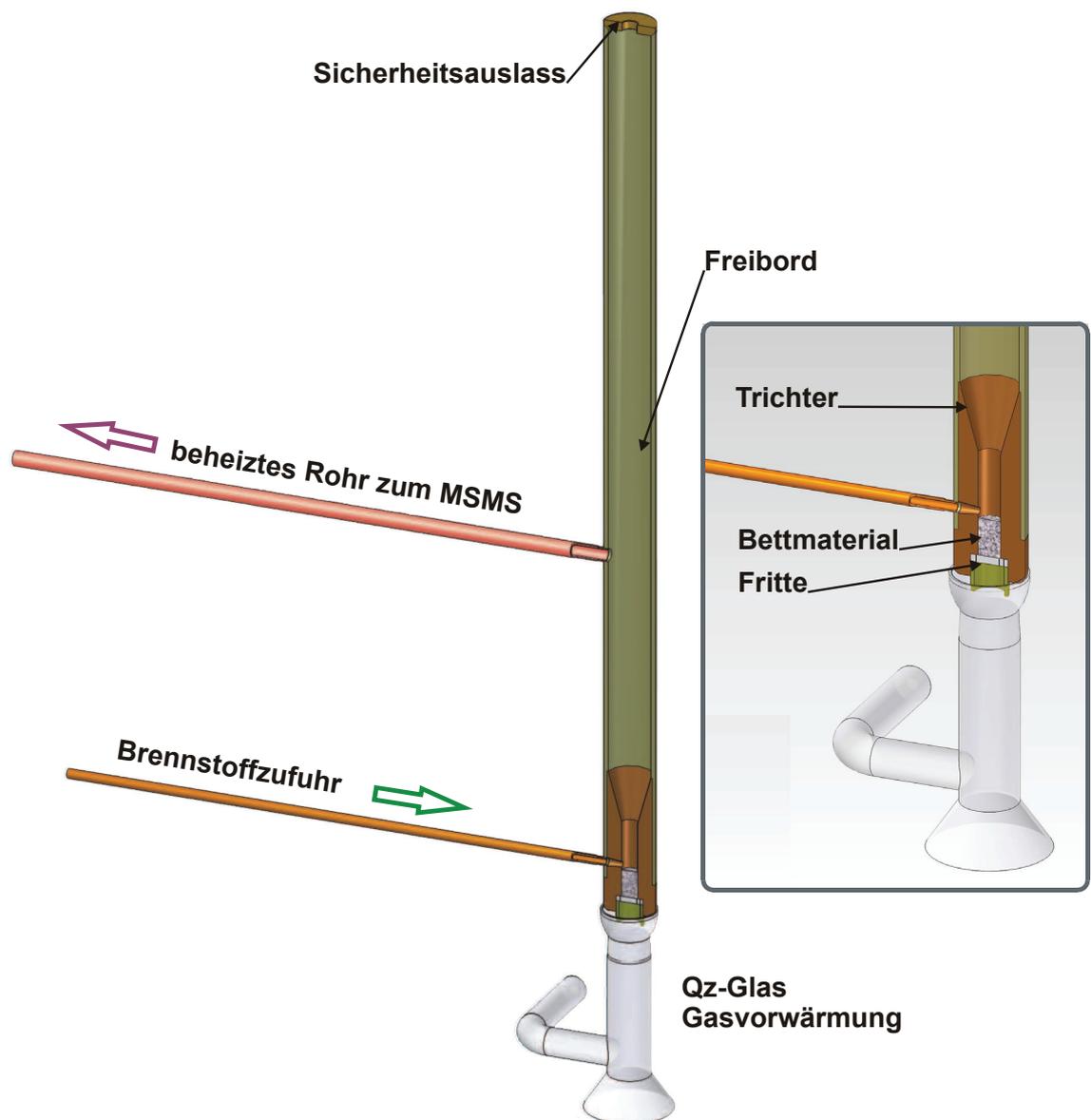


Abb. 6.3: Keramischer Wirbelschichtreaktor für Experimente mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr und definiertem Sauerstoff / Brennstoff Verhältnis. Die Bauhöhe beträgt ca. 1 Meter. Das beheizte Rohr zum MSMS wurde auf bis zu 1500 °C erwärmt, um organische Bestandteile thermisch zu zerstören.

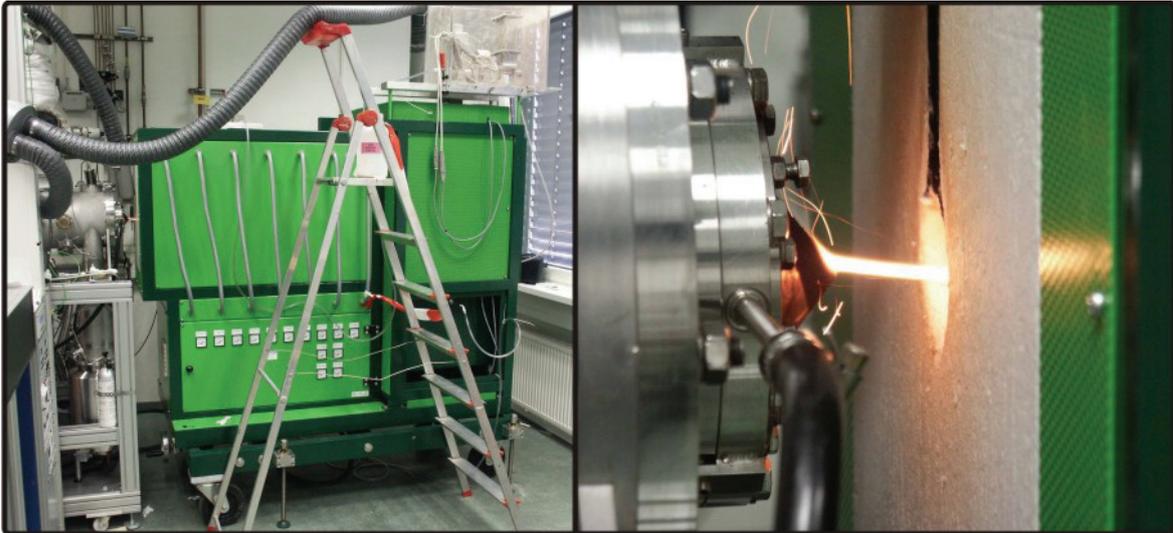


Abb. 6.4: Versuchsaufbau während der Messungen mit dem Wirbelschichtreaktor. Innerhalb des Ofens befindet sich der oben gezeigte Reaktor. Auf dem rechten Bild: Beim Kontakt mit Luftsauerstoff brennendes Holzgas am Einlass des MSMS. Während des Versuchs wurde die Nase in den Ofen positioniert, um Reaktionen zwischen Gas und Sauerstoff zu vermeiden.

6.2 Diskontinuierliche Messungen bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C mit dem MSMS unter oxidierenden Bedingungen

Diskontinuierliche Messungen mit dem MSMS wurden mit dem Rohrofen, wie in 6.1.1 beschrieben, durchgeführt. Während der Experimente unter oxidierenden Bedingungen wurde ein Gasstrom von 2,2 Nl/min Helium und 0,9 Nl/min Sauerstoff, was 71 % Helium und 29 % Sauerstoff entspricht, durch den Reaktor geleitet und durch BROOKS Durchflussregler konstant gehalten. Der im Vergleich zu normaler Luft hohe Sauerstoffanteil war aufgrund der sehr schnellen Verbrennung der Biomassen notwendig. Bei Sauerstoffgehalten unter 25 % lief die Verbrennung teilweise unvollständig ab, was zum Auftreten organischer Verbindungen im Massenspektrum führte. Dieser Effekt war vor allem bei den Hölzern zu beobachten, da der Abbrand hier besonders schnell erfolgte. Durch den hohen Sauerstoffanteil im Verbrennungsgas wurden bei allen Temperaturen oxidierende Bedingungen gewährleistet. Bedingt durch den Versuchsaufbau ist das Sauerstoff / Brennstoffverhältnis nicht konstant. Vor Beginn der eigentlichen Experimente wurde ein Übersichtsspektrum von m/z 20-250 aufgezeichnet, um einen Überblick über die Hauptspezies zu erlangen. Die Vorversuche ergaben, dass die Messung von KOH^+ (m/z 56, häufig fragmentiert zu m/z 55) nur unter Einbeziehung größerer Fehler erfolgen kann, da es zu Überlagerung durch einen Wassercluster ($(\text{H}_2\text{O})_3\text{-H}^+$) und seine Isotope kommt. Begleitende FactSage Rechnungen ergaben zudem KCl als wichtigste Kaliumspezies. Auf die Untersuchung von KOH^+ wurde

daher verzichtet. Gleiches gilt für NaOH^+ , das auf m/z 40 von Argon überlagert wird. Argon ist in Spuren im Laborsauerstoff enthalten.

Die folgenden Spezies wurden semiquantitativ untersucht: HCl^+ (m/z 36), K^+ (m/z 39), PO_2^+ (m/z 63), SO_2^+ (m/z 64) und KCl^+ (m/z 74). Eine Reihe weiterer Spezies wurde qualitativ gemessen (Tabelle 6.1). Dazu gehören Fragmente und Dimere der oben genannten Verbindungen, zur Überprüfung von Überlagerungseffekten, und eine Reihe von Schwermetallverbindungen auf der Grundlage von Gleichgewichtsberechnungen. Die Scanzeit pro Spezies betrug 0,1 Sekunden.

Das O_2 -Isotop auf m/z 34 wurde gemessen, da das Hauptisotop auf m/z 32 in der Regel zum Überladen des Multipliers führt. Das Signal auf m/z 34 besteht aus den Isotopen $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (0,41 % vom Hauptisotop) und in geringerem Maße aus $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ ($1,5 \cdot 10^{-5}$ % vom Hauptisotop).

Des Weiteren dient das Sauerstoffsignal zur Normierung der übrigen Intensitäten, indem die Messwerte durch die Fläche unterhalb des O_2 -Signals dividiert werden.

Die Versuche wurden bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C durchgeführt.

Tabelle 6.1: Unter Verbrennungsbedingungen untersuchte Spezies mit dem entsprechenden Verhältnis von Masse zu Ladung.

Element	Spezies mit m/z Verhältnis		
Na	NaKCl^+ (m/z 97)		
P	P_2^+ (m/z 62)	$(\text{P}_2\text{O}_3)_2^+$ (m/z 220)	$(\text{P}_2\text{O}_5)_2^+$ (m/z 284)
S	SO^+ (m/z 48)		
Zn	ZnCl_2^+ (m/z 136)		
K	K^+ (m/z 39)	KCl (m/z 74)	K_2Cl^+ (m/z 113)
Cl	Cl^+ (m/z 35)	HCl^+ (m/z 36)	
Cd	$\text{Cd}(\text{OH})_2^+$ (m/z 148)		
Pb	PbO^+ (m/z 224)		
Hg	Hg^+ (m/z 202)	HgO^+ (m/z 218)	

Abb. 6.5 zeigt exemplarisch einige Intensitäts-Zeit-Profile, die bei der Verbrennung von Holz A und Stroh 1997 aufgezeichnet wurden. Diese beiden Proben stellen die Brennstoffe mit den geringsten (Holz A) und den höchsten Emissionen (Stroh 1997) dar, was sich in den sehr unterschiedlichen Intensitäten der untersuchten Spezies äußert. Die Intensitäten des Strohs liegen in der Regel ein bis zwei Größenordnungen über denen der Holz A-Probe.

Die Freisetzungskarakteristik ist bei allen Proben sehr ähnlich, lediglich die Intensitäten unterscheiden sich. Die teilweise zweistufig verlaufende Freisetzung ist ein Hinweis auf

unterschiedliche chemische Bindungen der Spezies und somit unterschiedliche Freisetzungsquellen. Vereinfacht lässt sich sagen, dass leichtflüchtige Anteile organisch gebunden sind und schwerer flüchtige anorganisch / mineralisch. Tabelle 6.2 zeigt die prozentualen leichtflüchtigen Anteile bei erkennbar zweistufiger Freisetzung; später wird hierauf nochmals eingegangen.

Der Zeitpunkt der Probenzufuhr bei 0,3 Minuten ist durch das zeitgleiche Absinken des Sauerstoffsignals gekennzeichnet (Abb. 6.5). Unmittelbar nach der Probenzufuhr beginnt die Entgasungs- / Pyrolysephase, in der die Freisetzung fast aller untersuchten Spezies beginnt. Je nach Verbindung gibt es jedoch Unterschiede und auch Temperaturänderungen können das Verhältnis leichtflüchtig / weniger leichtflüchtig verändern [58].

Alkalichloridverbindungen werden hauptsächlich während des Koks- und Ascheausbrands freigesetzt. Zu den sehr volatilen Spezies gehören vor allem SO_2^+ , HCl^+ und teilweise auch PO_2^+ , das jedoch bei den Hölzern nicht eindeutig identifiziert werden konnte, wofür es zwei Gründe gibt: Einerseits ist der Anteil langkettiger organischer Moleküle, wie Lignin, Cellulose und Hemicellulose in den Hölzern höher als in den Gräsern, was im Gas zu einem höheren Anteil langkettiger Kohlenwasserstoffe führt. Andererseits ist der Phosphorgehalt der Hölzer ungefähr eine Größenordnung geringer als der der grasartigen (vgl. Kapitel 4.1). Dies bedeutet in der Praxis, dass Messungen nahe des Detektionslimits auch durch sehr geringe Mengen überlagernder Verbindungen gestört werden. Später wird aus diesem Grund nochmals gesondert auf die Phosphorfreisetzung eingegangen.

Der Großteil der leichtflüchtigen Spezies wird bereits innerhalb der ersten sechs Sekunden nach der Probenzufuhr freigesetzt, nach 40 Sekunden ist die Freisetzung abgeschlossen. Die Hauptfreisetzung der Alkalichloride beginnt hingegen erst nach ungefähr 10 Sekunden und kann bei 800 °C über 20 Minuten in Anspruch nehmen. Zur Semiquantifizierung der Spezies werden jedoch maximal die ersten fünf Minuten betrachtet, da sich bis zu diesem Zeitpunkt das Gros der Alkalichloride in der Gasphase befindet. Des Weiteren wird das Verhältnis von Signal zu Untergrund nach dieser Zeit zu schlecht (vgl. Abb. 6.5).

Um die Spezies zu quantifizieren, wurden die Flächen unter den Intensität-Zeit-Verläufen mittels PeakFit 4.11 integriert, der Untergrund abgezogen und die so erhaltenen Peakflächen auf das O_2^+ -Signal von 0,0 bis 0,3 Minuten normiert. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden 5-10 Proben verbrannt, die Ergebnisse gemittelt und die Standardabweichung berechnet.

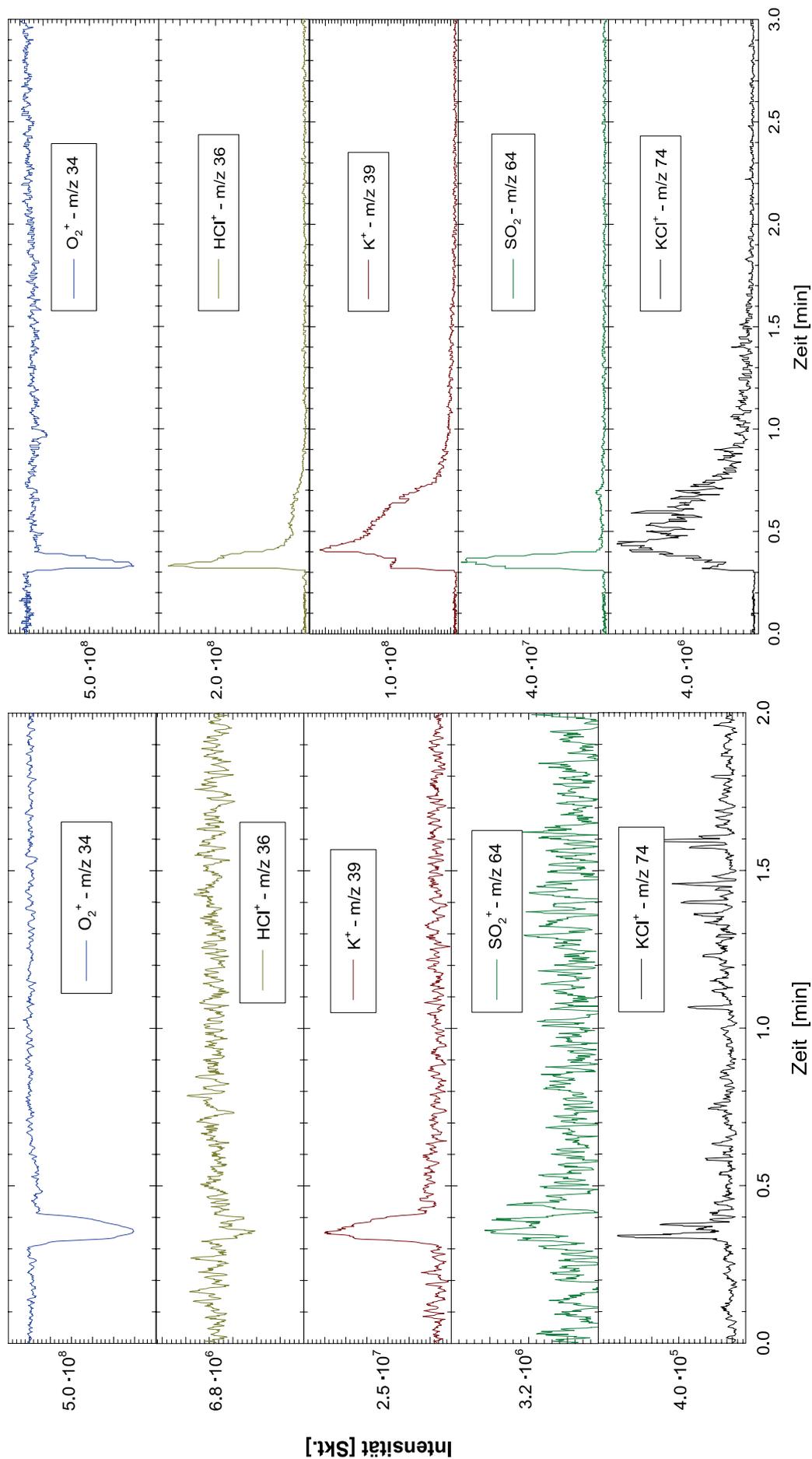


Abb. 6.5. Intensität-Zeit Profile von Holz A (links) und Stroh 1997 (rechts) unter Verbrennungsbedingungen (900 °C in He 71 %, O₂ 29 % Atmosphäre).

Neben der eigentlichen Peakflächenbestimmung wurde das Freisetzungsverhalten der einzelnen Spezies untersucht, um über die Flüchtigkeit einen Anhaltspunkt über die generelle Freisetzung einzelner Elemente zu erhalten. Spezies, die hauptsächlich während der Pyrolysephase freigesetzt werden, sind bei der Freisetzung noch unbeeinflusst vom Sauerstoffpartialdruck im Verbrennungsgas. Die quantitative Freisetzung in diesem Bereich sollte somit unter reduzierenden Bedingungen gleich sein und sich auf Vergasungsverhältnisse übertragen lassen. Des Weiteren lassen sich mit Hilfe der Freisetzungskarakteristik Aussagen über die Bindungsverhältnisse der untersuchten Spezies treffen. Leichtflüchtige Spezies sind in der Regel organisch gebunden, während Spezies, freigesetzt während der Koks- und Ascheverbrennung eher anorganischen / mineralischen Ursprungs sind. Die physikochemische Entstehung ist somit meist komplexer, da bereits eine Reihe chemischer Reaktionen ablaufen konnte.

Tabelle 6.2 zeigt die leichtflüchtigen Anteile der untersuchten Spezies, sofern eine zweistufige Freisetzung festzustellen ist. Insbesondere bei Holz A und den Eichenproben sind die Intensitäten einiger Spezies, wie z.B. KCl , sehr niedrig.

Auffällig ist die schnelle Freisetzung von HCl^+ , SO_2^+ und PO_2^+ . KCl^+ und NaCl^+ werden hingegen hauptsächlich beim Koks- und Ascheausbrand freigesetzt. Dasselbe gilt bei den grasartigen für K^+ und Na^+ , wie Abb. 6.14 für K^+ und KCl^+ zeigt. Während der thermochemischen Umwandlung der Hölzer sieht dies ein wenig anders aus. Kalium wird bei den Hölzern generell recht früh freigesetzt, während der Großteil des KCl erst nach Freisetzung des Kaliums verdampft wird.

Während der Experimente unter reduzierenden Bedingungen wurden 0,025 Nl/min Sauerstoff und 3,08 Nl/min He, was 0,7 % Sauerstoff und 99,3 % Helium entspricht, durch den Reaktor geleitet. Durch den sehr geringen Sauerstoffgehalt konnte über die gesamte Messung eine reduzierende Atmosphäre gewährleistet werden, was aus Abb. 6.6 ersichtlich wird: Das O_2 -Signal auf m/z 34 bleibt nach der Pyrolyse unterhalb des Sauerstoff-Ausgangssignals, was zeigt, dass der Koks noch nicht endgültig oxidiert wurde. Lediglich unmittelbar nach der Probenzufuhr steigt das Signal stark an. Dies ist auf die Freisetzung des volatilen Anteils von Schwefel in Form von H_2S zurückzuführen. Der Vergleich von Abb. 6.5 mit Abb. 6.6 zeigt außerdem, dass dieser leichtflüchtige Anteil sowohl unter Verbrennungs-, als auch Vergasungsbedingungen in der Pyrolysephase freigesetzt wird. Das Freisetzungsverhalten ist also nahezu identisch. Am Beispiel des H_2S wird aber auch deutlich, dass sich die Spezierung einiger Elemente in Abhängigkeit von der Atmosphäre ändert. Somit

werden unter reduzierenden Bedingungen teilweise andere Spezies gemessen als unter oxidierenden Bedingungen.

COS wurde nicht analysiert, da das Hauptisotop auf m/z 60 von NaCl überlagert wird.

Tabelle 6.2: Leichtflüchtige Anteile ausgesuchter Spezies bei der Verbrennung biogener Festbrennstoffe, wenn die Freisetzung zweistufig abläuft (n.d.: nicht detektierbar, - : nicht differenzierbar. Insbesondere bei Holz A waren die Intensitäten sehr niedrig, wodurch eine Differenzierung der Messsignale kaum möglich ist.

	HCl	K	PO ₂	SO ₂	KCl
Holz A					
800 °C	n.d.	76 ±2	n.d.	~99	-
900 °C	n.d.	75 ±7	n.d.	~99	-
1000 °C	n.d.	74 ±1	n.d.	~99	teilw.
Holz B					
800 °C	-	66 ±1	n.d.	60 ±7	-
900 °C	-	68 ±4	n.d.	70 ±5	-
1000 °C	-	30 ±8	n.d.	53 ±1	-
Stroh 1997					
800 °C	68 ± 1	-	76 ±1	98 ±1	-
900 °C	75 ± 1	-	79 ±3	98 ±1	72 ±5
1000 °C	85 ± 1	-	95 ±5	81 ±1	76 ±6
Miscanthus					
800 °C	92 ±1	29 ±5	77 ±1	87 ±6	24 ±8
900 °C	86 ±1	32 ±5	73 ±2	88 ±3	27 ±6
1000 °C	84 ±2	35 ±7	66 ±1	86 ±3	28 ±5
Eichenholz					
800 °C	n.d.	69 ±5	n.d.	-	-
900 °C	n.d.	57 ±20	n.d.	75 ±3	-
1000 °C	n.d.	53 ±16	n.d.	86 ±3	-
Eichenrinde					
800 °C	-	58 ±10	n.d.	-	-
900 °C	n.d.	39 ±6	n.d.	86 ±2	-
1000 °C	n.d.	47 ±10	n.d.	81 ±1	-

Die folgenden Spezies wurden semiquantitativ untersucht: HCl^+ (m/z 36), K^+ (m/z 39), NaCl^+ (m/z 58), KCl^+ (m/z 74).

Bei Messungen unter reduzierenden Bedingungen ist es notwendig, neben dem Hauptisotop mindestens ein weiteres Isotop zu messen, um die Effektivität der heißen Crack-Zone (vgl. Abb. 6.1) zu überprüfen. Zudem können durch den sich ändernden Sauerstoffgehalt verschiedene Verbindungen auf demselben m/z -Verhältnis auftauchen. Ein Beispiel ist m/z 64, auf dem Zn^+ und das Hauptisotop von SO_2^+ liegen. Unmittelbar nach Einschub der Probe ist die Atmosphäre des Ofens noch relativ Sauerstoffreich, wodurch kurzzeitig ein Teil des Schwefels oxidiert werden kann.

Auf den m/z -Verhältnissen der semiquantitativ gemessenen Spezies gibt es keine signifikanten Überlagerungseffekte. Neben den semiquantitativen Messungen wurden die in Tabelle 6.3 genannten Spezies qualitativ untersucht.

Die Quantifizierung erfolgte wieder anhand der integrierten Flächen unter den Kurven, abzüglich des Untergrundrauschens und normiert auf die Fläche unter dem Sauerstoffsignal während der ersten 0,3 Minuten. Die Versuche wurden fünfmal wiederholt. Die Scanzeit betrug 0,1 Sekunden pro Masse. Aufgrund des unterschiedlichen Sauerstoffgehalts im Gas lassen sich die normierten Peakflächen aus den Verbrennungs- und Vergasungsversuchen nicht direkt vergleichen.

Generell erfolgt die Freisetzung der chloridischen Verbindungen unter Vergasungsbedingungen analog der Freisetzung unter Verbrennungsbedingungen (Abb. 6.6). Der Großteil des HCl^+ wird während der Pyrolyse und der Koksvergasung freigesetzt, KCl^+ und NaCl^+ hauptsächlich während der Aschevergasung.

Tabelle 6.3: Unter Vergasungsbedingungen untersuchte Spezies mit dem entsprechenden Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z).

Element	Spezies mit m/z Verhältnis		
Na	Na^+ (m/z 23)	NaCl (m/z 58)	NaKCl^+ (m/z 97)
P	$(\text{P}_2\text{O}_3)_2^+$ (m/z 220)	$(\text{P}_2\text{O}_5)_2^+$ (m/z 284)	
S	H_2S^+ (m/z 34)		
Cl	Cl^+ (m/z 35)	HCl^+ (m/z 36)	
K	K^+ (m/z 39)	KCl^+ (m/z 74)	K_2Cl^+ (m/z 113) NaKCl^+ (m/z 97)
Zn	Zn^+ (m/z 64, 66, 68)		
Cd	Cd^+ (m/z 114)		
Pb	Pb^+ (m/z 208)		
Hg	Hg^+ (m/z 202)		
Cr	Cr^+ (m/z 52)		

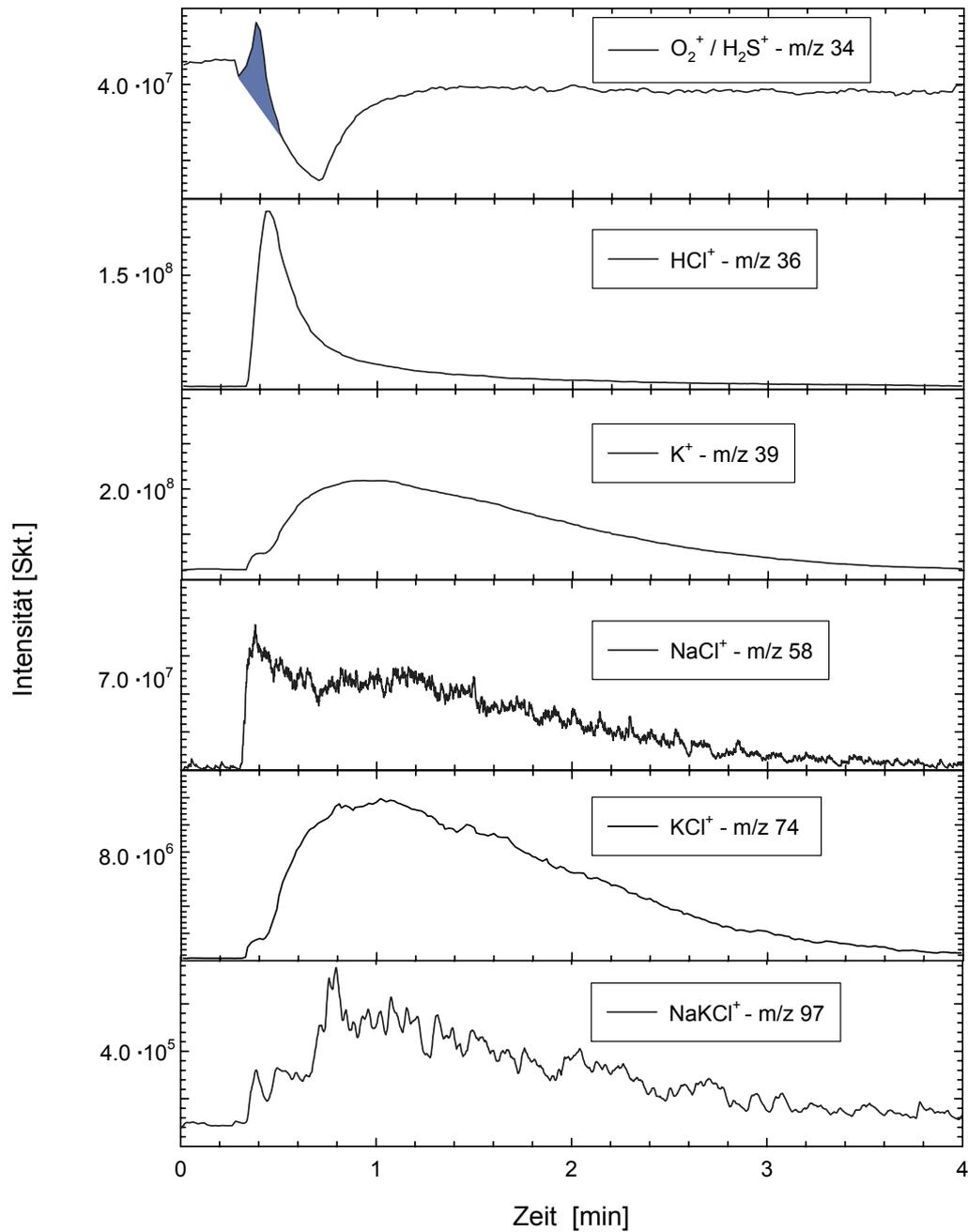


Abb. 6.6: Intensität-Zeit Profile von Stroh 1997 bei 900 °C unter reduzierenden Bedingungen in 0,7 % O_2 , 99,3 % He. Auf m/z 34 überlagern sich $^{16}O^{18}O^+$ und H_2S^+ (farbig markiert). In der Regel ist das H_2S -Signal jedoch nicht so differenziert erkennbar.

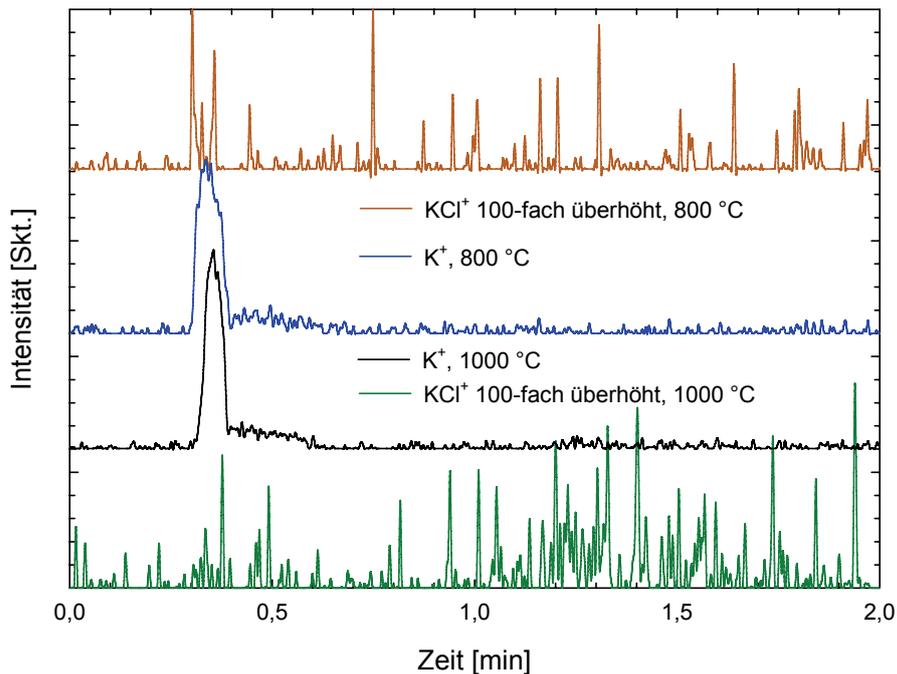


Abb. 6.7: Zeit-Intensität Profile von Holz A bei 800 °C und 1000 °C in He, 30 % O₂. Während der Großteil des K⁺ wenige Sekunden nach Probenzufuhr detektiert wird, erfolgt die KCl Freisetzung erst später.

6.2.1 Freisetzung von Alkali- und Chlorverbindungen in oxidierender und reduzierender Atmosphäre

Holz A wird im CHRISGAS-Projekt exemplarisch für Hölzer mit niedrigem Aschegehalt verwendet und entspricht am ehesten sauberen Ernte- oder Bestandsrückständen, wie auch der Vergleich mit der Eichenholzprobe zeigt (vgl. Kapitel 4.1). Die chemische Zusammensetzung spiegelt sich in den Freisetzungsspektren des Rauchgases wieder.

Unter oxidierenden Bedingungen ist kein HCl⁺ messbar (siehe Abb. 6.5, Abb. 6.8). In der wasserstoffreichen, reduzierenden Atmosphäre ist HCl⁺ jedoch knapp oberhalb der Nachweisgrenze detektierbar (Abb. 6.9). Der Trend von 800-1000 °C ist negativ, obwohl das Maximum der normierten HCl-Peakflächen mit 0,05 bei 900 °C liegt, wenn auch mit den größten Messabweichungen.

Bei Holz B kann sowohl unter oxidierenden, als auch reduzierenden Bedingungen HCl⁺ festgestellt werden. Bei der Verbrennung nimmt die Menge an HCl⁺ mit steigender Temperatur leicht zu (Abb. 6.8). Unter Berücksichtigung der sich überschneidenden Fehlerbalken ist dieser Trend jedoch marginal und bewegt sich somit im Rahmen der Messwertgenauigkeit. Der temperaturabhängige Trend unter Vergasungsbedingungen verhält

sich gegenläufig. Mit steigender Temperatur ist weniger HCl im Rauchgas, die Peakflächen verringern sich von 800 °C mit 0,13 bis 1000 °C mit 0,05 um 62 %.

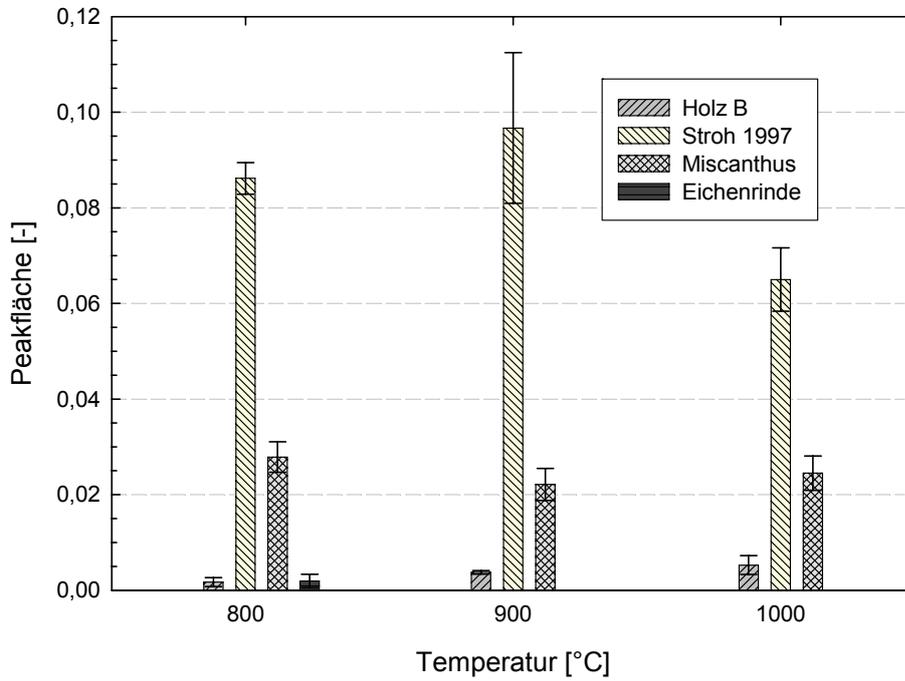


Abb. 6.8: Normierte und gemittelte Peakflächen von HCl⁺ unter oxidierenden Bedingungen im Rohrofen. Bei Holz A und Eichenholz ist HCl⁺ unterhalb der Nachweisgrenze.

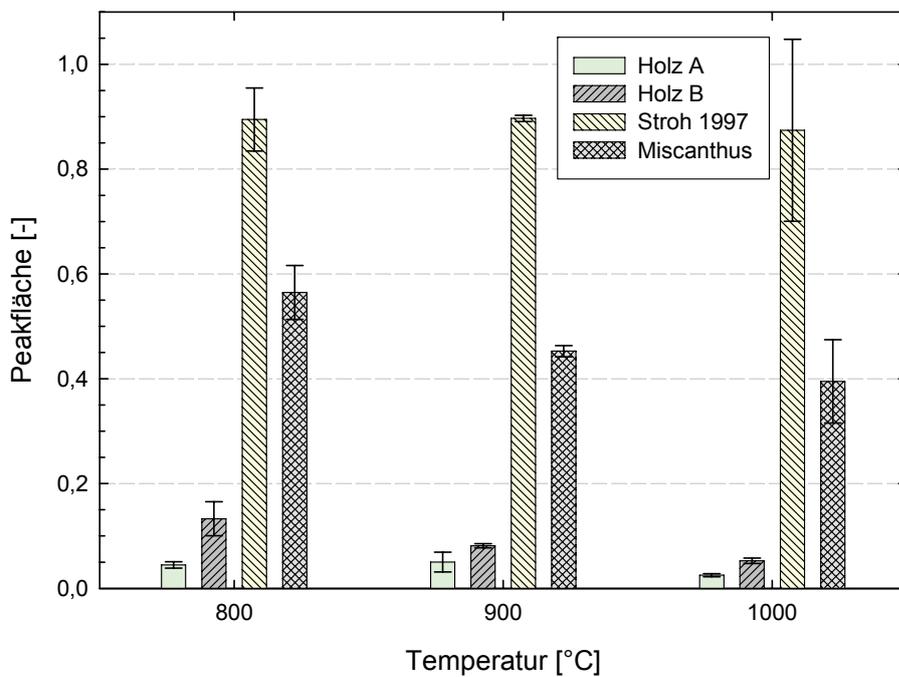


Abb. 6.9: Normierte und gemittelte Peakflächen von HCl⁺ unter reduzierenden Bedingungen im Rohrofen. Keine Messwerte für die Eichenproben.

Die Eichenproben wurden nur unter oxidierenden Bedingungen gemessen und lediglich bei 800 °C war sehr wenig HCl aus Eichenrinde messbar (Abb. 6.8). Der temperaturabhängige Trend ist somit negativ.

Die HCl-Freisetzung aus Stroh 1997 sticht sowohl unter Verbrennungs- als auch Vergasungsbedingungen durch die größten gemessenen Flächen der beiden Messreihen hervor. Während unter oxidierenden Bedingungen ein klarer negativer Trend mit steigender Temperatur festzustellen ist, bleiben die Flächen unter reduzierenden Bedingungen annähernd gleich. Betrachtet man die Verhältnisse der Peakflächen der Holz B-Messungen mit denen von Stroh 1997, sind sehr deutliche Unterschiede festzustellen. Während bei 900 °C unter oxidierenden Bedingungen etwa 26-mal mehr HCl freigesetzt wurde als aus Holz B, ist es unter reduzierenden Bedingungen nur etwa 11-mal mehr.

Die HCl-Freisetzung aus Miscanthus ähnelt am ehesten der des Strohs. Unter oxidierenden Bedingungen ist jedoch kein klarer temperaturabhängiger Trend erkennbar. Die Peakflächen scheinen zwar tendenziell kleiner zu werden, dieser Trend liegt jedoch innerhalb der Messwertgenauigkeit. Die Messungen unter reduzierenden Bedingungen ergeben hingegen kleiner werdende Flächen von 0,57 bei 800 °C auf 0,40 bei 1000 °C, was einer Abnahme von 30 % entspricht.

Unter oxidierenden Bedingungen sind die Peakflächen des Strohs 2,7-4,4-mal größer als von Miscanthus. Unter reduzierenden Bedingungen beträgt der Faktor nur noch 1,6-2,2.

Die Abb. 6.10 bis Abb. 6.13 zeigen die normierten Peakflächen von K^+ und KCl^+ unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen.

Die Messsignale der holzartigen Proben sind generell viel kleiner als die Signale der grasartigen. Dies gilt vor allem für KCl , das bei allen holzartigen gerade oberhalb der Nachweisgrenze festzustellen ist. Aufgrund der geringen Signalstärke sind die Messschwankungen relativ groß. Die K^+ -Flächen sind etwa eine Zehnerpotenz größer als die von KCl^+ . Bei Holz A sind die Werte für 800 und 1000 °C unter oxidierenden Bedingungen mit 0,027 fast identisch (Abb. 6.10). Der Wert bei 900 °C beträgt 0,01, was lediglich 37 % der anderen Flächen entspricht. Da dieses temperaturabhängige Verhalten unter reduzierenden Bedingungen reproduzierbar ist (Abb. 6.12), handelt es sich sehr wahrscheinlich nicht um einen Messfehler. Die Differenz der 900 °C Messung ist mit 40-50 % jedoch etwas geringer als unter oxidierenden Bedingungen. Die Änderungen der Peakflächen der K^+ -Signale korrelieren nicht mit den Peakflächen von KCl^+ . Nicht nur die Peakflächen unterscheiden sich, sondern die gesamte Freisetzungskarakteristik. Abb. 6.5 und Abb. 6.7

zeigen die zu unterschiedlichen Zeitpunkten stattfindende Freisetzung von K^+ und KCl^+ , die bei den grasartigen so nicht festzustellen ist.

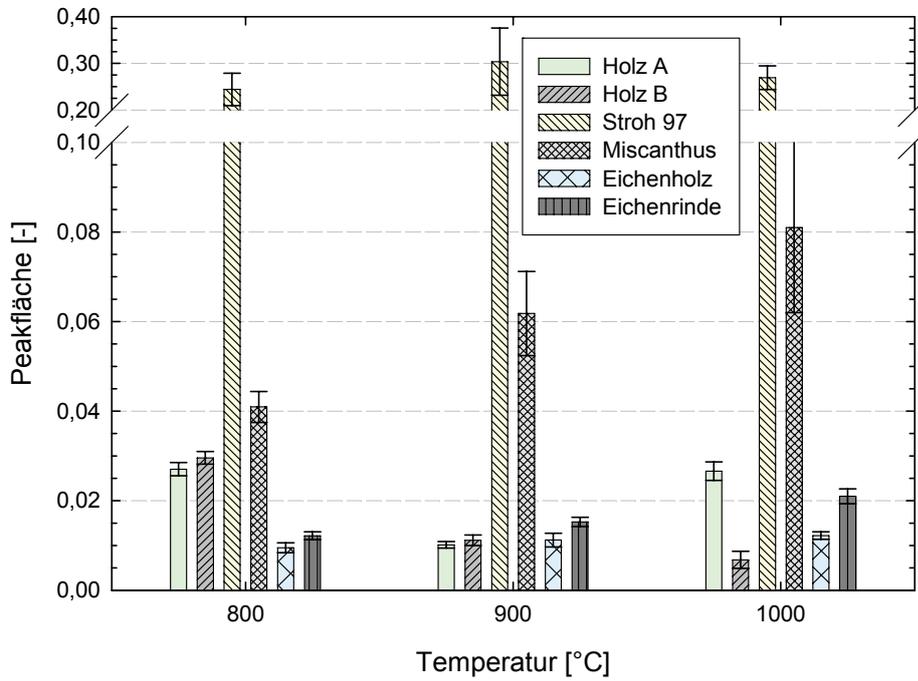


Abb. 6.10: Normierte und gemittelte Peakflächen von K^+ unter oxidierenden Bedingungen im Rohrofen.

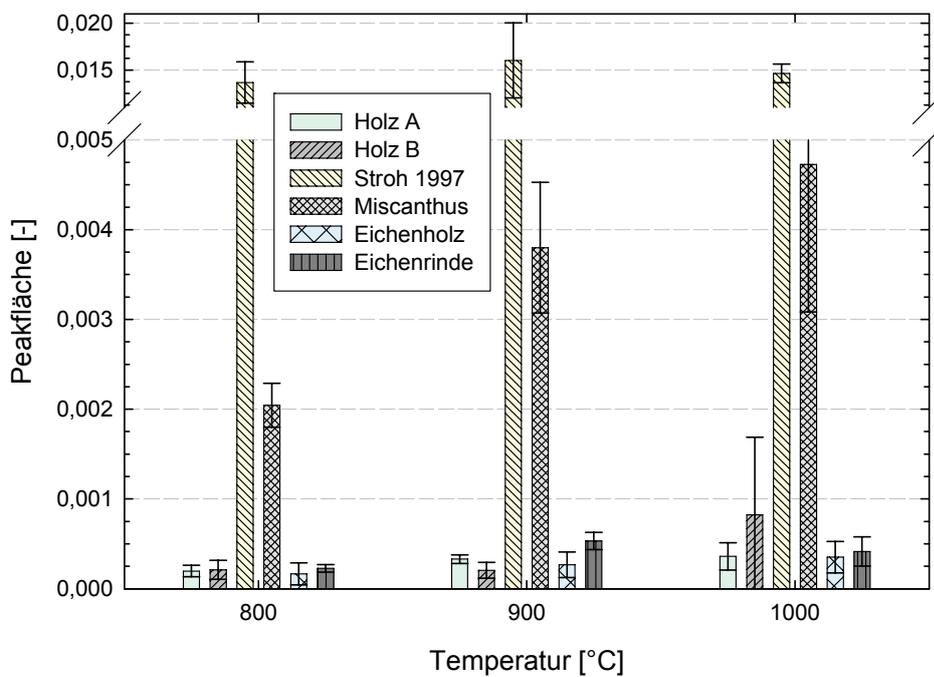


Abb. 6.11: Normierte und gemittelte Peakflächen von KCl^+ unter oxidierenden Bedingungen im Rohrofen.

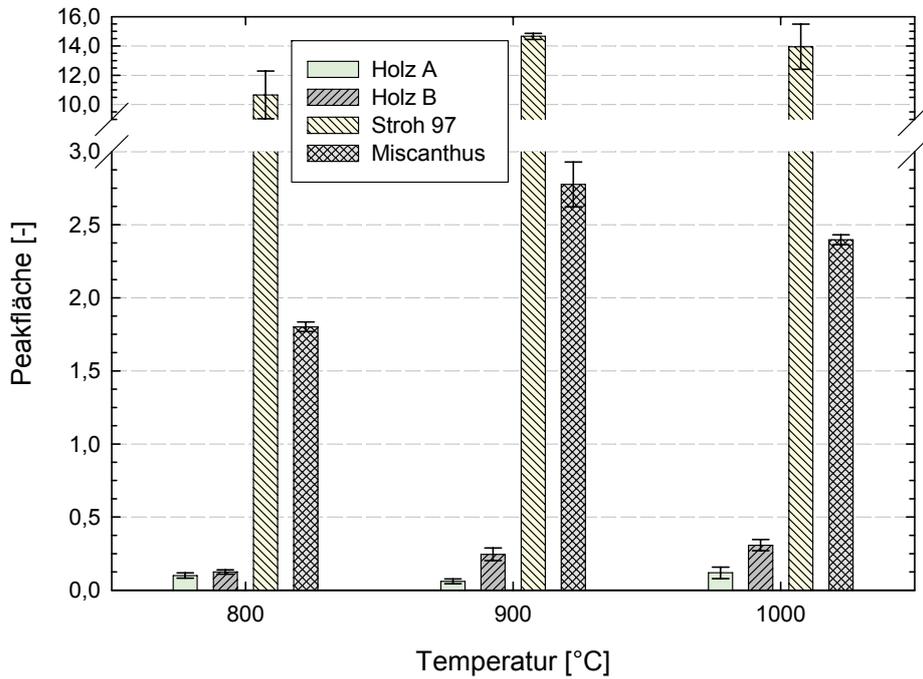


Abb. 6.12: Normierte und gemittelte Peakflächen von K^+ unter reduzierenden Bedingungen im Rohrofen. Keine Messwerte für die Eichenproben.

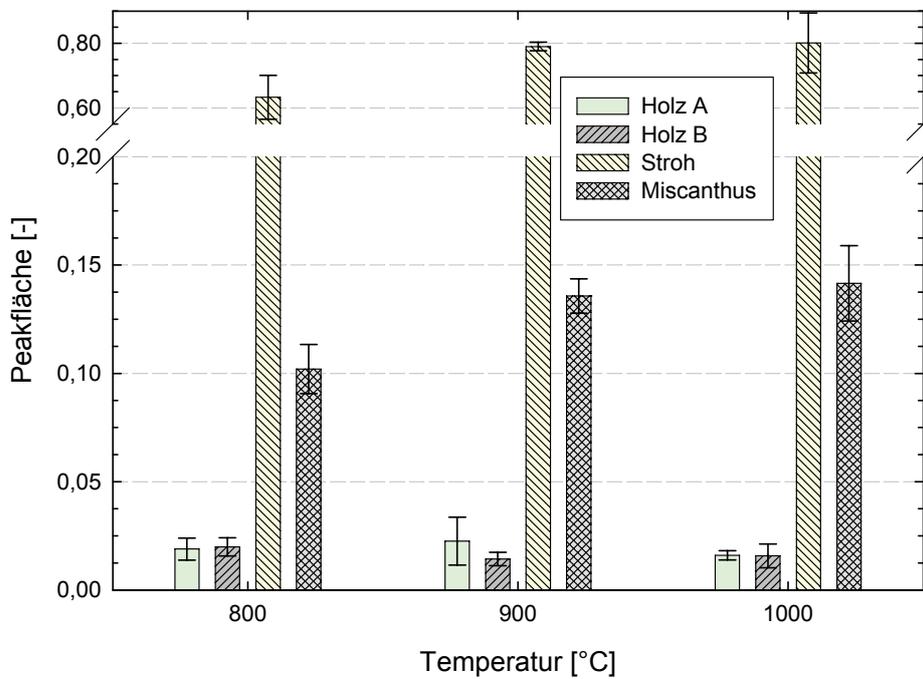


Abb. 6.13: Normierte und gemittelte Peakflächen von KCl^+ unter reduzierenden Bedingungen im Rohrofen. Keine Messwerte für die Eichenproben.

Bei der Holz B-Probe sind die K^+ -Peakflächen unter oxidierenden Bedingungen ebenfalls bei 800 °C am größten und nehmen mit steigender Temperatur bis 1000 °C auf 1/3 ab (Abb. 6.12). In wasserstoffreicher Atmosphäre ist dieser Trend unter Berücksichtigung der Messwertfehler jedoch fast konstant. K^+ und KCl^+ korrelieren weder unter oxidierenden noch unter reduzierenden Bedingungen miteinander. Aufgrund des sehr schlechten Signal/Untergrund Verhältnisses ist die KCl^+ Peakflächenbestimmung jedoch mit großen Fehlern behaftet (siehe Abb. 6.11 und Abb. 6.13).

Die Messungen an der Stroh 1997-Probe ergeben erwartungsgemäß die größten Peakflächen für K^+ und KCl^+ . Im Gegensatz zu den Hölzern korrelieren sowohl die Intensität-Zeit Profile (Abb. 6.5 und Abb. 6.6), als auch die Peakflächen (Abb. 6.10-Abb. 6.13) sehr gut miteinander. Von 800-900 °C nimmt die freigesetzte Menge um 17-25 % zu, unter oxidierenden Bedingungen jedoch innerhalb der Messwertgenauigkeit. Eine weitere Temperaturerhöhung hat keinen signifikanten Einfluss.

Eine Steigerung der freigesetzten Menge von 800-900 °C ist bei Miscanthus ebenfalls zu beobachten und liegt zwischen 30 % und 85 %. Wie bei Stroh 1997 korrelieren die Intensität-Zeit-Profile sehr gut miteinander (Abb. 6.14). Oberhalb 900 °C ist der Freisetzungstrend von K^+ und KCl^+ der oxidierten Proben anhand der Peakflächen nicht mehr eindeutig, da die Abweichungen sehr groß sind. Unter reduzierenden Bedingungen nehmen die K^+ -Flächen von 900-1000 °C etwas ab, während KCl^+ konstant bleibt.

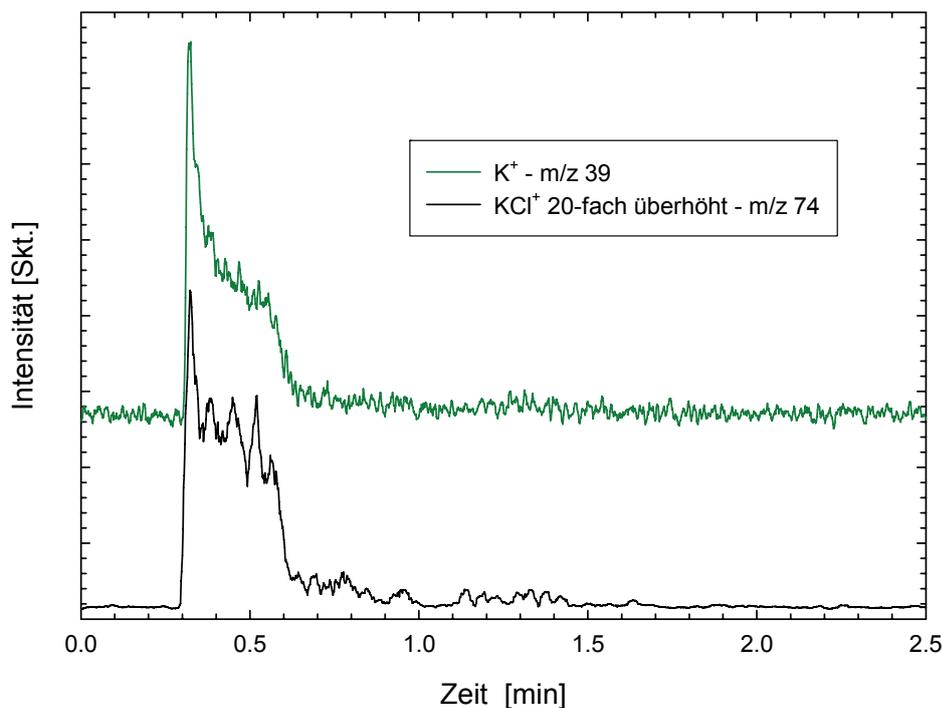


Abb. 6.14: Verbrennung von Miscanthus bei 900 °C, K^+ und KCl^+ .

Eichenholz und Eichenrinde wurden nur unter Verbrennungsbedingungen gemessen. Wie Abb. 6.10 und Abb. 6.11 zeigen, sind die K^+ - und KCl^+ -Peakflächen bei diesen beiden Proben sehr ähnlich. Aus Eichenrinde wird jedoch generell mehr freigesetzt. Im Vergleich mit Holz A und B liegen die Messwerte für KCl^+ im gleichen Bereich. Dasselbe gilt für die K^+ -Peakflächen, mit Ausnahme der 800 °C Messung.

Während sich die freigesetzte Menge an KCl mit steigender Temperatur beispielsweise beim Stroh nur marginal ändert, hat die Temperatur einen sehr großen Einfluss auf die Freisetzungsgeschwindigkeit, wie Abb. 6.15 zeigt. Die Temperaturzunahme von 800 °C auf 900 °C verkürzt die Freisetzungszeit auf $1/_{10}$ bis $1/_{20}$. Hierzu muss allerdings gesagt werden, dass der Zeitpunkt der endgültigen Freisetzung von KCl bei 800 °C sehr schwer zu bestimmen ist, da mit der Zeit das Verhältnis von Signal/Untergrund immer schlechter wird. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1000 °C halbiert die Freisetzungszeit nochmals.

In reduzierender Vergasungsatmosphäre wird für die vollständige KCl-Freisetzung generell mehr Zeit benötigt als in oxidierender Atmosphäre. Bei 1000 °C sind die Freisetzungzeiten aus Stroh 1997 und Miscanthus fast identisch. In reduzierender Atmosphäre verdoppeln sich die benötigten Zeiten. Bei 900 °C ist die Differenz zwischen Stroh und Miscanthus größer. Die Freisetzung aus Stroh 1997 benötigt etwa 4-mal mehr Zeit, aber die aus Miscanthus nur 40 % mehr. Bei 800 °C benötigt KCl aus Stroh gut 30 % mehr Zeit und aus Miscanthus 22 % mehr.

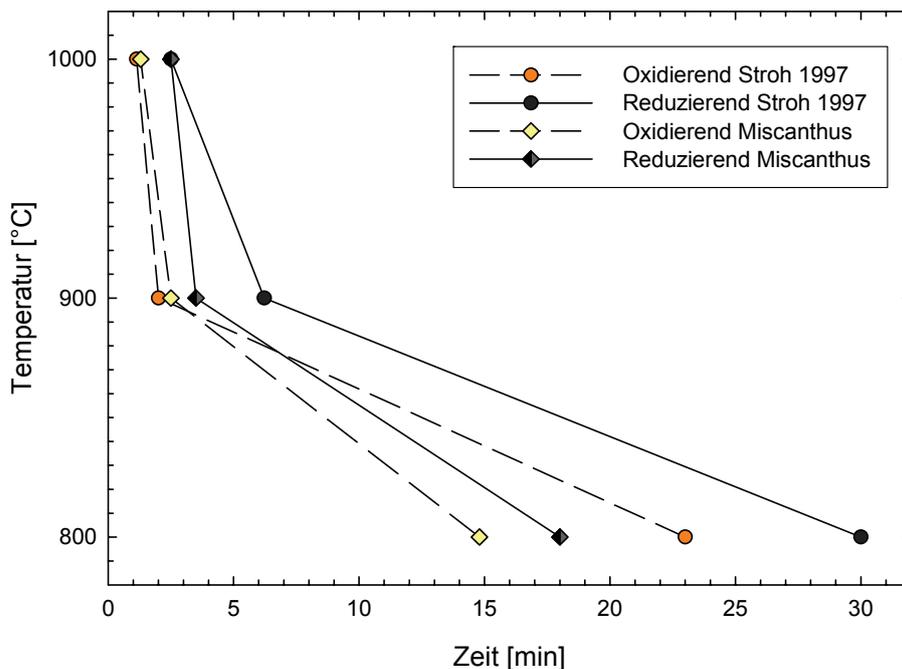


Abb. 6.15: Dauer der Freisetzung von KCl in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre.

6.2.2 Freisetzung von Schwefelverbindungen in oxidierender und reduzierender Atmosphäre

Aufgrund des Überlagerungseffekts von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff (siehe Abb. 6.6 und Abb. 6.16) wurde nur die Hauptschwefelspezies unter oxidierenden Bedingungen (SO_2) quantifiziert. Vor allem bei den Hölzern waren äußere Einflüsse, wie der Moment der Probenzufuhr, der kurzfristig mehr Sauerstoff in den Reaktor einbringt, so groß, dass der eigentliche H_2S -Peak überlagert wurde. In Abb. 6.16 ist eine der wenigen Messungen von Holz A zu sehen, in denen der kurzfristige Sauerstoffeinbruch vom H_2S -Peak zu differenzieren ist. Die Messung zeigt aber deutlich, dass der volatile Charakter von Schwefel unter reduzierenden Bedingungen beibehalten wird. Die Spezies ändert sich jedoch von SO_2 bei der Verbrennung zu H_2S bei der Vergasung.

Die geringste Menge SO_2^+ wird aus Holz A freigesetzt. Bei 800 °C sind die Intensitäten knapp oberhalb des Detektionslimits (Abb. 6.17). Mit jeder Temperaturzunahme um 100 K kommt es annähernd zu einer Verdopplung der Peakflächen von $3,7 \cdot 10^{-4}$ über $9,0 \cdot 10^{-4}$ bis $1,7 \cdot 10^{-3}$ bei 1000 °C.

Die Schwefelfreisetzung aus Holz B zeigt zwar auch eine Temperaturabhängigkeit, jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt wie die Freisetzung aus Holz A. Pro 100 K Temperaturzunahme nimmt die Menge an SO_2 um 30-35 % zu. Im Vergleich zu Holz A wird jedoch ein Vielfaches freigesetzt: Bei 800 °C etwa die 16-fache Menge, bei 900 °C die 9-fache und bei 1000 °C noch die 5,5-fache Menge.

Die Schwefelfreisetzung aus Stroh 1997 setzt sich von allen anderen Messungen durch die größten Intensitäten bzw. Peakflächen ab. Bei 800 °C ist die freigesetzte Menge 54-mal größer als von Holz A. Diese Differenz nimmt jedoch bis 1000 °C auf die 16-fache Menge ab. Während von 800 °C zu 900 °C noch eine Zunahme der Peakflächen um 42 % festzustellen ist, bleibt die freigesetzte Menge von 900-1000 °C im Rahmen der Messwertgenauigkeit gleich. Die Strohprobe zeigt als einzige Proben eine zeitlich klar getrennte zweistufige Freisetzung (siehe Abb. 6.18). Die Differenzierbarkeit der beiden Schwefelfreisetzungsstadien verbessert sich mit steigender Temperatur, da die freigesetzte Menge zunimmt.

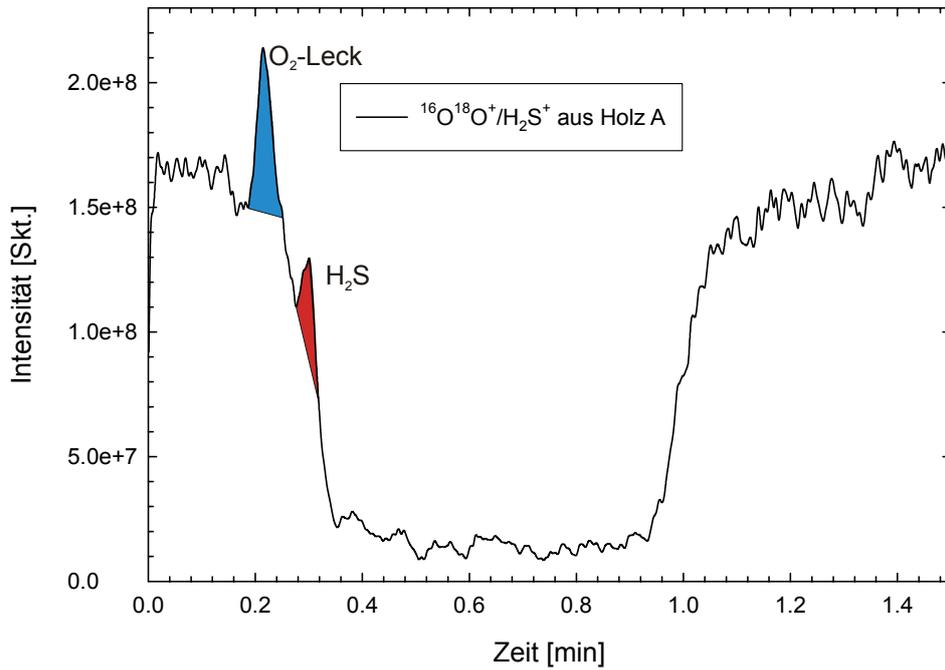


Abb. 6.16: Intensität-Zeit Profil einer Holz A-Messung bei 900 °C in 0,7 % O₂ und 99,3 % He. Unter Vergasungsbedingungen überlagern sich die Signale von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff. Während der Probenzufuhr drang teilweise zusätzlicher Sauerstoff in den Reaktor ein (blau markiert).

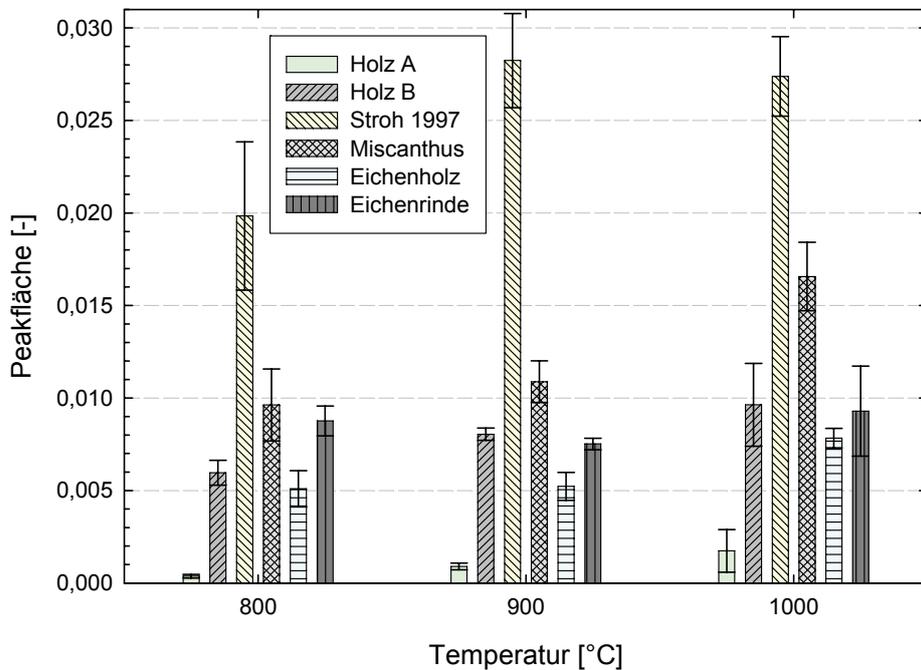


Abb. 6.17: Normierte und gemittelte Peakflächen von SO₂⁺ unter Verbrennungsbedingungen im Rohrfen.

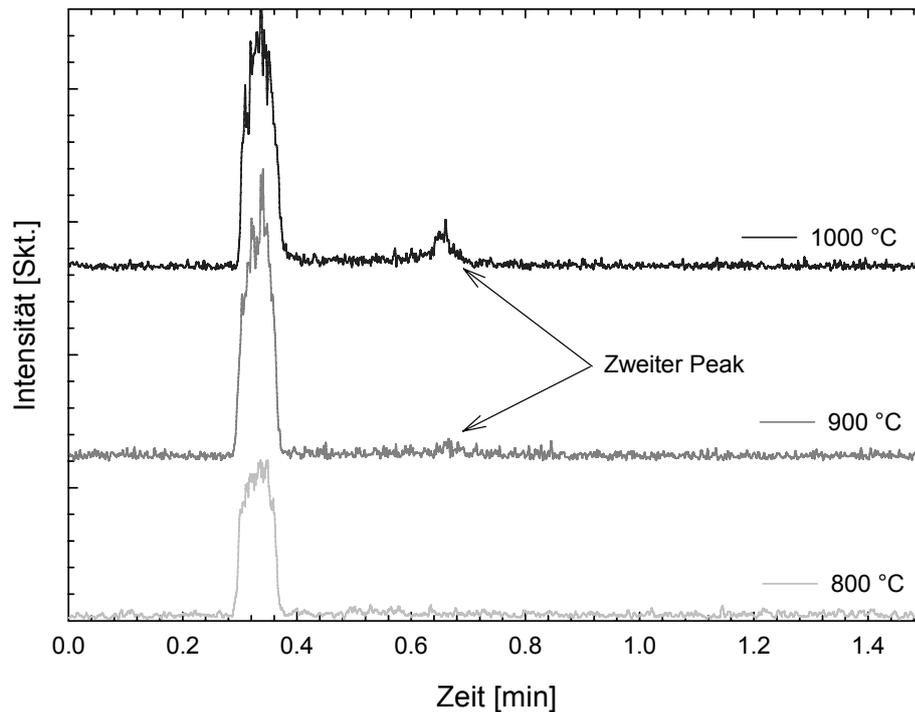


Abb. 6.18: Zweistufige Freisetzung von SO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Probe: Stroh 1997 in He , 30 % O_2 .

Die Schwefelfreisetzung aus Miscanthus ergibt nach Stroh 1997 die größten Peakflächen. Die Peakflächen betragen etwa 50 % der Werte der Strohmessungen. Der Einfluss der Temperatur im Intervall 800 °C bis 900 °C scheint marginal zu sein. Es werden zwar 13 % mehr SO_2 freigesetzt, dieser Anstieg liegt jedoch innerhalb der Messwertgenauigkeit. Ein signifikanter Anstieg um 59 % ist aber von 900-1000 °C festzustellen.

Während sich die Schadstofffreisetzung der Eichenproben bisher kaum von der aus Holz A unterschieden hat, ist bei SO_2 ein klarer Unterschied auszumachen. Das Eichenholz setzt etwa die 4,5 bis 14-fache Menge frei, wobei die Differenz mit steigender Temperatur abnimmt.

Zwischen 900 °C und 1000 °C wird 52 % mehr SO_2 freigesetzt, während ein Temperatureinfluss zwischen 800 °C und 900 °C nicht feststellbar ist.

Ähnliches gilt für die Eichenrinde, allerdings mit dem Unterschied, dass zwischen 800 °C und 1000 °C die freigesetzte Menge annähernd konstant bleibt, jedoch stets oberhalb der Eichenholzwerte.

6.2.3 Freisetzung von Schwermetallen

Unter oxidierenden Bedingungen konnte keine der in Tabelle 6.1 aufgeführten Schwermetallverbindungen festgestellt werden. Die Schwermetallkonzentration lag somit unterhalb 10 ppb_{vol}.

Unter reduzierenden Bedingungen war es möglich, während der Versuche mit Miscanthus Zn⁺ zu detektieren, wenn auch nur qualitativ und auch nur bei 1000 °C und sehr kurzzeitig. Die Messung von Zn⁺ ist problematisch, da das Hauptisotop ⁶⁴Zn⁺ dasselbe Verhältnis von Masse zu Ladung besitzt wie SO₂⁺, zweifach ionisiertes Naphthalin (C₁₀H₈⁺⁺) und andere organische Fragmente. Auch wenn diese Spezies sich in sehr geringen Mengen im Gas befinden, können sie bei entsprechend geringer Zinkkonzentration zur Überlagerung führen..

Abb. 6.19 zeigt ein Spektrum aus einer Miscanthusmessung in reduzierender Atmosphäre bei 1000 °C, ca. 0,2 min nach Probenezufuhr. Das dargestellte Isotopenverhältnis zeigte sich nur ungefähr fünf Sekunden lang stabil, danach überwogen verschiedenste Überlagerungseffekte, die mit dem Molekularstrahlmassenspektrometer nicht weiter aufgelöst werden können.

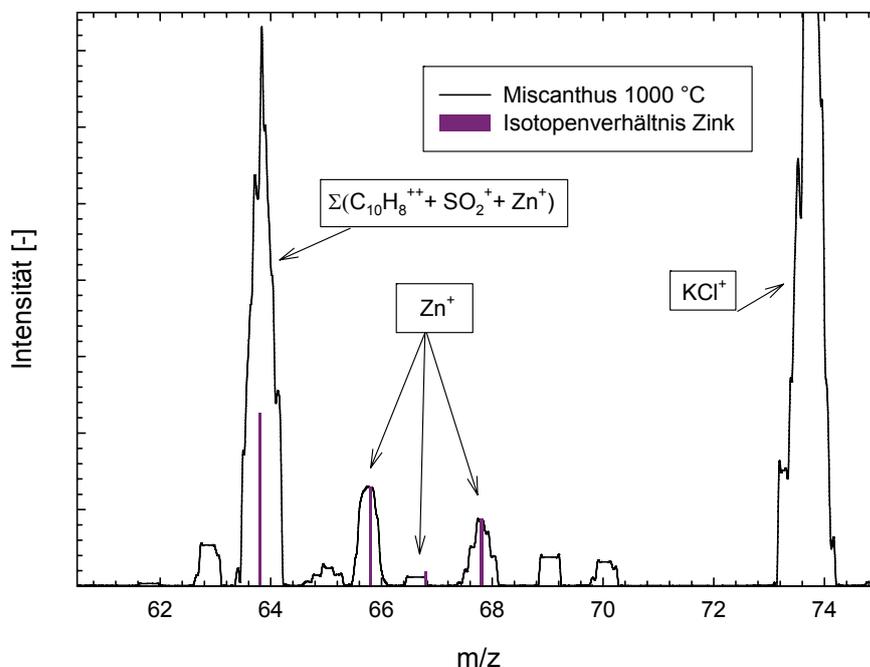


Abb. 6.19: Bei der Vergasung von Miscanthus in 0,7 % O₂ und 99,3 % He gemessenes Isotopenverhältnis von Zink bei 1000 °C. Das Hauptisotop auf m/z 64 wird von verschiedenen anderen Spezies überlagert.

6.2.4 Freisetzung von Phosphor in oxidierender und reduzierender Atmosphäre

Die Freisetzung von Phosphorverbindungen wurde nur bei der Verbrennung von Miscanthus und Stroh 1997 gemessen. Zur Validierung der Ergebnisse wurde zudem die Freisetzung aus $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 99\%$ MERCK) und $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ untersucht. Hierfür gibt es mehrere Gründe: Einerseits ist der Phosphorgehalt der Hölzer sehr gering (teilweise unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-OES), andererseits sind bei der thermochemischen Umwandlung von Holz mehr langkettige Kohlenwasserstoffe im Gas, die zu Überlagerungseffekten führen können. Da Phosphor ein monoisotopes Element ist, wird eine Überprüfung der Peaks durch Isotopenverhältnisse zusätzlich erschwert, d.h. nur durch die Isotope anderer molekülbildender Elemente möglich. Unter reduzierenden Bedingungen werden nach thermochemischen Rechnungen Phosphorverbindungen wie PN (45 u) und CPH (44 u) gebildet. In Anwesenheit von Kohlenstoff können diese Verbindungen jedoch nicht mit dem MSMS analysiert werden, da es zu massiven Überlagerungseffekten mit CO_2 -Isotopen (44, 45, 46 u) kommt. CO_2 ist auch unter reduzierenden Bedingungen stets im Gas enthalten. Aus diesem Grund wurden die beiden oben genannten synthetischen und kohlenstofffreien Phosphate für überprüfende Messungen gewählt. Da Phosphor in Pflanzen immer in oxidiert Form vorliegt [55], ist es angebracht, entsprechende Substanzen zu verwenden. Die Verwendung des Ammoniumhydrogenphosphats ermöglicht zudem die Untersuchung auf Phosphornitrid, da die enthaltene Ammoniumgruppe Stickstoff enthält. Experimentelle Untersuchungen auf CPH konnten aufgrund der beschriebenen CO_2 -Problematik nicht durchgeführt werden.

Eine semiquantitative Analyse von PO_2^+ bei der Verbrennung der grasartigen Proben ist in Abb. 6.20 dargestellt. Die freigesetzten Mengen aus Stroh 1997 und Miscanthus sind sehr unterschiedlich und korrelieren nicht mit der chemischen Analyse. Bis auf die 1000 °C-Messung wird aus Miscanthus weniger freigesetzt, obwohl der P-Gehalt von Miscanthus rund 50 % über dem von Stroh 1997 liegt.

Die Phosphorfreisetzung läuft zweistufig ab. Bei beiden Proben und allen Temperaturen werden zwischen 66 % und 99 % (Tabelle 6.2) des gemessenen PO_2 unmittelbar nach der Probenezufuhr freigesetzt (vgl. Abb. 6.20, kleines Bild). Wie die Intensität-Zeit Profile in Abb. 6.20 außerdem zeigen, scheint die PO_2 -Freisetzung aus Miscanthus auch früher zu enden.

Aufgrund des sehr schlechten Signal/Untergrund Verhältnisses nach der Hauptfreisetzungsphase ist dies jedoch nicht abschließend geklärt.

Während die Peakflächen von Stroh 1997 mit steigender Temperatur von 800 °C bis 900 °C um 88 % abnehmen und sich von 900 °C bis 1000 °C nochmals um 81 % verringern, bleibt die aus Miscanthus freigesetzte Menge von 800-900 °C annähernd konstant. Dafür werden zwischen 900 °C und 1000 °C 39 % mehr PO_2 freigesetzt.

Eine anschließende REM/EDX Analyse der Miscanthusasche und Schlacke zeigt (Abb. 6.21), dass Phosphor auch bei 1000 °C thermodynamisch stabil in Phosphate eingebaut wird. In den Strohaschen können keine phosphathaltigen Verbindungen nachgewiesen werden (vgl. Abb. 4.5). Diese Befunde entsprechen den XRD Analysen.

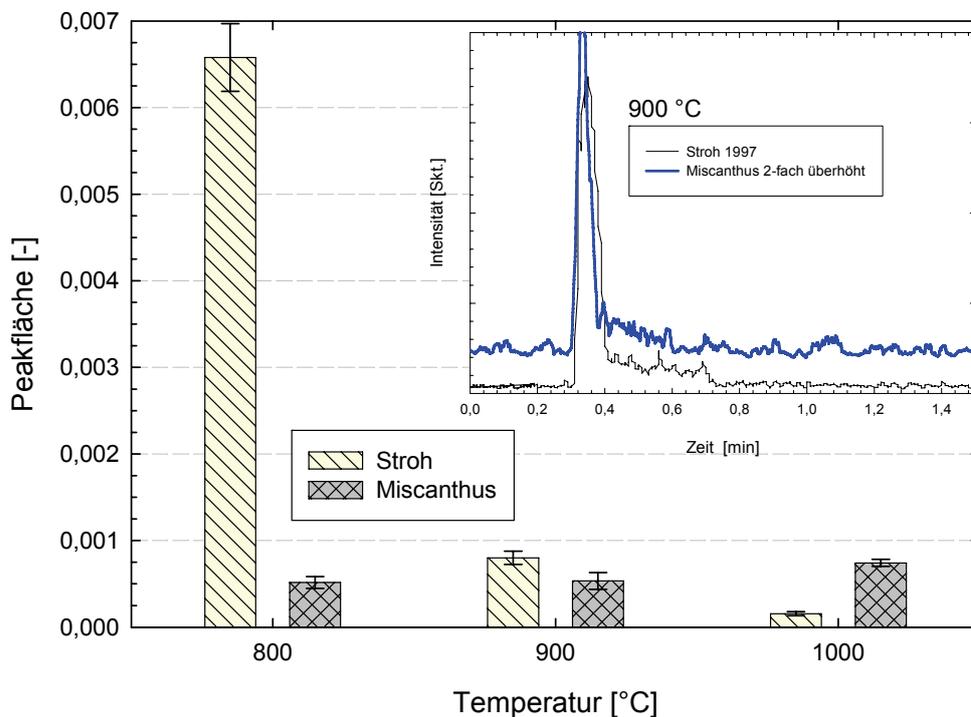


Abb. 6.20: Normierte und gemittelte Peakflächen von PO_2^+ aus Stroh 1997 und Miscanthus unter Verbrennungsbedingungen im Rohrofen. Zusätzlich Intensität-Zeit Profile bei 900 °C.

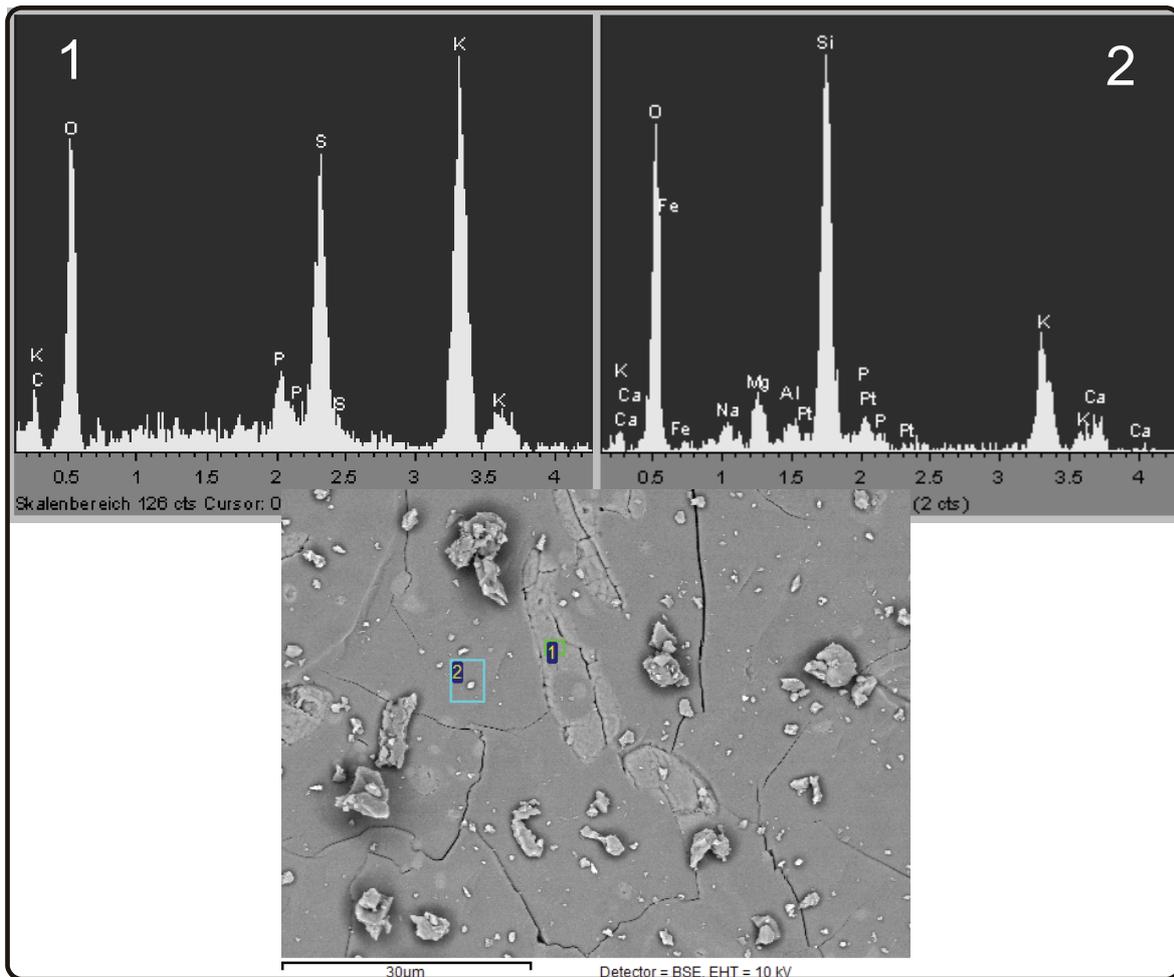


Abb. 6.21: REM/EDX Aufnahme von Miscanthus-Schlacke, hergestellt bei 1000 °C/24 h unter Luftatmosphäre. Die Schlacke besteht in erster Linie aus Silikaten, Sulfaten und Phosphaten.

6.2.4.1 Freisetzung von Phosphor unter reduzierenden Bedingungen aus synthetischen Phosphaten

Abb. 6.22 und Abb. 6.23 zeigen ein Übersichtsspektrum und dazugehörige Intensität-Zeit Profile von verdampftem Ammoniumhydrogenphosphat bei 900 °C in 95 % Helium und 5 % Wasserstoff. Es ist deutlich zu sehen, dass gasförmige Phosphoroxide auch unter stark reduzierenden Bedingungen stabil sind. Die intensitätsstärksten Verbindungen sind PO^+ , PO_2^+ und $(\text{P}_2\text{O}_5)_2^+$. Das Spektrum in Abb. 6.22 zeigt außerdem, dass die Phosphoroxidverbindungen offenbar stark fragmentieren, da Spezies wie z.B. P_4O_9^+ , HPO_3^+ und $(\text{P}_2\text{O}_4)_2^{++}$ keine thermodynamisch stabilen Verbindungen sind. Es ist daher anzunehmen, dass ein nicht unbedeutender Teil des gemessenen Phosphoroxids und -dioxids Fragmentationen sind.

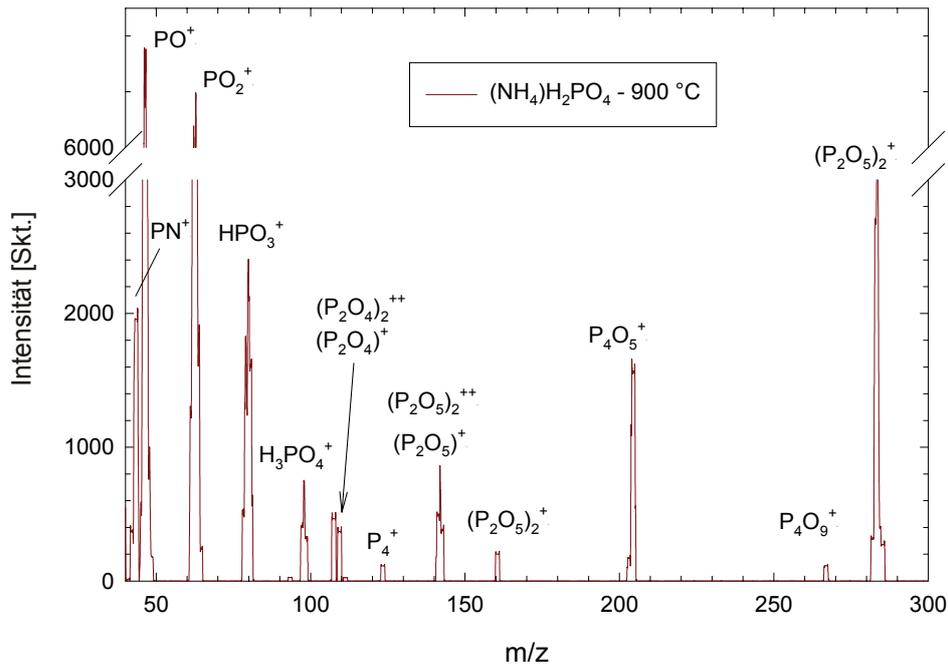


Abb. 6.22: Übersichtsspektrum von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ in He, 5 % H_2 bei 900 °C, ca. 30 Sekunden nach Probeneinschub.

Phosphornitrid ist unter reduzierender Atmosphäre eine stabile Spezies. Abb. 6.23 zeigt, dass der Hauptteil des PN^+ erst nach Freisetzung der oxidischen Spezies verdampft. Im Vergleich zur Summe der übrigen Spezies ist dieser Anteil jedoch eher gering, da die Maximalintensität eine Größenordnung unter der von PO^+ und PO_2^+ bleibt.

Die unmittelbar nach Versuchsstart auftretenden Peaks in Abb. 6.23 resultieren wahrscheinlich aus Reaktionsprodukten des Phosphats mit der Luftfeuchtigkeit. Zwar wurde die Probe bis kurz vor Versuchsbeginn in einem Exikator gelagert, verblieb aber bei der Vorbereitung des Probenzuführungsstabs an der Atmosphäre. Diese Zeit hat zur Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit ausgereicht.

Die bei den Versuchen entstandene Phosphorsäure (H_3PO_4) führte zur teilweisen Zerstörung der Platinschiffchen.

Während das Ammoniumhydrogenphosphat den in der Pflanze vorkommenden Phosphorverbindungen ähnelt, wurden weitere Versuche mit $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ durchgeführt, da diese Verbindung eher den kristallinen Phosphaten in der Asche ähnelt. Wie Abb. 6.24 zeigt sind Phosphoroxide auch aus dieser Quelle die vorherrschenden Spezies. Das zweifach ionisierte KPO^{++} (m/z 43) ist erneut ein Fragment. Es ist nicht auszuschließen, dass auf m/z 43 auch metastabiles $\text{P}_4\text{O}_7^{4+}$ (m/z 43,5) gemessen wird, wie GALLAGHER [92] bei

thermodynamischen Untersuchungen von RbH_2PO_4 bei ungefähr $500\text{ }^\circ\text{C}$ feststellen konnte. Im Spektrum ist eine weitere Differenzierung von m/z 43 jedoch nicht möglich.

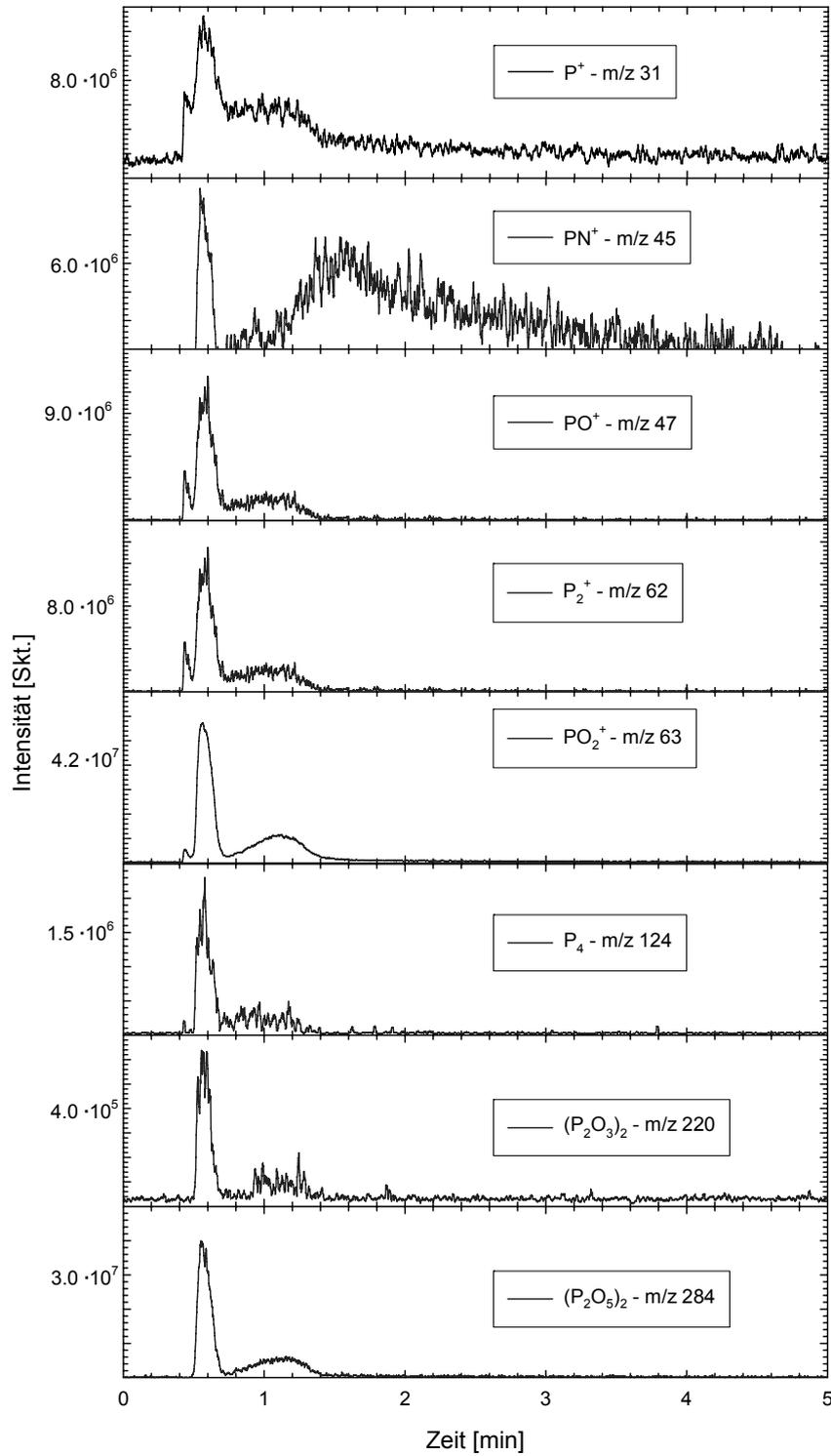


Abb. 6.23: Intensitäts-Zeit Profile von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ in He, 5 % H_2 bei $900\text{ }^\circ\text{C}$.

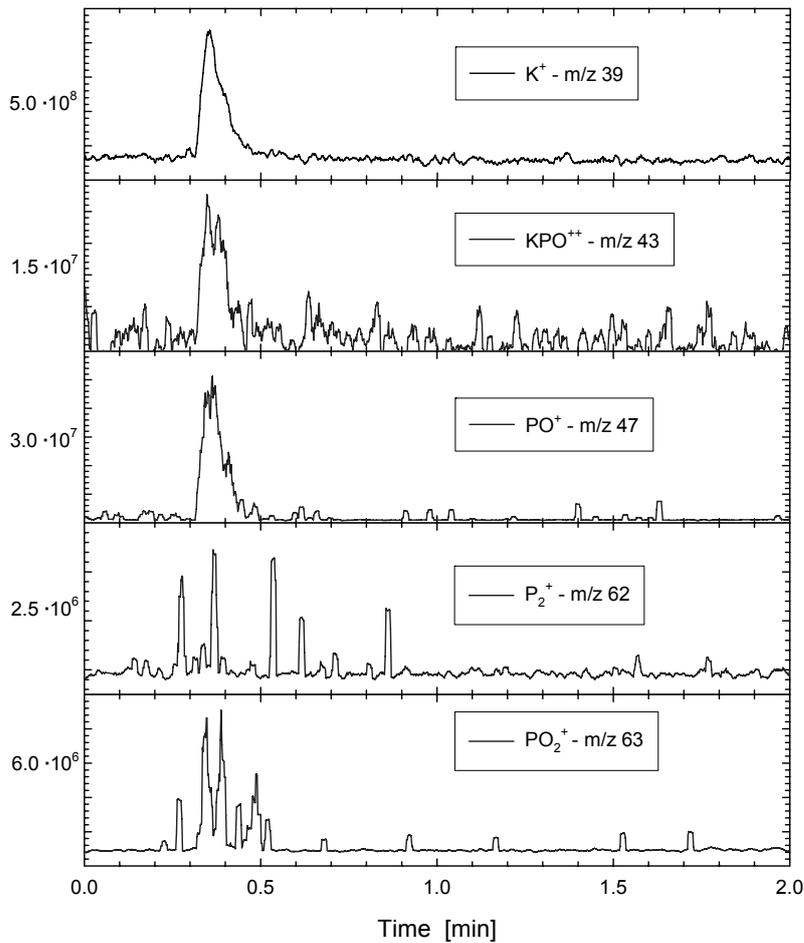


Abb. 6.24: Intensität-Zeit Profile von $K_4P_2O_7$ bei 900 °C in He, 5 % H_2 .

6.3 Diskussion der Rohrfenexperimente

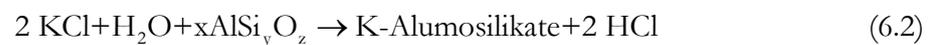
Betrachtet man Abb. 6.8 und Abb. 6.9, wird klar, dass eine wasserstoffreiche Atmosphäre die Bildung von HCl unterstützt. Dies geschieht wahrscheinlich indirekt, indem der Wasserstoff mit dem in der Biomasse enthaltenen Sauerstoff zu H_2O reagiert und der so entstandene Dampf das Gleichgewicht



etwas weiter auf die rechte Seite verlagert. Wie die Abb. 6.10-Abb. 6.12 zeigen, werden aus den Hölzern K^+ und KCl^+ nicht in gleicher Weise freigesetzt, wie dies aus Stroh 1997 und Miscanthus geschieht. Bei den letztgenannten korrelieren Abnahme und Zunahme dieser

beiden Spezies weitgehend miteinander. Bei den Hölzern hingegen werden die K^+ -Signale durch mindestens eine weitere Quelle (z.B. KOH) überlagert.

Bei den grasartigen scheint der atmosphärische Einfluss auf die HCl Freisetzung beim Miscanthus größer zu sein. Vergleicht man die relativen HCl^+ Peakflächen mit denen von Stroh 1997, so ist die Differenz unter reduzierenden Bedingungen weit geringer. Aufgrund des sehr geringen K/Si Verhältnisses im Stroh (vgl. Tabelle 6.4) ist offensichtlich ein Großteil des Kaliums bereits in den Silikaten gebunden und nur ein relativ geringer Teil steht für die Bildung von KCl zur Verfügung. Dies bestätigen auch die XRD- und die REM/EDX-Analysen. MÜLLER et al. [93] und BJÖRKMANN [94] haben dies auch bei der Co-Verbrennung von Stroh und Kohle bzw. bei der Verbrennung halmgutartiger Biomasse beobachtet und mit der Reaktion



beschrieben. Dies würde bedeuten, dass HCl beim Stroh 1997 die vorherrschende Chlorspezies ist, wodurch Änderungen des Gleichgewichts nach Gl. (6.1) auf den absoluten HCl-Gehalt nur einen geringen Einfluss haben. Durch die großen Messwertabweichungen der 1000 °C-Stroh-Messung (Abb. 6.9) ist nicht eindeutig zu beantworten, ob die reduzierende Atmosphäre den HCl-Gehalt bis zu den hohen Temperaturen stabilisiert.

Ein eindeutiger Einfluss der Temperatur auf die Menge des freigesetzten Kaliumchlorids ist nur bei Miscanthus zu beobachten (Abb. 6.11 und Abb. 6.13). Bei Eichenrinde ist der Einfluss nicht ausgeschlossen. Bei den übrigen Proben liegen die Intensitätszunahmen innerhalb der Messwertgenauigkeit. Dies bedeutet für das Temperaturintervall von 800-1000 °C, dass KCl vollständig freigesetzt wird, was gut mit den KEMS-Messungen übereinstimmt: Während der relativ zeitintensiven Heizrampen und der Haltepunkte verarmten die Proben bereits bis knapp über 700 °C an KCl.

Die in Abb. 6.15 gezeigten Freisetzungzeiten machen deutlich, dass die Freisetzung bei 800 °C ein Vielfaches der Zeit von 900 °C und 1000 °C in Anspruch nimmt. Somit ist es recht wahrscheinlich, dass die sehr schwachen KCl^+ Signale nach mehreren Minuten bei 800 °C nicht mehr detektiert werden konnten, eine Freisetzung jedoch weiterhin stattfand.

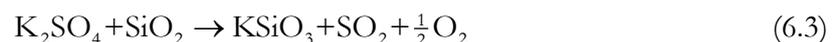
Tabelle 6.4: Vergleich der molaren Verhältnisse wichtiger chemischer Elemente der Biomassen.

Biomasse	Holz A	Holz B	Stroh 1997	Miscanthus	E.-Holz	E.-Rinde
K/S	1,19	0,62	9,29	5,37	0,71	39
K/Si	1,16	0,27	0,37	0,92	1,97	6,82
S/Cl	1,84	1,32	0,46	0,55	6,03	3,69
K/Cl	2,19	0,82	4,25	2,94	4,29	144
(Ca+K)/Si	4,39	1,39	0,44	1,09	3,88	12,43
(Ca+K)/P	-	25,63	31,56	8,71	-	57,12
Ca/P	-	20,61	5,15	1,30	-	25,76
Ca/S	3,32	2,56	1,81	0,95	0,69	32
(K+Al)/Si	1,20	0,45	0,38	1,07	1,99	6,87

Die längeren Freisetzungzeiten unter reduzierenden Bedingungen sind vermutlich ein Resultat des langwierigen Vergasungsprozesses und einer „mechanischen Barriere“ durch unverbranntes Material. Auch nach mehreren Minuten im Ofen waren die Proben aufgrund des Restkohlenstoffgehalts oftmals noch schwarz. Wie in Abb. 6.6 zu sehen ist, liegt das O₂-Signal auch nach vier Minuten noch weit unterhalb des Ausgangssignals.

Die in Abb. 6.15 gezeigten Freisetzungzeiten werden also für den praktischen Betrieb einer zirkulierenden Wirbelschicht relativ irrelevant sein, da der Brennstoff und größere Aschepartikel solange rezykliert werden, bis sie endgültig umgesetzt sind. Soll bereits im Bettmaterial ein Alkaligetter eingesetzt werden, oder Aschen aus dem laufenden Prozess abgezogen werden, vergrößern die längeren Entgasungszeiten die Möglichkeit, Alkalien oder Alkalichloride bereits im Wirbelbett einzubinden.

Der Großteil des Schwefels wird bei allen Proben zwischen 800 °C und 900 °C größtenteils während der Pyrolyse freigesetzt (vgl. Tabelle 6.2). Der Vergleich der Hölzer mit den grasartigen zeigt aber Unterschiede. Insbesondere bei Stroh 1997 sind bei 800 °C und 900 °C 98 % des freigesetzten SO₂ volatil. Bei 1000 °C nimmt dieser Anteil auf 81 % ab, da nun deutlich die Schwefelfreisetzung aus der Asche zu beobachten ist (Abb. 6.18), die bei ungefähr 900 °C beginnt und hauptsächlich aus der Reaktion



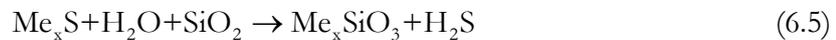
stammt. Unter Vergasungsbedingungen wird im untersuchten Temperaturbereich wahrscheinlich mehr Schwefel freigesetzt als unter Verbrennungsbedingungen. Abb. 6.6 zeigt deutlich, dass Schwefel auch unter reduzierenden Bedingungen (H₂S) leichtflüchtig ist und somit der Großteil des Schwefels auch hier während der Pyrolyse freigesetzt wird. Der in

Gl. (6.3) angedeutete Einbindungsmechanismus des Schwefels in Kaliumsulfat funktioniert jedoch nicht in Vergasungsatmosphäre, weil Sulfate gar nicht entstehen oder nach



zu Sulfiden reduziert werden. In den Biomassen steht Me meist für Kalium und/oder Calcium, wie auch die XRD-Spektren der Aschen zeigen.

Die Sulfide wiederum haben eine geringere thermodynamische Stabilität und reagieren mit dem im Prozess enthaltenen Dampf und Siliziumdioxid nach Gl. (6.5) unter Abgabe von Schwefelwasserstoff.



Die relativ kleinen SO_2 -Peakflächen aus der Verbrennung von Miscanthus beruhen sehr wahrscheinlich auf der guten Kaliumverfügbarkeit. Zwar ist das K/S Verhältnis geringer als beim Stroh 1997, das K/Si Verhältnis ist aber um ein vielfaches größer. Somit wird nicht das gesamte Kalium in die Silikate eingebaut. Dasselbe gilt für Holz A, aus dem mit Abstand die geringste Menge an SO_2 verdampft. Sowohl das K/S-, das Ca/S als auch das K/Si-Verhältnis (Tabelle 6.4) liegt deutlich über 1, wodurch der Schwefel fast vollständig in K_2SO_4 und KCa-Mischsulfaten gebunden werden kann. Dies zeigen auch die XRD-Spektren der Aschen (vgl. Kapitel 4.1).

Die relativ großen Peakflächen der Holz B- und der Eichenholz-Messungen sind somit wahrscheinlich ein Resultat des sehr geringen K/Si Verhältnisses von 0,27 bzw. 0,71. Die 0,27 von Holz B liegen sogar noch unterhalb des Verhältnisses von Stroh 1997 (0,37). Reines Kaliumsulfat kann bei Holz B auch in den XRD-Spektren nicht mehr nachgewiesen werden. Durch das relativ hohe Ca/S Verhältnis von 2,56 bilden sich weniger stabile KCa-Mischsulfate. Das relativ niedrige Ca/S Verhältnis von 0,69 der Eichenholzprobe führt zur Bildung reinen Kaliumsulfats K_2SO_4 . Nicht sulfatisch gebundener Schwefel wird als SO_2 freigesetzt.

Dass aus Eichenrinde bei allen Temperaturen mehr SO_2 freigesetzt wird als aus Eichenholz, obwohl im Brennstoff weniger Schwefel enthalten ist, lässt sich nicht über die molaren Verhältnisse erklären. Wie in Kapitel 4 beschrieben, ist die Rinde sehr stark mit Erde und Sand verunreinigt, es ist daher nicht möglich zu sagen, welche Elemente aus der Biomasse und welche aus dem anhaftenden Schmutz stammen. Abschließend kann man nur von

ungünstigen Verhältnissen für die Schwefeleinbindung ausgehen, vergleichbar mit den elementaren Verhältnissen der Eichenholzprobe.

Zn^+ konnte nur unter reduzierenden Bedingungen festgestellt werden, was wahrscheinlich daran liegt, dass Zink unter Verbrennungsbedingungen hauptsächlich als $ZnCl_2$ [95, 96] vorliegt und/oder das Zink oftmals in die Asche oder Schlacke eingebaut wird [95, 97, 98]. Das unter Vergasungsbedingungen reduzierte (metallische) Zink weist einen höheren Dampfdruck auf als die chloridische Form.

Von den vier Proben, die unter reduzierenden Bedingungen gemessen wurden, besitzt Miscanthus nur den dritthöchsten Zinkgehalt. Bei Holz B ist jedoch davon auszugehen, dass die hohen Werte durch verzinkte Metalle oder zinkhaltige Farben zustande kommen. Aus diesen Verbindungen wird Zn nicht so leicht freigesetzt, wie aus den organischen Verbindungen der Biomasse. Bei Stroh 1997 hingegen ist der Aschegehalt sehr hoch, wodurch ein Großteil der Schwermetalle vermutlich in der Asche verbleibt.

Die Freisetzung von Zn^+ konnte erst bei 1000 °C gemessen werden (vgl. Abb. 6.19). Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen bereits stattgefundenen Einbau in die Asche. Erst beim „Kochen“ der Asche/Schlacke wird Zn freigesetzt. Da die Intensitäten der Zn^+ -Signale jedoch bei 1000 °C noch sehr gering waren, ist auch eine länger andauernde Freisetzung bei niedrigeren Temperaturen möglich.

Wie bereits erwähnt, scheint die Freisetzung von PO_2^+ aus Miscanthus und Stroh 1997 auf den ersten Blick nicht mit der chemischen Zusammensetzung der Brennstoffe zu korrelieren. Miscanthus enthält etwa 50 % mehr Phosphor als Stroh 1997, die aus Miscanthus freigesetzte Menge ist jedoch bei 800 °C und 900 °C weit geringer. Des Weiteren ist bei der PO_2^+ -Freisetzung aus Stroh 1997 ein deutlicher Temperatureinfluss festzustellen (Abb. 6.20).

Erklären lassen sich diese Phänomene nur unter Berücksichtigung der chemischen Analysen, der XRD-Daten und der REM/EDX-Aufnahmen.

Die XRD-Spektren (vgl. 4.1) zeigen $KCaPO_4$ unter oxidierenden, als auch unter reduzierenden Bedingungen als stabiles Mineral in Miscanthusaschen. Die Stabilität von Calcium- und Kaliumphosphaten wird auch durch die Berechnungen und Untersuchungen von ZEVENHOVEN [40, 41] bestätigt. Obwohl Stroh 1997 ein viel größeres Verhältnis von Ca/P (5,15) im Vergleich zu Miscanthus hat (1,30), scheinen nur bei Miscanthus entsprechende Phosphate in signifikanten Mengen gebildet zu werden. Dies zeigen auch die REM/EDX Analysen in Abb. 6.21 und Abb. 4.5, in denen Phosphor generell mit Calcium,

Magnesium, Natrium und Kalium festzustellen ist. Offenbar steht bei Stroh 1997 das Calcium nicht für die Bildung von Phosphaten zur Verfügung, obwohl das $(Ca+K)/P$ Verhältnis höher ist als bei Miscanthus. Durch den sehr hohen Anteil an Silizium wurden Calcium und Kalium offenbar zum größten Teil in Silikate eingebaut.

Die sehr stabilen PO_2^+ -Werte bei Miscanthus sind vor allem mit dem großen $(K+Al/Si)$ Verhältnis, sowie dem großen K/Si und dem hohen Mg-Gehalt zu erklären. Hierdurch kommt es zur Bildung sehr stabiler (Alumo-)silikate, wodurch Calcium, Magnesium und Natrium für die Bildung von Phosphaten zur Verfügung stehen. Die Stabilisierung der Calciumphosphate wird also vermutlich indirekt über die Bildung stabiler Alumosilikate begünstigt.

Die REM/EDX-Analysen der phosphatreichen Bereiche zeigen neben Calcium auch Natrium und Magnesium. Gleichgewichtsberechnungen mit FactSage 5.4 ergeben, dass neben Calciumphosphaten bei etwa 800 °C auch Na- und Mg-Phosphate thermodynamisch stabil sind. Mit steigender Temperatur zerfallen die Na- und Mg-Phosphate, wodurch die Calciumphosphate als stabile Phasen übrig bleiben. Dies korreliert sehr gut mit den MSMS Messungen (vgl. Abb. 6.20). Mit steigender Temperatur sind leicht höhere PO_2^+ -Intensitäten festzustellen. Je nach Temperatur und Brennstoff wurden 66-95 % des PO_2^+ (Tabelle 6.2) unmittelbar nach dem Einbringen der Probe freigesetzt (vgl. Abb. 6.20). Da in den Aschen und Schlacken reichlich Phosphor enthalten ist, wird offenbar nur der organisch gebundene Phosphor schlagartig freigesetzt. Nach einer sehr kurzen Reaktionszeit bilden sich bei Calciumverfügbarkeit, sowohl unter oxidierenden, als auch reduzierenden Bedingungen, stabile Phosphate.

Wie die Messungen an den synthetischen Phosphaten zeigen (Abb. 6.22-Abb. 6.24), scheinen sich die gemessenen PO_2^+ -Intensitäten nicht ausschließlich auf thermodynamisch stabiles Phosphordioxid zurück führen zu lassen. Gleichgewichtsberechnungen mit FactSage 5.4 ergeben unter Vergasungsbedingungen meist $(P_2O_3)_2$ als Hauptspezies. Da diese Verbindung selbst bei den synthetischen Proben in nur äußerst geringen Mengen detektierbar ist, dafür aber $(P_2O_3)_2^{++}$, $P_2O_3^+$ und einige andere P_xO_y Verbindungen, scheinen die gemessenen PO_2^+ -Intensitäten die Summe diverser Phosphoroxidverbindungen zu sein. Unabhängig von der Phosphatquelle bleiben die P_xO_y Spezies jedoch die wichtigsten Phosphorspezies. Verbindungen wie PN oder P_x spielen eine untergeordnete Rolle.

6.4 Messungen mit dem Molekularstrahl-MS bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr unter Vergasungsbedingungen

Da die diskontinuierlichen Versuche mit dem Röhrenofen stets einem schwankenden Sauerstoff/Brennstoff-Verhältnis unterliegen, wurden Messungen mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr und somit regulierbarem Lambdawert durchgeführt. Der Reaktor und der Aufbau des Experiments sind in Kapitel 6.1.2 beschrieben.

Bei kontinuierlichen Messungen verbessert sich durch die längeren Messzeiten die Empfindlichkeit des MSMS. Spezies in sehr geringen Konzentrationen können somit eher nachgewiesen werden. Kinetisch träge Reaktionen, beispielsweise zwischen Gas und Asche können durch längere Verweilzeiten mit höherer Wahrscheinlichkeit ablaufen. Somit sind die Verhältnisse innerhalb des Labormaßstab-Wirbelschichtreaktors näher an der Realität eines industriellen Vergasers, als die Verhältnisse im Rohrofen.

Da der im CHRISGAS Projekt verwendete Wirbelschichtvergaser voraussichtlich mit einem Sauerstoff/Brennstoffverhältnis von 0,3 betrieben wird, wurde auch dieser Wert für die Messungen mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr angestrebt. Aufgrund der noch immer recht kurzen Oxidationszeiten im Labor-Wirbelschichtreaktor, musste das Verhältnis jedoch auf 0,5 angehoben werden, um ein frühzeitiges Verstopfen des Al_2O_3 -Filterschaums durch unverbrannte Brennstoffpartikel zu vermeiden. Eine höhere Teiloxidation durch den genannten Wert von 0,5 erlaubte kontinuierliche Messungen bis zu 15 Minuten Länge. Eine Ausnahme bildet Stroh 1997. Zwar wurde auch bei Stroh 1997 ein größerer Teil oxidiert, der hohe Aschegehalt führte jedoch vor Erreichen eines stationären Zustands von Feststoff und Gas zur vorzeitigen Verstopfung des Filters. In Abb. 6.27 werden einige Zeit-Intensitätsdiagramme von Stroh 1997 mit Holz A verglichen. Anhand der Kohlenmonoxidprofile ist der gehemmte Gasfluss gut zu erkennen. Während beim Holz die CO^+ Intensitäten während des Versuchs leicht steigen und auch nach dem Versuche noch über den Untergrundmesswerten liegen, fallen die CO^+ -Werte bei Stroh 1997 kontinuierlich ab. Nach dem Ausschalten der Brennstoffförderung sinken die Intensitäten weit unter die anfänglichen Untergrundsignale ab, da der Gasstrom blockiert wird.

Somit können die gemessenen Intensitäten nicht mit den übrigen Biomassen verglichen werden. Aufgrund gut reproduzierbarer Zeiten bis zum Verstopfen des Filters, sind die 800 °C und 900 °C Messungen jedoch untereinander vergleichbar. Bei 1000 °C setzte sich der Filter

durch den hohen Anteil an geschmolzenen Silikaten innerhalb weniger Sekunden nach Versuchsstart zu.

Tabelle 6.5 zeigt die verschiedenen Massen- und Volumenströme der verwendeten Brennstoffe und des Sauerstoffs.

Tabelle 6.6 zeigt die Gasgeschwindigkeiten in den einzelnen Baugruppen des Wirbelschichtreaktors. Ein eventueller Temperaturanstieg durch die Teiloxidation des Brennstoffs und Schwankungen in der Brennstoffzufuhr werden nicht berücksichtigt. Während aller Versuche wurde der Gesamtgasstrom von 6,4 Nl/min konstant gehalten. Der im Vergleich zum Rohrofen hohe Gesamtvolumenstrom war nötig, um den Brennstoff ohne Verstopfung des Zuführungsrohrs bis in das Wirbelbett einzublasen. Als Wirbelbettmaterial wurden 25 g Al_2O_3 -Kügelchen mit einem Durchmesser von 150-250 μm verwendet. Nach den Versuchen wurde das Wirbelbettmaterial per Rasterelektronenmikroskopie und EDX untersucht. Wie Abb. 6.25 zeigt, gab es zwar Schlackeanhaftungen, jedoch keine chemischen Reaktionen zwischen Brennstoff und Bettmaterial. Ein Einfluss auf die Gaszusammensetzung kann somit ausgeschlossen werden.

Bei den gegebenen Temperaturen und Gasströmen beträgt die Gasverweilzeit im Reaktor zwischen 1,1 und 1,3 Sekunden.

Zu Beginn jedes Experiments wurde nach dem Start der Gasströme für etwa 0,5 min ein Untergrundspektrum aufgenommen. Für die semiquantitativen Messungen wurden acht verschiedene Verhältnisse von m/z betrachtet. Während das MSMS das Gas konstant mit 0,1 Sekunden pro Spezies analysierte, wurde die Brennstoffzufuhr gestartet und die Freisetzungsergebnisse in Echtzeit aufgezeichnet. Analysiert wurden die einfach ionisierten Ionen Na^+ (m/z 23), $^{13}\text{CO}^+$ (m/z 29), Cl^+ (m/z 35), $\text{H}_2\text{S}^{+16/18}\text{O}_2^+$ (m/z 34), HCl^+ (m/z 36), K^+ (m/z 39), NaCl^+ (m/z 58), Zn^+ (m/z 64), ZnCl_2^+ (m/z 136), NaKCl^+ (m/z 97), Hg^+ (m/z 202), Pb^+ (m/z 208), $(\text{P}_2\text{O}_3)_2^+$ (m/z 220) und $(\text{P}_2\text{O}_5)_2^+$ (m/z 284). Wie schon bei den Experimenten mit dem Rohrofen, wurden zu den aufgezählten Spezies dazugehörige Isotope mit gemessen, um Überlagerungseffekte auszuschließen oder um sie feststellen zu können.

Abb. 6.26 zeigt beispielhaft eine Messung mit sich überlagernden Spezies, aufgezeichnet bei einer Messung von Holz B bei 800 °C. Zu Beginn ist noch SO_2 im Spektrum zu sehen. Sobald der Sauerstoff im Reaktor aufgebraucht ist, steigt der CO-Gehalt massiv an und die SO_2 – Intensitäten sinken. Nun befinden sich Zn^+ und organische Moleküle auf m/z 64.

Das CO-Isotop auf m/z 29 wurde gewählt, um eine Überlagerung durch N_2^+ auf m/z 28 auszuschließen. Des Weiteren wurde somit ein überladen des Multipliers durch das Hauptisotop verhindert.

Durch die kontinuierliche Brennstoffzufuhr konnte eine indirekte Quantifizierung von H_2S^+ vorgenommen werden, indem die Differenzen des Sauerstoff-Untergrundsignals zum $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ Messwert berechnet wurden. Hierzu wurde die Annahme getroffen, dass während des Versuchs kein freier Sauerstoff mehr im Gas vorhanden ist.

Um vergleichbare Messwerte zu erhalten, wurden alle Einstellungen während der gesamten Messreihe konstant gehalten. Die gemessenen Intensitäten wurden auf die Intensität des Untergrundsignals von O_2 , den O_2 -Volumenstrom und die Brennstoff-Fördermenge normiert. Lediglich für die Schwermetalluntersuchungen wurden Spezies wie CO , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ ausgeblendet und der Multiplier auf seinen Maximalwert eingestellt. Somit ist für die Schwermetalle nur eine rein qualitative Aussage möglich.

Bei den kontinuierlichen Messungen wurden Peakintensitäten und keine Peakflächen ausgewertet.

Wie bei den Messungen mit dem Rohrofen konnten bis auf Zn^+ keine Schwermetalle nachgewiesen werden.

Tabelle 6.5: Brennstoffmassenstrom und Sauerstoffvolumenstrom während der Versuche mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr. Der Gesamtgasstrom Betrag immer 6,4 Nl/min.

Biomasse	$\dot{m}_{\text{Brennstoff}}$ [g/min]	\dot{V} [Nl/min]
Holz A	0,88	0,43
Holz B	0,82	0,40
Stroh 1997	0,58	0,25
Miscanthus	0,79	0,39

Tabelle 6.6: Ungefähre Gasgeschwindigkeiten in den Baueinheiten des Wirbelschichtreaktors [m/s].

Temperatur [°C]	Kleines Steigrohr / Wirbelschicht	Großes Steigrohr bis zum Abzweig	Crack-Rohr
800	2,4	0,24	3,4
900	2,6	0,26	3,4
1000	2,8	0,28	3,4

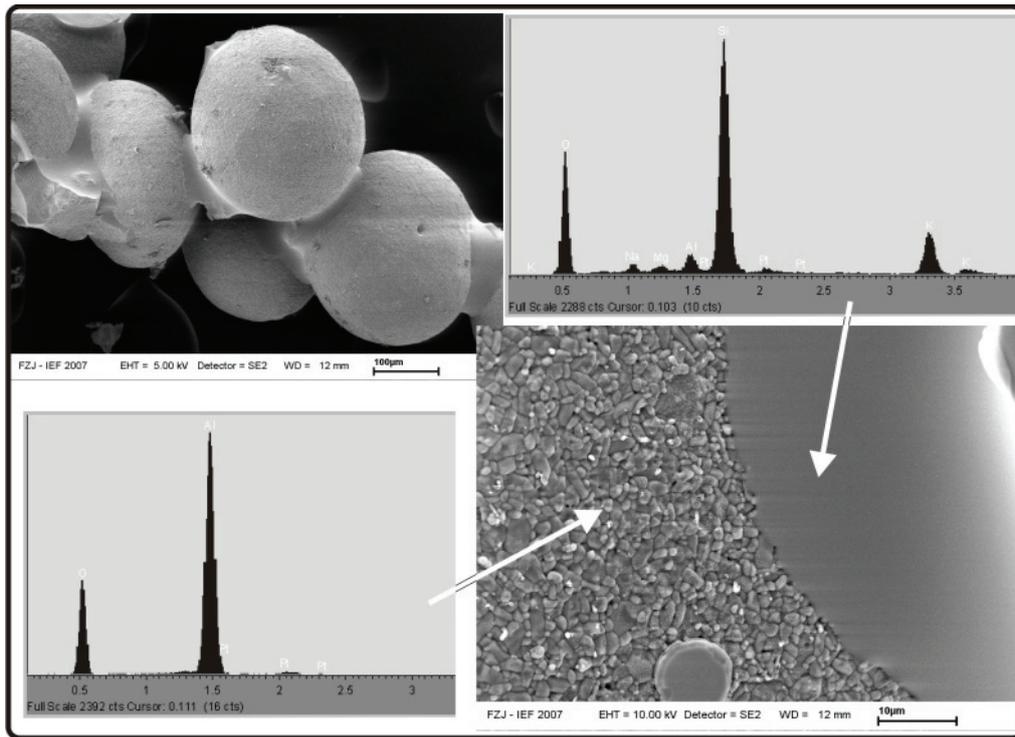


Abb. 6.25: Al_2O_3 Wirbelbettmaterial mit anhaftender Silikatschlacke. Es gibt keine chemischen Reaktionen zwischen Bettmaterial und Schlacke. Das gezeigte Material stammt aus der Vergasung von Miscanthus bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 0,5$.

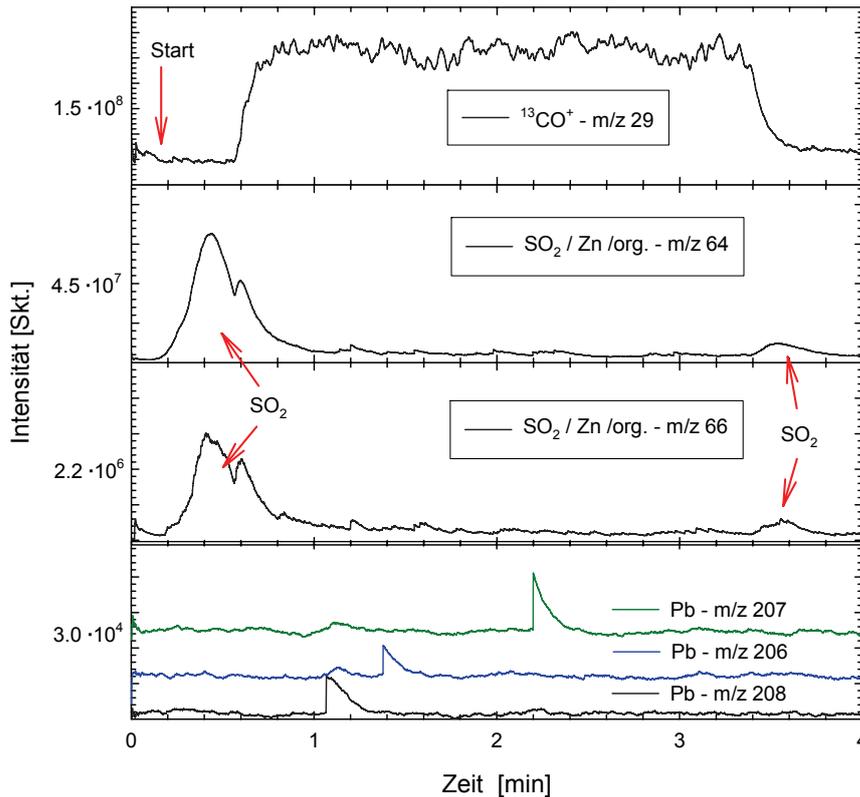


Abb. 6.26: Holz B bei 800 °C, $\lambda=0,5$. SO₂ zu Beginn und Ende des Versuchs zeigt wechselnde Spezies auf einem Verhältnis von m/z. Blei (Pb) konnte nicht nachgewiesen werden, obwohl Holz B die größte Menge enthält und zwischen 1,0 min und 1,2 min auf allen wichtigen m/z Verhältnissen schwache Signale erkennbar sind. Diese entsprechen jedoch nicht den korrekten Isotopenverhältnissen.

6.4.1 Freisetzung von Alkalien und Chlorverbindungen unter Vergasungsbedingungen im Wirbelschichtreaktor

Abb. 6.28 zeigt die normierten HCl-Intensitäten bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C.

Während der Vergasung von Holz A konnte kein HCl gemessen werden (vgl. Abb. 6.27 links und Abb. 6.28). Detektierte Cl⁻-Ionen sind lediglich ein Fragment aus den Alkalichloriden KCl, NaCl und aus Dimeren und Trimeren dieser Spezies.

Die temperaturabhängige Freisetzung aus Holz B korreliert gut mit den Messungen unter oxidierenden Bedingungen (vgl. Abb. 6.8). Eine Temperaturerhöhung von 800 °C auf 900 °C bewirkt keine signifikanten Intensitätsänderungen. Bis 1000 °C erhöhen sich die Werte um 51 %. Die Mengenzunahme bewegt sich im Rahmen der Messwertgenauigkeit.

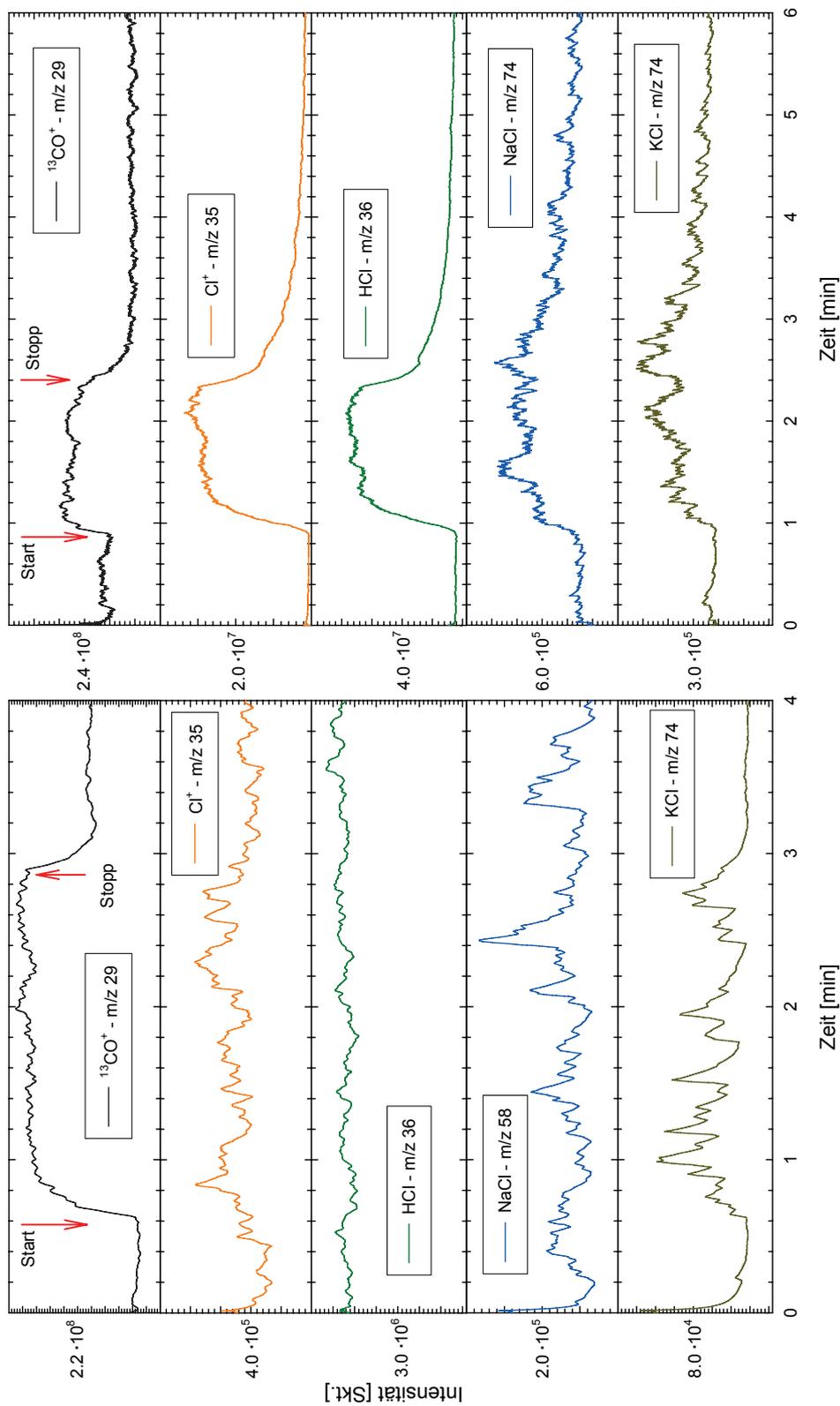


Abb. 6.27: Intensität-Zeit Diagramme chlorhaltiger Spezies. Links = Holz A, rechts = Stroh 1997; 800 °C, $\lambda=0,5$. Kein HCl während der Holz A-Vergasung feststellbar, Cl^+ ist bei Holz ein Fragment aus KCl und evtl. NaCl, bei Stroh 1997 ein Fragment aus HCl.

Die Intensitäten aus der Strohmessung können wegen der Verstopfung des Filters nicht direkt mit den übrigen Biomassen verglichen werden, die Freisetzungstendenz ist jedoch verwertbar. Die erhöhte Menge an HCl im Gas korreliert, wie auch die Holz-Messungen, gut mit Rohrofenexperimenten unter oxidierenden Bedingungen. Von 800-900 °C nehmen die HCl-Intensitäten um 140 % zu. Durch die Filterproblematik dient dieser Wert jedoch eher als Hinweis auf eine tendenzielle Entwicklung.

Aus der Miscanthusprobe wird im Vergleich zum Holz ein Vielfaches an Chlorwasserstoff freigesetzt. Bei einer Temperaturerhöhung von 800 °C auf 1000 °C steigen die Intensitäten von HCl um 172 %.

Die Intensitäten von K^+ , KCl^+ und $NaCl^+$ sind in Abb. 6.29-Abb. 6.31 dargestellt. Bei der Vergasung von Holz A werden mit steigender Temperatur von 800 °C bis 900 °C mehr Kalium und Alkalichloride im Spektrum festgestellt. Eine weitere Temperaturerhöhung reduziert die Menge wieder. Auffällig ist, dass sich die Intensitäten von Kalium und Kaliumchlorid nicht im gleichen Maße ändern. Während bei 900 °C die 1,6-fache Menge Kalium festzustellen ist, nimmt die Menge an Kaliumchlorid um den Faktor 16 zu. Auch der Vergleich mit der 1000 °C Messung ergibt nicht korrelierende Intensitätsänderungen. Während der K^+ -Wert unter der 800 °C Messung liegt, liegt der Gehalt an KCl darüber. Die NaCl-Freisetzung korreliert sowohl in der Freisetzungsscharakteristik als auch in den Mengenänderungen mit der KCl-Freisetzung.

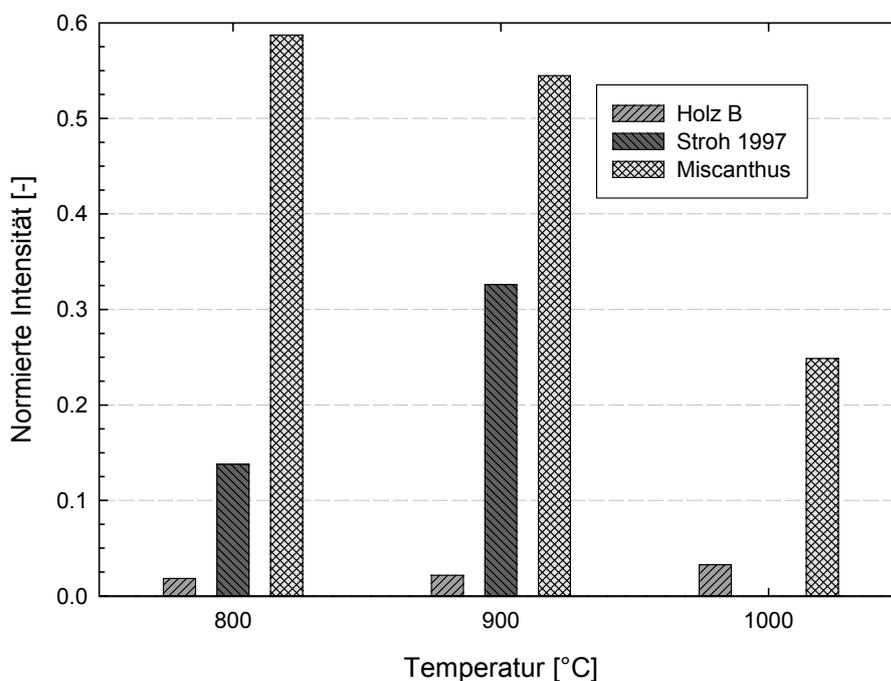


Abb. 6.28: Freisetzung von HCl bei $\lambda=0,5$. Kein HCl aus Holz A detektierbar. Durch das Verstopfen des Gasfilters waren keine Untersuchungen von Stroh 1997 bei 1000 °C möglich.

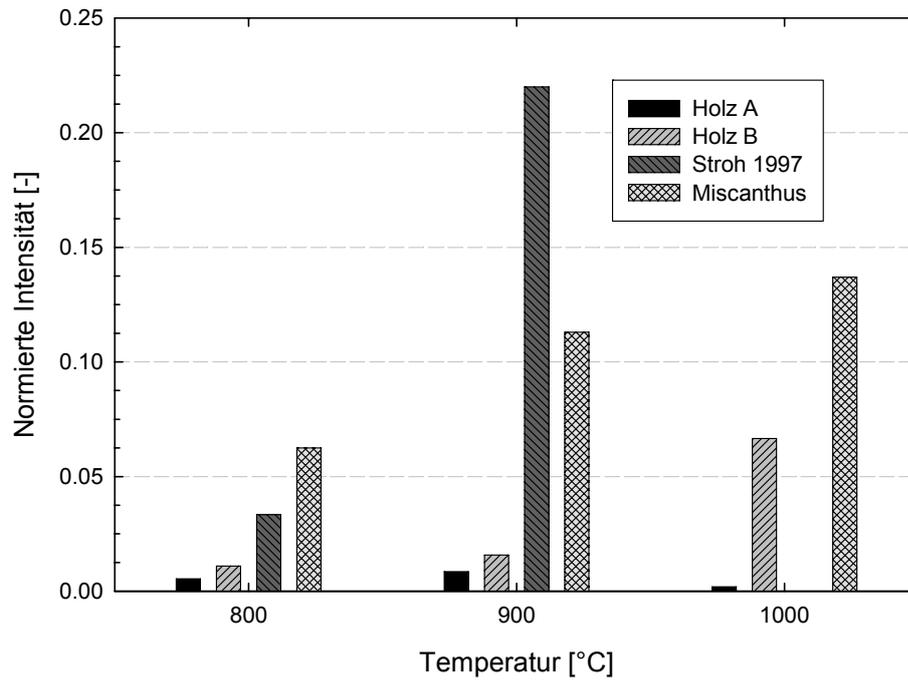


Abb. 6.29: Freisetzung von K⁺ bei λ=0,5. Keine Messwerte für Stroh 1997 bei 1000 °C.

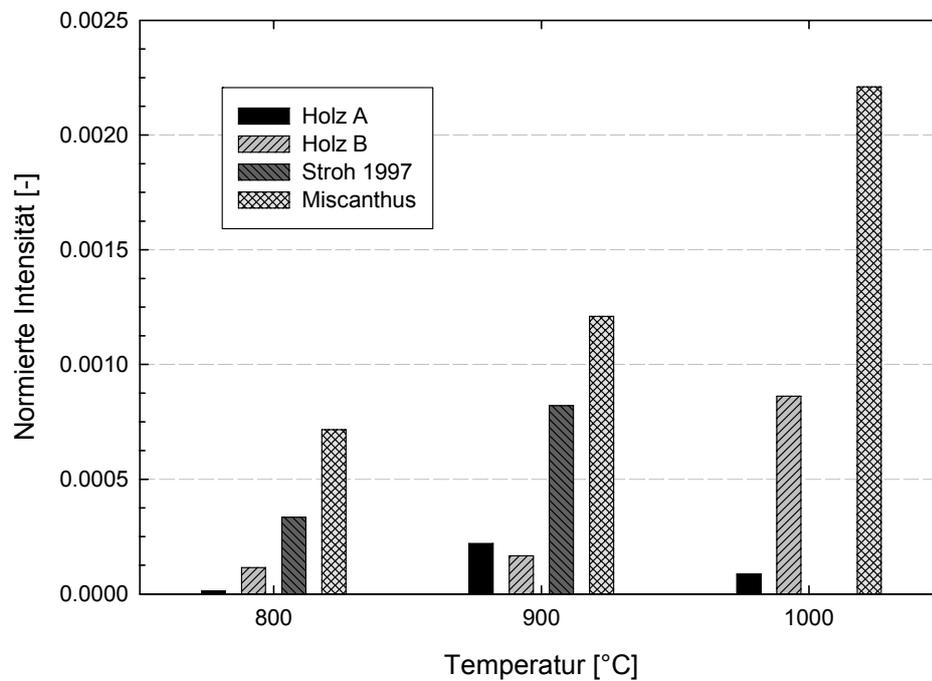


Abb. 6.30: Freisetzung von KCl⁺ bei λ= 0,5. Keine Messwerte für Stroh 1997 bei 1000 °C.

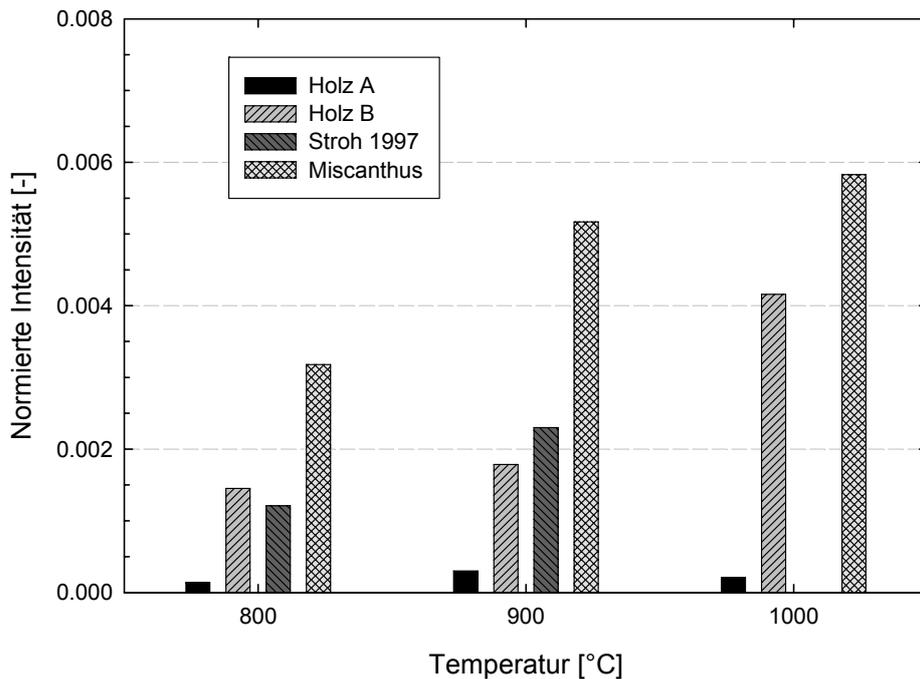


Abb. 6.31: Freisetzung von NaCl^+ bei $\lambda = 0,5$. Keine Messwerte für Stroh 1997 bei 1000 °C.

Die Freisetzung der Alkalien und Alkalichloride aus Holz B entspricht weitgehend der Freisetzung aus Holz A. Es gibt dennoch Unterschiede. Die Intensitäten von K^+ korrelieren sehr gut mit denen von KCl^+ und nehmen auch von 900 °C auf 1000 °C nochmals zu. Die drei Spezies K^+ , KCl^+ und NaCl^+ werden zwischen 800 °C und 900 °C etwa im gleichen Verhältnis freigesetzt. Von 900 °C bis 1000 °C steigen die Intensitäten signifikant an.

Die Messungen der halmgutartigen Proben ergeben ein ähnliches Bild, da temperaturbedingte Schwankungen von Kalium und Kaliumchlorid gleichzeitig erfolgen. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge an freigesetzten Alkaliverbindungen zu.

6.4.2 Freisetzung von H_2S unter Vergasungsbedingungen

Die H_2S -Intensitäten wurden aufgrund der Überlagerung mit Sauerstoff anders ausgewertet als die übrigen Messwerte. Wie Abb. 6.32 zeigt, ist die Differenz des H_2S -Signals der Holzproben zum Sauerstoffsignal negativ. Nur beim Miscanthus wird so viel Schwefel freigesetzt, dass der H_2S -Messwert über dem O_2 -Signal der Untergrundmessung liegt.

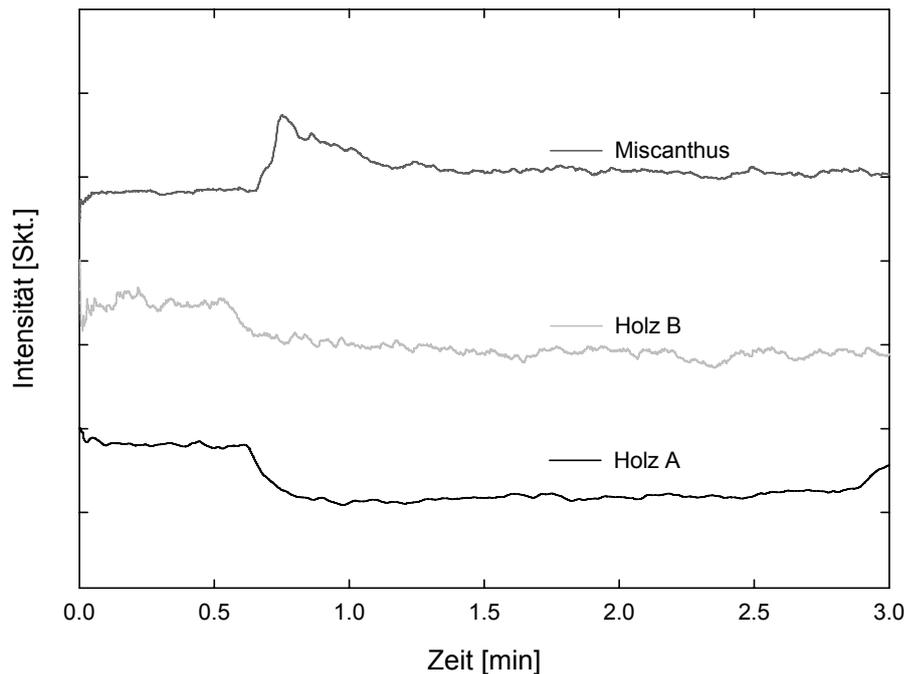


Abb. 6.32: O_2/H_2S Intensität-Zeit Profile auf m/z 34 bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=0,5$. Innerhalb der ersten 0,5-0,6 min zeigen die Profile Sauerstoff, dann Schwefelwasserstoff. Der Peak zu Beginn der Miscanthus Messung beruht auf einer kurzzeitigen Ansammlung von Probenmaterial im Dosiertrichter, das schlagartig eingeblasen wurde.

Die in Abb. 6.33 dargestellten Intensitäten wurden ebenfalls auf die Durchschnittswerte des Untergrund-Sauerstoffsignals, des Sauerstoffvolumenstroms und den Brennstoffstrom normiert. Bei erkennbaren Volumenstromänderungen, beispielsweise wegen eines verstopfenden Filters oder einer unregelmäßigen Brennstoffzufuhr, wurden nur Bereiche mit stabilen Strömen ausgewertet. Des Weiteren wird die Annahme getroffen, dass während der Brennstoffzufuhr kein freier Sauerstoff mehr im Reaktor vorhanden ist, da dieser sofort für die Teiloxidation verbraucht würde.

Holz A setzt mit Ausnahme der $900\text{ }^\circ\text{C}$ Messung die geringste Menge an H_2S frei. Betrachtet man die $800\text{ }^\circ\text{C}$ Messung als Referenz, wird bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ ungefähr die dreifache Menge und bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ die vierfache Menge freigesetzt. Die Freisetzung aus Holz B zeigt sich etwas anders. Die $800\text{ }^\circ\text{C}$ und $900\text{ }^\circ\text{C}$ Messungen weisen vergleichbare Werte auf, die $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Messung ergibt hingegen gut das Dreifache der Menge an H_2S^+ .

Miscanthus setzt bei allen Temperaturen die größte Menge an Schwefel frei, wobei die Differenz zu den Hölzern bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ am geringsten ausfällt. Die Maximalintensität wird bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen und geht bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ wieder zurück.

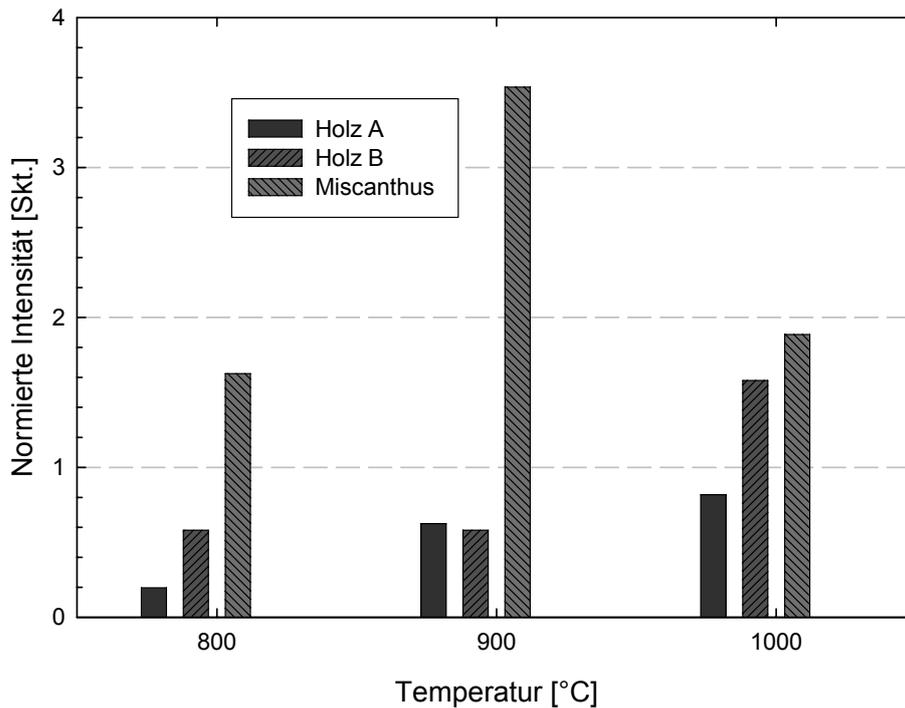


Abb. 6.33: Normierte Intensitäten der O₂/H₂S-Signale auf m/z 34.

6.4.3 Freisetzung von Phosphor unter Vergasungsbedingungen

Die Untersuchung auf PO₂, welches sich bei den Rohfenexperimenten auch bei Untersuchung synthetischer Phosphate als eine der intensivsten Phosphorspezies erwies, wurde auch unter kontinuierlichen Bedingungen vorgenommen. Entgegen der ursprünglichen Erwartung zeigen die aufgezeichneten Profile (vgl. Abb. 6.34) jedoch nur äußerst geringe bis keine Intensitäten.

Nach dem Start der Brennstoffzufuhr bei 0,6 min sind noch geringe Intensitäten oberhalb des Untergrundrauschens feststellbar. Weiteren Messungen zeigen nur undifferenziertes Rauschen ähnlich der 900 °C Messung in Abb. 6.34. Die Untersuchung auf (P₂O₃)₂ und (P₂O₅)₂ und andere Phosphorverbindungen verlief ebenfalls ergebnislos.

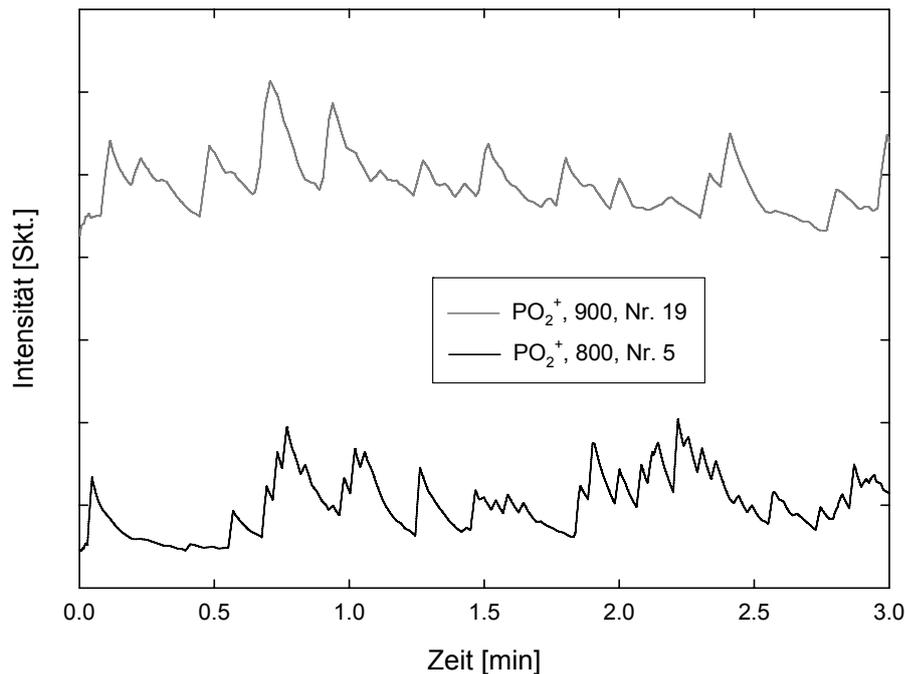


Abb. 6.34: Intensität-Zeit Profile von PO_2^+ bei 800 °C und 900 °C.

6.4.4 Freisetzung von Schwermetallen unter Vergasungsbedingungen

Mit Ausnahme von Zn^+ konnten keine Schwermetalle oder Schwermetallverbindungen festgestellt werden.

Die einzige Probe, die mit dem MSMS detektierbare Intensitäten liefert, ist Miscanthus bei 900 °C. Abb. 6.35 zeigt die dazugehörigen Intensität-Zeit Profile wichtiger m/z -Verhältnisse von Zink und SO_2 . Die Brennstoffförderung startet bei 0,7 Minuten. Unmittelbar darauf sind auf m/z 64 und m/z 66 die beiden Hauptisotope von Schwefeldioxid zu sehen ($t=0,7$ bis 1,05 min). Nach Erreichen eines Sauerstoff/Brennstoff Gleichgewichts im Reaktor ändern sich die Spezies auf den untersuchten m/z Verhältnissen. Insbesondere auf m/z 64 steigen die Intensitäten erneut an, was auf die summierten Intensitäten organischer Verbindungen, wie zweifach ionisiertes Naphthalin, organische Fragmente und Zink zurückzuführen ist. Abb. 6.36 zeigt die gemittelten Intensitäten der Messung aus Abb. 6.35 im Bereich 1,2-1,4 Minuten als Balkendiagramm und zusätzlich das Isotopenverhältnis von Zink mit seinen drei häufigsten Isotopen. Die zweit- und dritthäufigsten Isotope sind gut zu identifizieren, die Intensität auf m/z 64 besteht nur zu einem Teil aus $^{64}\text{Zn}^+$. Insgesamt ist die Menge an Zink sehr gering, da eindeutige Isotopenverhältnisse durch Überlagerungen gestört werden. Dasselbe zeigen die niedrigen Intensitäten auf den Nebenisotopen. Da sich die Messwerte nur marginal oberhalb

des Untergrundrauschens befinden, ist Zink maximal in einem niedrigen dreistelligen ppb_{Vol} Gehalt im Gas enthalten. Wie bei den Rohrofenexperimenten kann Zink erst ab $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ festgestellt werden, jedoch nicht bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eventuell ist dies auf die geringe Konzentration und Überlagerungseffekte zurückzuführen.

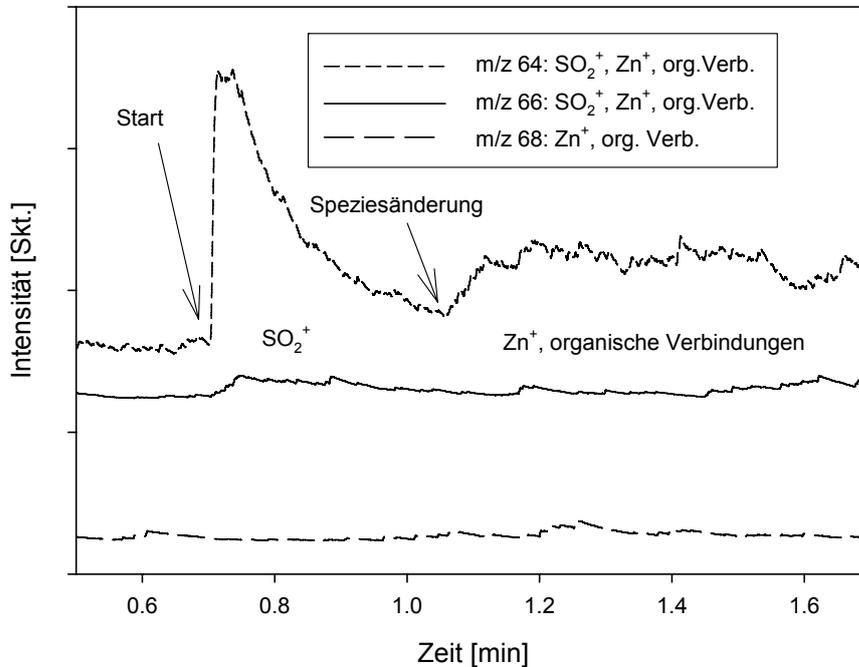


Abb. 6.35: Intensität-Zeit Profile von m/z 64, 66, 68, bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=0,5$, Miscanthusvergasung.

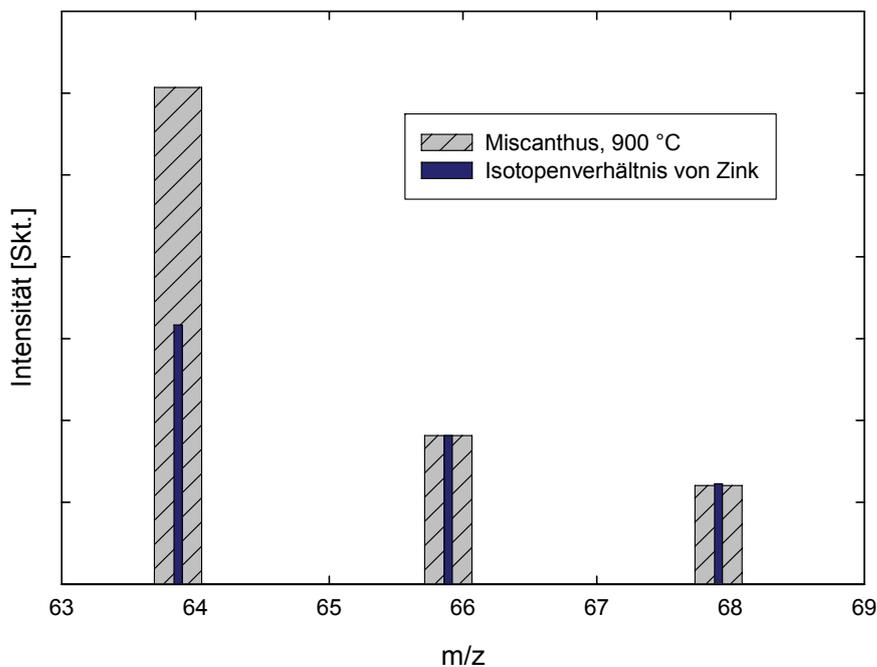


Abb. 6.36: Als Balkendiagramm aufgetragene gemittelte Intensitäten der in Abb. 6.35 gezeigten Profile im Bereich $t=1,2\text{-}1,4$ Minuten.

6.5 *Diskussion der Experimente mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr*

Bei der Vergasung von Miscanthus verhalten sich die normierten Intensitäten von HCl (Abb. 6.28) und den Alkalichloriden (Abb. 6.30 und Abb. 6.31) tendenziell umgekehrt proportional zueinander. Im Gegensatz zu den Rohrofenexperimenten besteht im Wirbelschichtreaktor die Möglichkeit zur Gleichgewichtseinstellung zwischen leichtflüchtigen Spezies (HCl) und langsam entgasenden Aschebestandteilen (KCl, NaCl).

Insbesondere im Miscanthus sind die Verhältnisse K/Cl und K/Si relativ groß, wodurch Kalium für die chemische Reaktion zur Verfügung steht und somit bei ausreichender Kontaktzeit bevorzugt KCl gebildet wird. Dies entspricht den Erläuterungen in Kapitel 6.3.

Im Vergleich zu den Rohrofenexperimenten nimmt die Menge an Alkalichloriden mit steigender Temperatur massiv zu. Wie jedoch bereits in Kapitel 6.3 diskutiert wurde, hat die Temperatur vor allem einen Einfluss auf die Freisetzungsgeschwindigkeit. Quantitative Messungen, bei denen das MSMS mit reinem KCl kalibriert wurde, haben bei Umrechnung der Intensitäten auf die Biomassevergasung Konzentrationen von 0,1-1,0 ppm_{Vol} bei den Hölzern und 1,2-2,0 ppm_{Vol} bei der Vergasung von Miscanthus ergeben. Diese sehr niedrigen Werte sind (vgl. Kapitel 7.2 und Tabelle 7.2) nur zu erklären, wenn das durch den Reaktor strömende Gas nicht mit KCl gesättigt war. Somit sind die höheren Intensitäten hauptsächlich das Ergebnis einer beschleunigten Verdampfung.

Die K⁺-Intensitäten korrelieren nicht einwandfrei mit den Werten von KCl⁺, da sie bei 900 °C verhältnismäßig stark ansteigen, was auf eine weitere Kaliumquelle schließen lässt. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Schwefelverbindungen, denn dieses Phänomen ist auch bei den H₂S-Intensitäten in Abb. 6.33 zu beobachten. Hier könnte es sich um kaliumhaltige Sulfide handeln, die bei 900 °C eine Phasenumwandlung durchmachen und/oder teilweise zerfallen. Eine weitere Möglichkeit stellt der Zerfall kurzfristig stabiler Sulfate dar, welche durch die direkte Vermengung von Brennstoff und Sauerstoff innerhalb des kleinen Steigrohrs (vgl. Abb. 6.3) entstehen können. Die Möglichkeit zur Bildung von Sulfaten, die unter Vergasungsbedingungen nicht stabil sind, besteht durch die nicht völlig gleichmäßige Biomassezufuhr in den konstanten Sauerstoffstrom. Ohne Wirbelbettmaterial, das hauptsächlich zur Homogenisierung der Temperatur und zur Vermeidung eines heißen Flecks am Brennstoffeinlass genutzt wurde, kam es bei Vorversuchen zur Zerstörung der Keramik durch thermische Spannungen. Dies ist nur durch eine relativ hohe Teiloxidation des

Brennstoffs möglich. Die hierbei möglicherweise entstandenen Sulfate sind im reduzierenden Milieu des Freibords nicht länger stabil und zerfallen.

Da nur während der 900 °C Messungen an Miscanthus auch Zink (vgl. Abb. 6.35 und Abb. 6.36) festzustellen war, scheint es zu komplexen Veränderungen im Gas/Feststoff Gleichgewicht zu kommen. Thermodynamische Rechnungen mittels FactSage 5.4 brachten hierzu keinen Aufschluss, da die vollständige Freisetzung von Zink rechnerisch bereits bei 600 °C erfolgen sollte. Die kann jedoch mit keiner der durchgeführten Messungen bestätigt werden. Aus Untersuchungen von LIU und ROKOSZ [97, 98] et al. ist aber bekannt, dass neben Silikaten auch Phosphate Zink und andere Schwermetalle absorbieren können.

Die Gleichgewichtsverlagerung zwischen den chloridischen Spezies HCl und KCl ist auch bei Holz A gut zu beobachten, d.h. HCl war im Wirbelschichtreaktor nicht detektierbar (Abb. 6.27). Je nach Atmosphäre konnte bei den Rohrofenexperimenten in sehr geringen Mengen Chlorwasserstoff festgestellt werden (siehe Abb. 6.8 und Abb. 6.9). Gerade bei den Rohrofenexperimenten war die Atmosphäre kurzzeitig stark reduzierend, weil freier Sauerstoff sehr schnell zur Teiloxidation aufgebraucht wurde. Der volatile Chloranteil wurde im selben Moment als HCl freigesetzt und im Gasstrom von der Asche abgezogen, wodurch er detektiert werden konnte. Da durchschnittlich 75 % der wahrscheinlich hauptsächlich aus KOH stammenden K^+ -Fragmentationen (siehe Tabelle 6.2) etwa zeitgleich mit HCl freigesetzt wurden, ist davon auszugehen, dass HCl weniger mit gasförmigem KOH als mit dem in der Asche enthaltenen Kalium reagiert. Für die in geringem Maße enthaltenen Natriumverbindungen gelten diese Betrachtungen ebenfalls.

Die Abb. 6.30 und Abb. 6.31 zeigen zudem, dass die Hauptfreisetzung der Alkalichloride aus Holz A bei 900 °C stattfindet. Bei 1000 °C nimmt die Freisetzung wieder etwas ab. Vermutlich werden die Alkalien K und Na bei diesen höheren Temperaturen verstärkt in die Asche eingebaut, wie in Gl. (6.2) beschrieben. Innerhalb des Untergrundrauschens auf m/z 36 bleibt das dadurch entstehende HCl jedoch noch unterhalb der Nachweisgrenze.

Die H_2S -Freisetzung aus Holz A (Abb. 6.33) unterscheidet sich, wie auch die Miscanthusprobe, relativ stark von den Rohrofenexperimenten, da vergleichsweise viel Schwefel freigesetzt wird. Die Ursache sind vermutlich nicht mehr funktionierende Rückhaltemechanismen, beispielsweise über K_2SO_4 . Die unter oxidierenden Bedingungen aufgezeichneten SO_2 -Werte sind im Vergleich zu Holz B äußerst gering. In Holz B ist lediglich die 2,5-fache Menge (vgl. Tabelle 4.3) Schwefel enthalten, die SO_2 -Intensitäten sind jedoch gut 5-10-mal größer. Insbesondere bei Holz A konnte bei den Versuchen im Rohrofen nur

während der Pyrolysephase die hoch volatilen Schwefelanteile gemessen werden. Beim Ascheausbrand waren die Signale unterhalb der Nachweisgrenze. Da bei keiner der untersuchten Proben die K/S, K/Si, (Ca+K)/Si und auch Ca/S Verhältnisse so hoch sind wie bei Holz A (siehe Tabelle 6.4), scheinen zumindest unter oxidierenden Bedingungen ideale Rückhaltungsmöglichkeiten gegeben zu sein⁴. Dies gilt insbesondere für Chlor (KCl) und Schwefel (K_2SO_4 , $CaSO_4$). Aufgrund des geringeren Sauerstoffpartialdrucks während der Vergasung, sind die Sulfate jedoch nicht mehr stabil bzw. entstehende Sulfide weniger stabil. Hier besteht auch wieder ein Rückschluss zur KCl-Freisetzung, die im Vergleich zu den Rohrofenexperimenten größer ausfiel. Das aus den nicht oder weniger stabilen Schwefelverbindungen freiwerdende Kalium steht somit für die KCl-Bildung und bei höheren Temperaturen für die Einbindung in Silikate frei. Bei Proben mit höherem Silizium- und geringerem Calciumgehalt könnte dies zur Bildung niedrigschmelzender Silikate führen.

Analog zu den Rohrofenexperimenten nimmt die Alkalichloridverdampfung aus Holz B erst zwischen 900 °C und 1000 °C zu. Der geringfügig positive Trend von 800 °C bis 900 °C ist vermutlich auch hier auf die beschleunigte Verdampfung und das schnell strömende, ungesättigte Gas zurückzuführen. Bei der 1000 °C Messung nehmen die KCl^+ (Abb. 6.30), K^+ (Abb. 6.29) und auch die H_2S^+ -Intensitäten (Abb. 6.33) massiv zu, während sich die Menge an freigesetztem $NaCl^+$ (Abb. 6.31) nur moderat erhöht. Es ist möglich, dass hier zusätzliches Kalium aus zerfallenden Schwefelspezies freigesetzt wird, wie es bereits für Holz A und Miscanthus diskutiert wurde.

Im Anschluss an die Versuche durchgeführte REM/EDX-Analysen geben Aufschluss über den Verbleib des Phosphors während der Vergasung von Miscanthus (siehe Abb. 6.37). Offensichtlich werden große Teile des bei der Vergasung freigesetzten Phosphors in Calcium-, Magnesium- und Natrium-Phosphate eingebaut, wodurch die Konzentration im Gas massiv abnimmt. Zu Versuchsbeginn waren noch höhere Intensitäten von PO_2^+ zu messen. Dies ist wahrscheinlich auf den noch geringen Asche- und Schlackeanteil im Reaktor, insbesondere am Al_2O_3 -Filter, zurückzuführen. Da auch bei 1000 °C kein PO_2^+ mehr detektierbar war, sind die Phosphate auch bei hohen Temperaturen und niedrigem Sauerstoffpartialdruck stabil. Blickt man auf die PO_2^+ -Intensität-Zeit Profile aus den Rohrofenexperimenten in Abb. 6.20 und die volatilen Anteile in Tabelle 6.2, wird deutlich, dass es sich bei der/den Quellen des

⁴ Eichenrinde wird nicht in diesen Vergleich mit einbezogen, da der größte Teil der analysierten Elemente aus Verunreinigungen stammt.

gemessenen PO_2^+ fast vollständig um relativ leicht gebundenen, d.h. organisch gebundenen Phosphor handelt.

Der direkte Vergleich der Rohrofenexperimente mit den Versuchen im Wirbelschichtreaktor zeigt, dass Teile der leichtflüchtigen Spezies innerhalb eines realen Reaktors über die Reaktion mit der Asche/Schlacke aus dem Gas entfernt werden können (Phosphor) oder auch die Spezierung ändern (KCl).

Schwefel wird offenbar bei niedrigeren Temperaturen und auch in größeren Mengen freigesetzt, da hochtemperaturstabile Sulfate (z.B. K_2SO_4) nicht mehr stabil sind. H_2S ist bei der Vergasung biogener Festbrennstoffe die wichtigste Schwefelspezies.

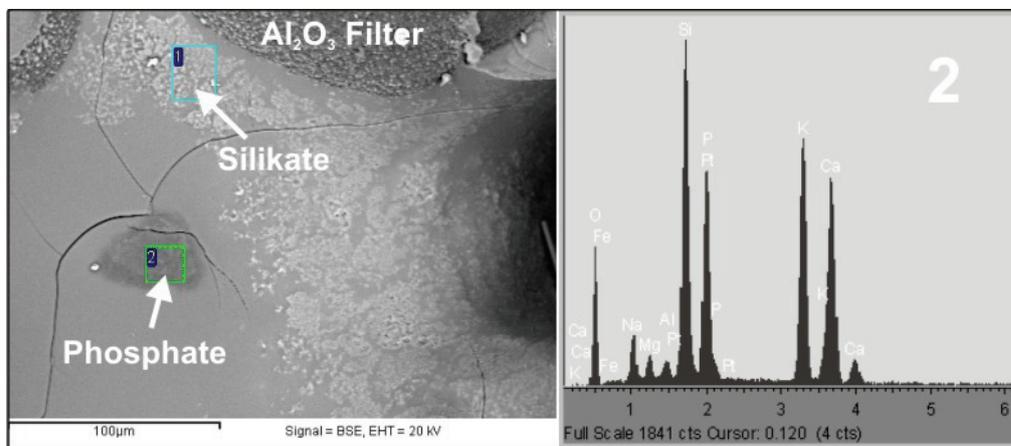


Abb. 6.37: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von am Al_2O_3 -Filter anhaftender Schlacke aus den Miscanthusversuchen. $T_{\text{max}}=1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=0,5$; Pt = Sputtermaterial.

7 Thermochemisches Modell des Värnamo Vergasers

Da die Freisetzungsuntersuchungen mit dem MSMS nur die thermochemische Umwandlung der Biomassen innerhalb eines Reaktors beschreiben, können durch die Messungen keine komplexen Gleichgewichtsänderungen, beispielsweise durch Abzug der Asche und sich ändernde Temperaturen, untersucht werden.

Des Weiteren konnten die Messungen an der stationären Wirbelschicht nicht unter betriebsnahen Bedingungen von 14 bar und einem Sauerstoff/Brennstoff Verhältnis von 0,3 durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit mittels SimuSage [99-101] ein thermochemisches Reaktormodell entworfen, das die Vorgänge innerhalb des Värnamo Vergasers simuliert. Hauptaugenmerk liegt auf den voraussichtlichen Alkali-, Schwefel- und Schwermetallkonzentrationen im Gas, den zu erwartenden Kondensations-temperaturen und den Kondensaten. Für die Berechnungen wurden die FACT 5.4 Datenbank und die chemischen Analysen der Biomassen verwendet. Die Berechnungen wurden für die Biomassen Holz A, Holz B, Stroh 1997 und Miscanthus durchgeführt.

7.1 Beschreibung des Modells

Abb. 7.1 zeigt schematisch den Aufbau des SimuSage Modells und Abb. 7.2 die Eingabemaske mit den einzelnen Berechnungsstufen.

Das Modell startet mit den Stoffströmen Sauerstoff, Brennstoff und Dampf. Alle Stoffströme gelangen in einen SimuSage Reaktor mit 950 °C und 14 bar, in dem die erste Gleichgewichtsberechnung für die festen, flüssigen und gasförmigen Phasen erfolgt. Die Reaktionsprodukte werden in einen weiteren Reaktor mit 900 °C und 10 bar weitergeleitet, um eine geringe Abkühlung und Druckabnahme zu simulieren. Im nächsten Schritt werden dem Prozess bei konstanter Temperatur und Druck die festen und flüssigen Phasen entzogen. Die Berechnung erfolgt über zwei Phasensplitter, die jeweils einen Phasenstrom (flüssig und fest) abtrennen können und dem eigentlichen Heißgasfilter in der realen Anlage entsprechen. Das Produktgas strömt nun weiter in den Reformier mit 1300 °C und 10 bar. Hier besteht die Möglichkeit zusätzlichen Sauerstoff und Dampf in den Prozess einzubringen und das sich neu einstellende chemische Gleichgewicht zu berechnen. Mögliche Reaktionen mit Reformierkatalysatoren (z.B. die Sulfidierung von Nickel) werden jedoch nicht berücksichtigt bzw. innerhalb des Modells

ausgeschlossen. Im Anschluss an den Reformer folgt ein Wärmetauscher mit 300 °C und 10 bar, für den wiederum die festen, flüssigen und gasförmigen Phasenzustände ausgegeben werden. Hier endet das Modell und darauf folgende verfahrenstechnische Schritte werden nicht berücksichtigt.

Die Temperatur des Wärmetauschers wurde zunächst stabil gehalten und in einem zweiten Schritt für die Kondensationstemperatur-Zielwertrechnungen von KCl variiert.

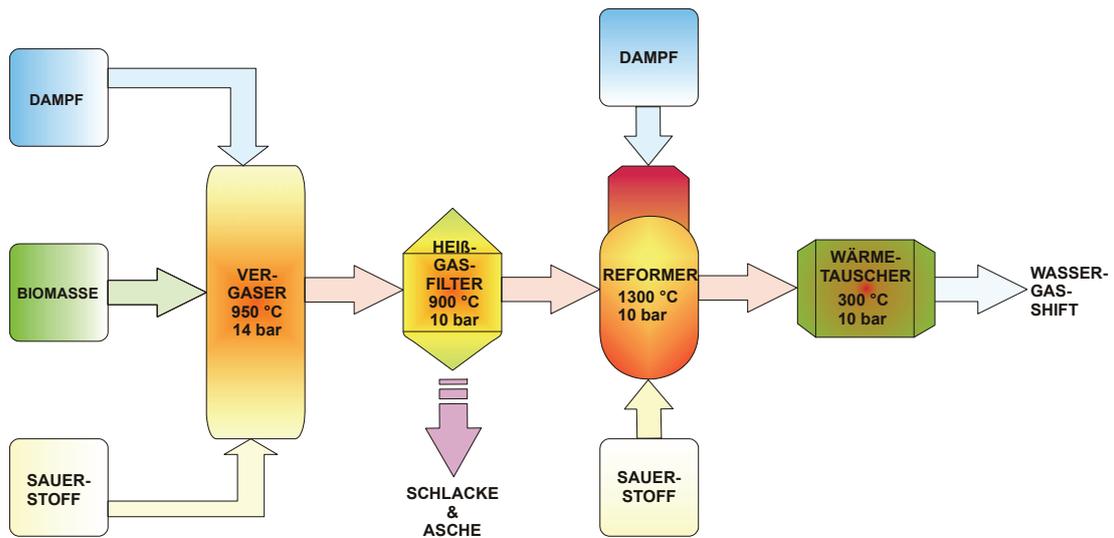


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau des SimuSage Modells. Für die Kondensationstemperaturrechnungen wurde die Temperatur im Wärmetauscher zwischen 300 °C und 1000 °C variiert.

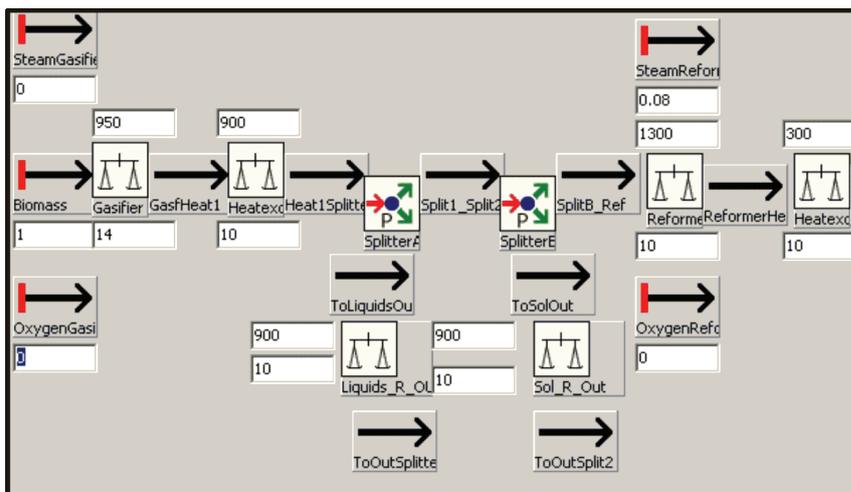


Abb. 7.2: SimuSage Eingabemaske mit Stoffströmen, Betriebsvariablen, Splittern und Reaktoren.

7.2 Ergebnisse und Diskussion des Modells

Ausgangspunkt für sämtliche Berechnungen ist 1 kg Brennstoff. Der erste Teil der Berechnungen erfolgte mit Sauerstoff als Vergasungsmedium. Erst bei der Teiloxidation im Reformier wurden noch 0,08 kg Dampf dem Prozess hinzugefügt, aber kein weiterer Sauerstoff. Die zur Berechnung verwendeten Betriebspunkte der einzelnen Reaktorstufen sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Um den Einfluss von Wasserdampf auf die Phasengleichgewichte zu überprüfen, wurde in einer zweiten Berechnung ein zusätzliches Sauerstoff_{Dampf}/Brennstoff Äquivalent von 0,1 dem Vergaser hinzugefügt. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten.

Abschließend erfolgten Zielwertrechnungen für die Kondensationstemperaturen von KCl, indem die Temperatur des letzten Wärmetauschers variiert wurde. In Tabelle 7.1 sind die Temperaturänderungen mit der Variable x gekennzeichnet.

Tabelle 7.1: Betriebspunkte des Reaktormodells des Värnamo Vergasers. Am Wärmetauscher wurden zudem Zielwertrechnungen (Variable x) durchgeführt, um Kondensationstemperaturen abschätzen zu können.

Baugruppe	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Eingangsphasen	Ausgangsphasen
Vergaser	950	14	f., fl., g.	f., fl., g.
Heißgasfilter	900	10	f., fl., g.	g.
Reformer	1300	10	g.	f., fl., g.
Wärmetauscher	300 / x	10	f., fl., g.	f., fl., g.

In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse der Berechnungen mit Sauerstoff als Vergasungsmedium dargestellt. Es werden die wichtigsten Alkali- Chlor und Schwermetallspezies dargestellt. Im Bereich des Vergasers liegt die Untergrenze der aufgeführten Spezieskonzentration bei 1 ppm_{vol}. Ändert sich die Spezierung von Hauptspezies (z.B. COS) innerhalb der Modellstufen, so werden für den Wärmetauscher auch niedrigere Werte bis in den zweistelligen ppb_{vol} Bereich gezeigt.

Neben den Konzentrationen der Gasspezies sind noch die wichtigsten Asche- und Schlackebestandteile und Kondensate aufgeführt, zudem der prozentuale Anteil gebundener Elemente. Wie es von den MSMS-Messungen und den chemischen Analysen der Biomassen zu erwarten ist, nimmt die Menge gasförmiger Schadstoffe von Holz A < Holz B < Miscanthus < Stroh 1997 zu.

In allen Berechnungen wird ≥ 95 % des Schwefels als H_2S freigesetzt und die restlichen 4-5 % als COS . Bis zum Reformier bleibt die H_2S -Menge im gesamten Prozess konstant. Im $300\text{ }^\circ\text{C}$ Wärmetauscher verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen H_2S und COS nach



auf die rechte Seite. Im gesamten Prozess gibt es keine festen Schwefelverbindungen. Das heißt, der Schwefel liegt fast vollständig als H_2S vor.

Tabelle 7.2: Berechnete Spezieskonzentrationen im Rauchgas, Asche und Schlackeverbindungen, prozentualer Anteil der enthaltenen Elemente.

	Vergaser 950 °C, 14 bar; Gasförmige Spezies		Vergaser / Heißgasfilter 900 °C, 10 bar; Feste / flüssige Spezies		Reformer 1300 °C, 10 bar; Gasförmige Spezies		Wärmetauscher 300 °C; Gasförmige Spezies		Wärmetauscher 300 °C; Feste Spezies					
	Spezies	ppm/ppb _{vol}	Spezies	Anteil Elemente	Spezies	ppm/ppb _{vol}	Anteil Elemente	Spezies	ppm/ppb _{vol}	Anteil Elemente	Spezies	Anteil Elemente		
Holz A	H2S	88 ppm	S 96%	KAl-Oxide und Silikate Ca-Phosphate NaTi- Oxide und Silikate alles Si, haupts. Ca-Silikate	K 10%	H2S	80 ppm	S 95 %	H2S	135 ppm	S >99%	KCl	K 46%; Cl >99%	
	KOH	48 ppm	K 44%		P 100%	KCl	30 ppm	K 31%, Cl 68%	HCl					
	KCl	44 ppm	K 40%; Cl 87%		Na 17%	KOH	20 ppm	K 23%	HCl	13 ppm	Cl 27%			
	NaOH	4 ppm	Na 13%			HCl	13 ppm	Cl 27%	COS	4 ppm	S 5%			
	NaCl	3 ppm	Na 12%; Cl 6%			NaCl	2 ppm	Na 9%; Cl 5%	NaOH	1 ppm	Na 7%			
	HCl	2 ppm	Cl 0.5%											
Holz B	H2S	215 ppm	S 95%	Na-Silikate CaP-Phosphate K-Silikate alles Si	Na 17%	H2S	200 ppm	S 95%	H2S	340 ppm	S >99%	KCl	K 50%, Cl 41%	
	KCl	70 ppm	K 50% Cl 36%		P 100%	HCl	80 ppm	Cl 50%	HCl	110 ppm	Cl 42%	NaCl	Na 29%, Cl 17%	
	HCl	60 ppm	Cl 41%		K 50%	KCl	58 ppm	K 44%, Cl 35%	COS	210 ppb	S 0.1%	ZnO	Zn 100%	
	NaCl	30 ppm	Na 30% Cl 18%			NaCl	22 ppm	Na 24%, Cl 14						
	COS	10 ppm	S 2%			COS	10 ppm	S 5%	Zn	6 ppm	Zn 100%			
	Zn	7 ppm	Zn 100%				KOH	6 ppm	K 2%					
Miscanthus	H2S	500 ppm	S 96%	K(Al) Silikate Ca-Phosphate Na-Phosphate alles Si	K 76%	KCl	595 ppm	K 23%, Cl 68%	H2S	800 ppm	S >99%	KCl	K 24%, Cl 72%	
	KCl	430 ppm	K 15%, Cl 45%		P 87%	H2S	460 ppm	S 95%	HCl	335 ppm	Cl 23%	NaCl	Na 25%, Cl 5%	
	HCl	185 ppm	Cl 19%		Na 75%, P 12%	HCl	230 ppm	Cl 26%				ZnO	Zn >99%	
	NaCl	45 ppm	Na 25%, Cl 3%			NaCl	40 ppm	Na 23%, Cl 5%						
	Zn	35 ppm	Zn 100			Zn	30 ppm	Zn 100%	COS	20 ppm	S 4%			
	COS	23 ppm	S 4%		COS	20 ppm	S 4%	(P2O3)2	665 ppb	P 1%				
	(P2O3)2	1 ppm	P 1%											
Stroh 1997	HCl	1100 ppm	Cl 65%	K-Silikate (liq) K-Silikate (sol) Ca-Phosphate alles Si	K 90%	HCl	1000 ppm	Cl 72%	HCl	1600 ppm	Cl 64%	KCl	K 8%, Cl 35%	
	H2S	750 ppm	S 96%		K 2.5%	H2S	620 ppm	S 96%	H2S	1160 ppm	S >99%	NaCl	Na 6%, 0.6%	
	KCl	350 ppm	K 5%, Cl 20%		P >99%	KCl	390 ppm	K 7%, Cl 27%	ZnCl	3 ppm	Cl 0.3%	ZnO	Zn 30%	
	(KCl)2	110 ppm	K 3% Cl 13%			COS	25 ppm	S 4%						
	COS	30 ppm	S 4%			NaCl	8 ppm	Na 6%, Cl 1%						
	NaCl	19 ppm	Na 11% Cl 1%		KOH	5 ppm	K <1%							
	Zn	3 ppm	Zn 98 %		Zn	3ppm	Zn 99%							

Die Bindungen von Chlor mit den Alkalimetallen variieren sehr stark mit den chemischen Zusammensetzungen der Brennstoffe, beziehungsweise den molaren Verhältnissen der Alkalimetalle/Cl und der Alkalimetalle/Si (Tabelle 6.4). Aufgrund des großen Verhältnisses von K/Cl in Holz A wird 87 % des Chlors in KCl gebunden und weniger als 1 % in HCl. Dies stimmt mit den MSMS Messungen überein, die entweder gar kein oder unter sehr reduzierenden Bedingungen geringe Mengen HCl ergaben.

Der größte Teil des Kaliums ist zu annähernd gleichen Teilen auf KOH und KCl aufgeteilt. Auch dies korreliert sehr gut mit den MSMS-Messungen, die eindeutig eine weitere Kaliumquelle für die K⁺-Ionen ergeben haben. Holz A ist die einzige der vier Proben, die Kalium hauptsächlich als KOH freisetzt. Bei allen anderen Proben ist die Hauptspezies Kaliumchlorid. Während der Abkühlung verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen KOH und KCl auf die Kaliumchloridseite, das auskondensiert und 46 % des Kaliums respektive über 99 % des Chlors enthält.

Bis auf H₂S, das 99 % des im Holz A enthaltenen Schwefels enthält, kondensieren zwischen Reformern und Wärmetauscher alle betrachteten Spezies aus.

Im Bereich des Heißgasfilters kann das gesamte im Prozess enthaltene Silizium in Form fester Silikate abgetrennt werden. Der Großteil der Silikate besteht aus Calciumsilikaten. Der Überschuss an Calcium bindet zudem 100 % des Phosphors in Calciumphosphaten.

Bei Holz B spielt KOH nur eine untergeordnete Rolle, da annähernd 100 % des Kaliums zu gleichen Teilen in festen Silikaten beziehungsweise gasförmigem Kaliumchlorid gebunden werden. Erst im Reformer, bei 1300 °C und Zugabe von Dampf, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen KCl und KOH leicht in Richtung KOH, wobei das frei werdende Chlor zusätzliches HCl bildet. Bei der darauf folgenden Abkühlung wird das Gleichgewicht wieder in Richtung KCl verschoben, welches dann auskondensiert. Ähnliche Gleichgewichtsreaktionen entstehen bei den Natriumspezies NaCl und NaOH, die mengenmäßig aber nur 40-50 % der Kaliumspezies ausmachen.

Im Vergleich zum sehr „sauberen“ Holz A ist der Gehalt an HCl bei der Vergasung von Holz B bereits im Vergaser ungleich höher. Ungefähr 41 % des im Prozess enthaltenen Chlors bilden HCl, während nur 36 % in KCl und 18 % in NaCl eingebaut werden. Wie bereits oben erwähnt, wird im Reformer bei höheren Temperaturen und zusätzlichem Dampf nach der Reaktion



zusätzliches HCl gebildet was dazu führt, dass bei der Abkühlung und Kondensation von KCl im Wärmetauscher, 45 % HCl mehr im Gas enthalten sind als im Vergaser.

3 % des im Holz B enthaltenen Schwefels bilden im Vergaser COS, 95 % jedoch H₂S. Das Verhältnis ändert sich bis zum Reformier nicht, erst während der Abkühlung im Wärmetauscher verschiebt sich das Gleichgewicht zu H₂S, wodurch über 99 % des Schwefels hierin gebunden werden.

Spätestens am Heißgasfilter verbleibt das gesamte im Prozess enthaltene Silizium, hauptsächlich in Calciumsilikaten. Wie bei Holz A führt der hohe Calciumgehalt zu einer 100 %-igen Einbindung von Phosphor in Calciumphosphate.

Während bei den Hölzern mindestens 50 % des verfügbaren Kaliums in gasförmigem KCl und KOH gebunden werden, sind es bei Stroh 1997 lediglich 8 %, selbst wenn man das Dimer (KCl)₂ aufsummiert. Die Konzentrationen der Kaliumchloridspezies liegen bei Stroh 1997 6,5 (Holz B) bis 10,5-mal höher (Holz A) als bei den Hölzern. KOH spielt bei der sehr chlorhaltigen Biomasse keine Rolle, auch wenn im Reformier 5 ppm_{Vol} zur erwarten sind. Bei Abkühlung des Gases verschiebt sich das Gleichgewicht wieder zu KCl, das als Kondensat den gesamten Rest des im Prozess enthaltenen Kaliums enthält.

Problematisch können nicht nur die chloridischen Kaliumspezies werden, sondern auch die Silikate. Die Silikate nehmen 92,5 % des Kaliums auf; 90 % davon liegen schmelzförmig vor. Eben diese schmelzflüssigen Phasen führten zu massiven Problemen bei den MSMS Messungen, da der verwendete Filter unmittelbar nach Versuchsstart verstopfte. In Abhängigkeit davon, wie viel Silizium als Flugasche mobilisiert wird, sind im Anlagenbetrieb massive Probleme mit dem Wirbelbettmaterial und/oder dem Heißgasfilter zu erwarten, wenn keine geeigneten Gegenmaßnahmen getroffen werden.

Natriumchlorid ist bei der Strohvergasung ebenfalls im ein- bis zweistelligen ppm_{Vol} Bereich im Gas enthalten. Damit liegen die Gesamtkonzentrationen jedoch ein bis zwei Größenordnungen unter denen von Kaliumchlorid. Abgesehen von den etwas höheren Kondensationstemperaturen von NaCl verhalten sich die Alkalichloridspezies gleich. Im Wärmetauscher kondensieren mit den Alkalien 36 % des Chlors aus.

Aufgrund der sehr kleinen Verhältnisse von K/Cl und K/Si werden 65 % des Chlors im HCl gebunden, was zu Chlorkonzentrationen über 1000 ppm_{Vol} führt. Nach dem Reformier erreicht die HCl-Konzentration ihr Maximum, wodurch auch bei 300 °C noch 64 % des Chlors im Gas enthalten bleiben.

Dies gilt ebenso für die Hauptschwefelspezies H_2S . Wird der Schwefel nicht aus dem Gas entfernt, sind über $1000 \text{ ppm}_{\text{Vol}} \text{ H}_2\text{S}$ zu erwarten. Dies entspricht mehr als 99 % des im Prozess enthaltenen Schwefels. Bis zum Reformier spielt auch COS mit $25\text{-}30 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ eine Rolle, was insgesamt jedoch nur 4 % des gesamten Schwefels ausmacht.

Von den Schwermetallen spielt metallisches Zn bis zum Wärmetauscher mit Gehalten von $3 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ eine signifikante Rolle. Hier bildet es festes ZnO und gasförmiges ZnCl.

Fast 100 % des Phosphors werden bis zum Filter in Calciumphosphaten eingebaut.

Miscanthus ist bei den Berechnungen der Brennstoff mit den höchsten KCl-Emissionen. Der KCl-Gehalt beträgt vom Vergaser zum Reformier $430\text{-}595 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$. Mit einem Anteil von 45-68 % des Chlors ist KCl somit auch die wichtigste Chlorspezies. KOH spielt selbst im Reformier keine Rolle. Die extrem hohen Chlorgehalte, wie sie bei der Vergasung von Stroh 1997 in Form von HCl bis zum Wärmetauscher in der Gasphase verbleiben, sind beim Miscanthus nicht zu erwarten. 72 % des Brennstoff-Chlors kondensieren in Form von KCl und 5 % in Form von NaCl im Wärmetauscher. Natriumchlorid ist in allen verfahrenstechnischen Schritten zwischen $40 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ und $45 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ im Gas enthalten, was ungefähr $\frac{1}{10}$ der KCl-Konzentration entspricht.

Durch die zuvor beschriebene Bindung des Chlors an Kalium betragen die HCl Gehalte $185 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ im Vergaser, sowie bis $335 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ im Wärmetauscher. Die HCl-Konzentrationen bleiben damit weit unter den Emissionen der Strohprobe, aus der etwa 4,5-mal mehr verdampft wird. Die Emissionen von Holz B betragen ungefähr $\frac{1}{3}$ der freigesetzten Menge aus Miscanthus.

Bei der Schwefelfreisetzung sind die Unterschiede nicht so gravierend. Zwar liegen die Konzentrationen wieder zwischen denen von Holz B und der Strohprobe, betragen aber durchschnittlich 70 % der Konzentration des Strohs. Dies entspricht weitgehend dem ursprünglichen Schwefelgehalt der Brennstoffe, weil Schwefel vollständig freigesetzt wird. Wie bei allen anderen Proben werden nur 4 % des Schwefels in COS eingebaut. Während der Abkühlung im Wärmetauscher ändert sich die Spezierung zu H_2S .

Bei der Phosphorfreisetzung verhält sich Miscanthus anders als die übrigen Proben. Phosphor wird nicht annähernd vollständig in Calciumphosphaten gebunden, sondern zu 12 % in Natriumphosphaten. Des Weiteren ist $(\text{P}_2\text{O}_3)_2$ mit $1 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ im Gas des Reaktors enthalten. Bei den hohen Temperaturen des Reformiers nimmt die Konzentration auf 665 ppb ab, da PN, PO_2 und PO gebildet werden. Weil die Konzentrationen lediglich im zweistelligen ppb Bereich liegen, sind sie nicht in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Die Freisetzung von Zink ist beim Miscanthus mit 35-30 ppm mit Abstand am höchsten. Im Gegensatz zum Stroh 1997 wird Zn jedoch fast vollständig im Wärmetauscher als ZnO kondensiert, da Chlor bevorzugt mit den Alkalien reagiert.

Dies stimmt nicht mit den MSMS Messungen und der sonstigen Probencharakterisierung überein, da lediglich bei der Vergasung von Miscanthus Zn^+ detektiert werden konnte. Die Einbindung des Zinks in die Asche oder Schlacke kann jedoch auch nicht in den Gleichgewichtsberechnungen berücksichtigt werden, da Zink vermutlich als „Verunreinigung“ in die Silikate eingebaut wird und keine eigenständige Phase bildet.

7.2.1 Kondensationstemperaturen

Wie in Kapitel 7.2 erwähnt, wurden die Berechnungen des Modells für einen Sauerstoff geblasenen und für einen Sauerstoff + Dampf geblasenen Vergaser durchgeführt, um den Einfluss des Dampfes auf die Kondensationstemperaturen von KCl abschätzen zu können.

Die Zugabe des Dampfes verschiebt hauptsächlich das Gleichgewicht zwischen den Alkalichloriden und den Alkalihydroxiden unter Bildung von HCl nach



und



Die Kondensationstemperaturen nehmen leicht ab, da sich weniger Alkalichloride in der Gasphase befinden. Die Temperaturen für KCl sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Für NaCl wurden keine Berechnungen durchgeführt, da NaCl im Vergleich zu KCl in weit geringeren Mengen im Gas enthalten ist.

Tabelle 7.3: Kondensationstemperaturen von KCl bei der Vergasung mit O_2 und O_2 +Dampf nach dem Reformier (fl. = schmelzflüssige Kondensate).

	Holz A	Holz B	Stroh 1997	Miscanthus
KCl, O_2	≤ 756	≤ 772	≤ 895 (fl.)	≤ 888 (fl.)
KCl, $O_2 + H_2O$	≤ 752	≤ 760	≤ 883 (fl.)	≤ 882 (fl.)

Die Ergebnisse in Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3 zeigen, dass selbst bei der sehr sauberen Biomasse Holz A KCl kondensiert wird. Dadurch kann es auch bei Verwendung dieses sehr sauberen Brennstoffs zu schädlichen Ablagerungen und Korrosion kommen. Die Kondensation des annähernd gesamten Chlors in Form von KCl kann aber auch zur gezielten Heißgasreinigung verwendet werden, indem die Kondensation an „verfahrenstechnisch geeigneten“ Orten erfolgt.

8 Zusammenfassung

Die Verwendung biogener Festbrennstoffe bei der thermochemischen Umwandlung stellt insbesondere bei neuartigen Kraftwerkskonzepten mit hohen Betriebstemperaturen und Heißgasreinigung hohe Anforderungen an die Gasreinigungstechnologie und die verwendeten Materialien. Dies gilt im Besonderen für die Verwendung halmgutartiger Brennstoffe, die aufgrund der hohen Alkali-, Chlor-, Silizium- und teilweise auch Schwefelgehalte massive Probleme durch Hochtemperaturkorrosion, Verschlackung, Verklebung und Belagsbildung bewirken können. Dies gilt auch für holzartige Biomassen, wenn auch in geringerem Umfang.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Aufklärung der Freisetzungsmechanismen von Alkalien, Chlor, Schwefel und anderen Schadstoffen in unterschiedlichen Stadien der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe unter prozessrelevanten Bedingungen. Die Ergebnisse sollen sich auf den Värnamo Vergaser, eine Versuchsanlage zur Produktion eines wasserstoffreichen Synthesegases, übertragen lassen. Anhand der vorliegenden Ergebnisse sollen für zukünftige Arbeiten die Notwendigkeiten und Möglichkeiten zur Schadstoffreduktion im Produktgas aufgezeigt werden.

Insgesamt wurden sechs verschiedene biogene Festbrennstoffe, vier holzartige und zwei halmgut- bzw. grasartige, untersucht. Zur kristallographischen Analyse der Aschen wurden die Proben bei 550 °C, 815 °C und 1000 °C verascht. Da die Aschen, die unter reduzierenden Bedingungen hergestellt wurden, für die röntgenographische Analyse zu hohe Gehalte an organischem Material aufwiesen, erfolgte eine Auslagerung der zuvor oxidierten Proben in reduzierender Ar/4 % H₂/H₂O-Atmosphäre.

Während der Sauerstoffpartialdruck auf Chloride, Silikate und Phosphate keinen messbaren Einfluss hat, wurden Sulfate fast vollständig zersetzt oder in Sulfide umgewandelt. Anschließende KEMS- und DTA/TG-Analysen bestätigen dies und zeigen darüber hinaus, dass sich die in der Asche enthaltene Sulfide bereits bei niedrigeren Temperaturen als Sulfate zersetzen. Somit ist der Anteil des freigesetzten Schwefels unter reduzierenden Bedingungen im Temperaturbereich von 800-1000 °C größer als unter oxidierenden Bedingungen. Kristalline schwefelhaltige Reaktionsprodukte aus den Biomassen und Aschen sind bei den untersuchten Vergasungsbedingungen nicht stabil.

Die Heißgasuntersuchungen mit dem Molekularstrahlmassenspektrometer lassen sich in zwei unterschiedliche Vorgehensweisen unterteilen:

- Rohrofenexperimente mit diskontinuierlicher Probenzufuhr („Batch“-Experimente) und schwankendem Sauerstoff/Brennstoffverhältnis im rein oxidierenden oder reduzierenden Bereich
- Messungen an einem eigens entwickelten Wirbelschichtreaktor mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr und einem definierten Sauerstoff/Brennstoffverhältnis von 0,5.

Das für Vergasungsbedingungen hohe Verhältnis von 0,5 war aufgrund vorzeitiger Verstopfung des installierten Filters durch unverbranntes Material notwendig. Vorversuche ergaben, dass die Freisetzung der untersuchten Spezies durch den relativ hohen Sauerstoffgehalt nicht beeinflusst wird. In beiden Aufbauten wurden Messungen bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C durchgeführt.

Die Messungen haben ergeben, dass sowohl unter Verbrennungsbedingungen als auch unter Vergasungsbedingungen die Alkalichloride vollständig freigesetzt werden. Sehr große Unterschiede gibt es jedoch bei den benötigten Zeiten. Während bei 900 °C und 1000 °C die Freisetzung nur 2-7 Minuten in Anspruch nahm, konnte bei 800 °C noch nach 30 Minuten KCl in der Gasphase gemessen werden.

Unter Vergasungsbedingungen verschieben sich die Freisetzungzeiten allgemein nach oben, da noch nicht oxidierte Brennstoffreste die Freisetzung behindern.

Generell wird unter Vergasungsbedingungen mehr HCl gebildet als in oxidierender Atmosphäre, da sich das chemische Gleichgewicht zwischen HCl und den Alkalichloriden unter Bildung von Alkalihydroxiden auf die HCl-Seite verschiebt. Da HCl sehr leichtflüchtig ist, ist auch bei niedrigeren Temperaturen um 300 °C mehr Chlor im Gas, als bei der Bildung relativ früh kondensierender Alkalichloride. Die Zugabe von Dampf bewirkt eine Verschiebung zu HCl. Höhere Temperaturen steuern ein wenig dagegen, indem sich das chemische Gleichgewicht leicht zu den gasförmigen Alkalichloriden verschiebt.

Kalium konnte bei den halmgutartigen Biomassen als ein KCl-Fragment identifiziert werden, bei den Hölzern gibt es mindestens eine weitere Quelle, wie z.B. KOH.

Schwefel zeigte sich bei allen Messungen sehr volatil, durchschnittlich 80-90 % des freigesetzten Schwefels wurden unmittelbar nach Probenzufuhr freigesetzt. Unter

oxidierenden Bedingungen erfolgte die Freisetzung hauptsächlich als SO_2 und unter Vergasungsbedingungen als H_2S . Bei hohen Kaliumgehalten und Siliziumgehalten, wie in der untersuchten Strohprobe, wird in Kaliumsulfaten gebundener Schwefel erst bei Temperaturen oberhalb $900\text{ }^\circ\text{C}$ freigesetzt. In Korrelation mit den KEMS-Messungen ergibt sich für die Schwefelfreisetzung unter Vergasungsbedingungen, dass Schwefel insgesamt in größeren Mengen und bei niedrigeren Temperaturen freigesetzt wird, da kristalline Schwefelverbindungen nicht mehr thermodynamisch stabil sind. Da der größte Teil des Schwefels als H_2S in die Gasphase übergeht, besteht erhöhte Korrosionsgefahr und gegebenenfalls eine erhöhte Wahrscheinlichkeit zur Katalysatordeaktivierung (z.B. $\text{Ni} + \text{S} \rightarrow \text{NiS}$).

Schwermetalle waren mit Ausnahme von Zink nicht nachweisbar. Die einzige Probe, aus der Zink in messbarer Menge freigesetzt wurde, ist Miscanthus. Die Spezierung war unter Vergasungsbedingungen metallisches Zink. Unter oxidierenden Bedingungen war weder Zn noch eine andere zinkhaltige Spezies detektierbar. Entgegen der durchgeführten thermochemischen Rechnungen wurde Zink erst oberhalb $900\text{ }^\circ\text{C}$ freigesetzt. Die Diskrepanz zu den Berechnungen ist wahrscheinlich auf Lösungseffekte in Silikaten und Phosphaten zurückzuführen.

Phosphor bildet sowohl unter Verbrennungs- als auch Vergasungsbedingungen bis mindestens $1000\text{ }^\circ\text{C}$ stabile Phosphate. Insbesondere die Verfügbarkeit von Calcium ist für die Bildung hochtemperaturstabiler (Calcium)-phosphate entscheidend.

Die Modellierung der ersten verfahrenstechnischen Schritte des Värnamo Vergasers korreliert gut mit den MSMS-Messungen. Die Spezierung der Schwefel und Chlorspezies und der Einfluss von Temperatur und Atmosphäre entsprechen den Ergebnissen aus den Versuchen. Die Berechnungen zeigen deutlich, dass bei hoher Alkalienverfügbarkeit bevorzugt Alkalichloride gebildet werden. Obwohl das K/Cl-Verhältnis von Stroh 1997 4,25 beträgt, entsteht hauptsächlich HCl. Die Kaliumverfügbarkeit ist beim Stroh stark eingeschränkt, weil über 90 % des Kaliums in Silikate eingebunden werden. Bei der thermochemischen Umwandlung von Miscanthus ist KCl die häufigste Chlorverbindung. Zwar ist das K/Cl-Verhältnis mit 2,94 geringer als beim Stroh, die Kaliumverfügbarkeit ist aber höher. Die Verhältnisse von K/Si und $(\text{Al} + \text{K})/\text{Si}$ liegen bei 0,92 und 1,07.

Während bei Holz A über 90 % des gesamten Chlors in KCl und NaCl gebunden werden, sind es bei Stroh 1997 nur etwa 35 %. Die verbleibenden 65 % entfallen auf Chlorwasserstoff. Frei verfügbare Alkalien bieten somit die Möglichkeit Chlor bei relativ hohen Temperaturen aus dem Prozess zu entfernen, indem Alkalichloride kondensiert werden. Bei Holz A geschieht dies ab ca. 750 °C. Steht zusätzlich Aluminium zur Verfügung, werden Silikate polymerisiert und der Erweichungspunkt erhöht.

Bei den Temperaturverhältnissen wie sie in Värnamo angedacht sind, ist davon auszugehen, dass der gesamte Schwefel in Form von H₂S und in geringerem Maße als COS verdampft wird. Wird der Schwefel nicht mit geeigneten Mitteln aus dem Prozess entfernt, sind Probleme durch Sulfidierung zu erwarten. Auch bei Abkühlung auf 300 °C kondensieren keine schwefelhaltigen Phasen.

9 Literatur

- [1] N.N. World Energy Outlook. 2004.
- [2] Lehmann, H. Ein solares Energieversorgungskonzept für Europa. Themen 1998, S.12-18.
- [3] Vahrenholt, F. Globale Marktpotentiale für erneuerbare Energien. In Deutsche Shell AG: 1999.
- [4] Lewandowski, I. Biomasseentstehung. In Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken, Verfahren., Springer-Verlag: Berlin, 2001; S. 35-54.
- [5] Scheffer, K. In Die Bedeutung der Biomasse für ein Versorgungskonzept mit regenerativen Energien, Kasseler Symposium Energie-Systemtechnik, Kassel, 2000.
- [6] Kloster, R. Thermodynamische Analyse und Optimierung von Gas-/Dampfturbinen-Kombi-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung, VDI Fortschrittsberichte Düsseldorf, 1999.
- [7] Pruscek, R., et al. Zukünftige Kohlekraftsysteme. VGB Kraftwerkstechnik 1996, 76, (6), S. 7.
- [8] Weinzierl, K. Kohlekraftwerke der Zukunft. VGB Kraftwerkstechnik 1994, 74, (2), S. 109-114.
- [9] Ståhl, K. Biomass IGCC at Värnamo, Sweden - Past and Future. In GCEP Energy Workshop, Stanford University, USA, 2004.
- [10] Ståhl, K., et al. CHRISGAS Project - Clean Hydrogen-Rich Gas Through Biomass Gasification an Hot Gas Upgrading. In 14th European Biomass Conference and Exhibition, Paris, 2005.
- [11] N.N. Analyse und Evaluierung der thermo-chemischen Vergasung von Biomasse. In Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Landwirtschaftsverlag GmbH: 2006; Vol. 29.
- [12] Ståhl, K. Värnamo Demonstration - The Demonstration Programm Trelleborg, 2001.
- [13] Förster, M., et al. Combined Cycle Power Plant with Pressurized Pulverized Coal Combustion (PPCC): State of Development and Perspectives. 2001, 81, (9), S. 30-35.
- [14] Knoef, H. A. M., Handbook Biomass Gasification. 2005; S. 378.
- [15] Jakob, A., et al. Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: Influence of chlorides an evaporation rates. Environmental Science & Technology 1996, 30, (11), S. 3275-3283.

- [16] Takaoka, M., et al. The behaviour of heavy metals and phosphorus in an ash melting process. *Water Science and Technology* 1997, 36, (11), S. 275-282.
- [17] Yun, Y. S.; Ju, J. S. Operation performance of a pilot-scale gasification/melting process for liquid and slurry-type wastes. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2003, 20, (6), S. 1037-1044.
- [18] Vogel, J. Strom und Wärme aus Biomasse - Das Carbo-V-Verfahren - Verfahrensbeschreibung mit Praxisbeispiel. In CHOREN Industries GmbH: Freiberg, 2005.
- [19] Hochgesa.G Rectisol and Purisol - Efficient Acid Gas Removal for High Pressure Hydrogen and Syngas Production. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 1969, (Sep), S. In4-&.
- [20] Hochgesa.G Rectisol and Purisol. *Industrial and Engineering Chemistry* 1970, 62, (7), S. 37-&.
- [21] Obernberger, I., et al. Chemical properties of solid biofuels--significance and impact. *Biomass and Bioenergy* 2006, 30, (11), S. 973-982.
- [22] Wegge, S.; Grabke, H. J. Einflüsse von Silicium und Kohlenstoff auf die Sulfidierung von Eisen. *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 1992, 43, (9), S. 437-446.
- [23] Kofstad, P. *High Temperature Corrosion*. Elsevier Verlag: London, 1988.
- [24] Kofstad, P.; Akesson, G. Sulfate-Induced High-Temperature Corrosion of Nickel. *Oxidation of Metals* 1980, 14, (4), S. 301-323.
- [25] Leyens, C., et al. In *Hot Corrosion of Nickel-Base Alloys in Biomass-Derived Fuel Simulated Atmosphere*, United States, 1999, S. 12 pages.
- [26] Khodayari, R.; Odenbrand, C. U. I. Regeneration of commercial TiO₂-V₂O₅-WO₃SCR catalysts used in bio fuel plants. *Applied Catalysis B-Environmental* 2001, 30, (1-2), S. 87-99.
- [27] Larsson, A. C., et al. Targeting by comparison with laboratory experiments the SCR catalyst deactivation process by potassium and zinc salts in a large-scale biomass combustion boiler. *Energy & Fuels* 2006, 20, (4), S. 1398-1405.
- [28] Beck, J., et al. The behaviour of phosphorus in flue gases from coal and secondary fuel co-combustion. *Fuel* 2005, 84, (14-15), S. 1911-1919.
- [29] Blanco, J., et al. Influence of Phosphorus in Vanadium-Containing Catalysts for Nox Removal. *Applied Catalysis* 1989, 55, (1), S. 151-164.
- [30] Kröger, V., et al. Characterization of the Effects of Phosphorus and Calcium on the Activity of Rh-Containing Catalyst Powders. *Topics in Catalysis* 2004, 30-31, (1), S. 469-473.

- [31] Natarajan, E., et al. Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification. *Biomass & Bioenergy* 1998, 15, (2), S. 163-169.
- [32] Ohman, M., et al. Bed agglomeration characteristics and mechanisms during gasification and combustion of biomass fuels. *Energy & Fuels* 2005, 19, (4), S. 1742-1748.
- [33] Jensen, P. A., et al. SEM investigation of superheater deposits from biomass-fired boilers. *Energy & Fuels* 2004, 18, (2), S. 378-384.
- [34] Eggerstedt, P.; Zievers, J. In *High Temperature Particulate Removal Using Recrystallized Silicon Carbide Filters.*, High temperature Gas Cleaning, Karlsruhe, 1999; A.DITTLER, Ed., S. 375-383.
- [35] Brown, R. C., et al. Bed material agglomeration during fluidized bed combustion. Technical progress report, January 1, 1995--March 31, 1995, Other Information: PBD: Apr 1995 Nr. DOE/PC/92530--T11; Other: ON: DE95015958, United States, 1995, S. Size: 65 p.
- [36] Dawson, M. R.; Brown, R. C. Bed Material Cohesion and Loss of Fluidization during Fluidized-Bed Combustion of Midwestern Coal. *Fuel* 1992, 71, (5), S. 585-592.
- [37] Ekinci, E., et al. Temperature Profiles in a Lignite Flotsam-Rich Fluidized-Bed. *Fuel* 1988, 67, (2), S. 191-197.
- [38] Raask, E. *Mineral Impurities in Coal Combustion.* Hemisphere Publishing Corporation: New York, 1985.
- [39] Rozelle, P. L.; Scaroni, A. W. In *Bedagglomeration and ash disposal for anthracite fired fluidized-bed combustors*, 9th International Conference on Fluidized-Bed Combustion, New York, 1987; J.MUSTONEN, Ed. The American Society of Mechanical Engineers.
- [40] Zevenhoven-Onderwater, M., et al. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction. *Fuel* 2001, 80, (10), S. 1489-1502.
- [41] Zevenhoven-Onderwater, M., et al. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part II: Ash behaviour prediction versus bench scale agglomeration tests. *Fuel* 2001, 80, (10), S. 1503-1512.
- [42] Oakey, J. E., et al. Ash Deposition in Atmospheric-Pressure Fluidized-Bed Combustion Systems. *Journal of the Institute of Energy* 1989, 62, (453), S. 208-219.
- [43] Williamson, J., et al. The Behavior of Bed Material during Fluidized-Bed Gasification - the Effects of Mineral Matter Interactions. *Fuel* 1994, 73, (7), S. 1039-1045.
- [44] Baxter, L. L., et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology* 1998, 54, (1-3), S. 47-78.

- [45] Thy, P., et al. Compositional constraints on slag formation and potassium volatilization from rice straw blended wood fuel. *Fuel Processing Technology* 2006, 87, (5), S. 383-408.
- [46] Bansal, N. P.; H., D. R. *Handbook of Glass Properties*. Academic Press Inc.: London, 1986.
- [47] Kaltschmitt, M. Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. In KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H., Eds. Berlin, Heidelberg, New York, 2000; S. 1-32.
- [48] N.N. Mitteilungen zum Primärenergieverbrauch, 01/2006, 2006.
- [49] Becher, S., et al. CO₂ Substitutionspotential und CO₂ Minderungskosten einer energetischen Nutzung fester Biomassen in Deutschland. *Brennstoff Wärme Kraft* 1995, S.33-38.
- [50] Beier, C.; Dötsch, C. Einsatz, Potentiale, Perspektiven umweltfreundlicher Energien in Deutschland. Studie Fraunhofer UMSICHT 2003.
- [51] Deimling, S.; Kaltschmitt, M. Biogene Festbrennstoffe als nachwachsende Energieträger. In Leitfaden Bioenergie, Fachagentur Nachwachsende Rostoffe (FNR): Gülzow, 2000.
- [52] Frühwald, A. Holzbe- und Verarbeitung, VDI-Berichte Nr. 794, 1990, S. 9-21.
- [53] Giseler, G. Energetische Nutzung der Biomasse. In Nutzung regenerative Energie, BOHN, Ed. Technischer Verlag Resch, Verlag TÜV Rheinland: Gräfeling, Köln, 1988.
- [54] Goy, G. C., et al. Erneuerbare Energiequellen. Abschätzung des Potentials in der Bundesrepublik Deutschland bis zum Jahr 2000. Oldenbourg, München: 1987.
- [55] Marschner, H. Mineral nutrition of higher plants. 2nd ed.; Academic Press: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, SanDiego, San Francisco, Singapore, Sidney, Tokyo 1995.
- [56] Dayton, D. C., et al. Effect of coal minerals on chlorine and alkali metals released during biomass/coal cofiring. *Energy & Fuels* 1999, 13, (6), S. 1203-1211.
- [57] Dayton, D. C.; Frederick, W. J. Direct observation of alkali vapor release during biomass combustion and gasification .2. Black liquor combustion at 1100 degrees C. *Energy & Fuels* 1996, 10, (2), S. 284-292.
- [58] Dayton, D. C., et al. Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification .1. Application of Molecular-Beam Mass-Spectrometry to Switchgrass Combustion. *Energy & Fuels* 1995, 9, (5), S. 855-865.
- [59] Dayton, D. C.; Milne, T. A. Mechanisms of Alkali-Metal Release during Biomass Combustion. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 1995, 210, S. 87-Fuel.

LITERATUR

- [60] Campargue, R.; Lebehót, A. In MBMS Sampling from Highly Heated Gas Mixtures (1000-3000 K) and Weakly Ionized RF Plasmas (800-2800 K) or Laser Plasmas, Application of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, Colorado, October 11-14, 1994, 1994; MILNE, T. A., Ed. NREL, S. 33-42.
- [61] Grey, J.; Kantrowitz, A. A Theoretical Study of a Proposed High Intensity Molecular Beam Source. *Physical Review* 1949, 75, (8), S. 1331-1332.
- [62] Kantrowitz, A.; Grey, J. A High Intensity Source for the Molecular Beam .1. Theoretical. *Review of Scientific Instruments* 1951, 22, (5), S. 328-332.
- [63] Miller, T. A. Chemistry and Chemical Intermediates in Supersonic Free Jet Expansions. *Science* 1984, 223, (4636), S. 545-553.
- [64] Stearns, C. A., et al. In High Pressure Mass Spectrometric Sampling of High Temperature Molecules, Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases, Gathersburg, Maryland, September 1978, 1978; National Bureau of Standards Special Publication.
- [65] Heil, H. Über eine neue Ionenquelle. *Zeitschrift für Physik* 1943, 120, (3-4), S. 212-226.
- [66] Walcher, W. Über eine Ionenquelle für massenspektroskopische Isotopentrennung. *Zeitschrift für Physik* 1944, 122, (1-4), S. 62-85.
- [67] Wolf, K. J., et al. Hochdruckmassenspektrometrie zur Analyse von Hochtemperaturgasen und Dämpfen. Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben ET 9804, 2000.
- [68] Wolf, K. J., et al. Alkali sorption in second-generation pressurized fluidized-bed combustion. *Energy & Fuels* 2004, 18, (6), S. 1841-1850.
- [69] Wolf, K. J., et al. Investigations on the influence of additives for SO₂ reduction during high alkaline biomass combustion. *Energy & Fuels* 2005, 19, (3), S. 820-824.
- [70] Paul, W. *Ein Einfaches Massenspektrometer Zur Bestimmung Von Isotopenmischungsverhältnissen. *Angewandte Chemie* 1945, 58, (5-8), S. 44-44.
- [71] Paul, W., et al. Das Elektrische Massenfilter Als Massenspektrometer Und Isotopentrenner. *Zeitschrift Fur Physik* 1958, 152, (2), S. 143-182.
- [72] Paul, W.; Steinwedel, H. *Ein Neues Massenspektrometer Ohne Magnetfeld. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* 1953, 8, (7), S. 448-450.
- [73] Wolf, K. J. Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichterbrennung. RWTH Aachen, Jülich, 2003.
- [74] Budzikiewicz, H.; Schäfer, M. Massenspektrometrie. 5th ed.; WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005.

- [75] Campargue, R. High Intensity Supersonic Molecular Beam Apparatus. *Review of Scientific Instruments* 1964, 35, (1), S. 111 ff.
- [76] Scoles, G. Atomic and molecular beam methods. Oxford University Press: New York, 1988.
- [77] Wegener, P. P. Molecular beams and low density gasdynamics. Marcel Dekker, Inc., New York: United States, 1974.
- [78] Campargue, R. Aerodynamic Separation Effect on Gas and Isotope Mixtures Induced by Invasion of Free Jet Shock Wave Structure. *Journal of Chemical Physics* 1970, 52, (4), S. 1795 ff.
- [79] Knuth, E. L. Direct Sampling Studies of Combustion Processes. *Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement* 1973, S. 44.
- [80] Miller, D. R. In *Principles of Free Jets, Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling*, Estes Park, Colorado, 1994; NREL-CP-433-7748.
- [81] Bier, K.; Schmidt, B. Zur Form der verdichtungsstöße in frei expandierenden Gasstrahlen. *Zeitschrift für angewandte Physik* 1961, 13, (11).
- [82] Campargue, R. Progress in Overexpanded Supersonic Jets and Skimmed Molecular-Beams in Free-Jet Zones of Silence. *Journal of Physical Chemistry* 1984, 88, (20), S. 4466-4474.
- [83] Anderson, J. B. Separation of Gas Mixtures in Free Jets. *Aiche Journal* 1967, 13, (6), S. 1188 ff.
- [84] Campargue, R., et al. In *Aerodynamic separation methods*, France, 1975; Societe Francaise de l'Energie Nucleaire, Clamart, France; CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France). Service de Chimie-Physique);(Yale Univ., New Haven, Conn. (USA));(Drexel Univ., Philadel, S. 287-288.
- [85] Sangster, A. G. Intracellular Silica Deposition in Mature and Senescent Leaves of *Sieglingia-Decumbens* (L)-Bernh. *Annals of Botany* 1970, 34, (136), S. 557-&.
- [86] Sangster, A. G. Intracellular Silica Deposition in Immature Leaves in 3 Species of Gramineae. *Annals of Botany* 1970, 34, (134), S. 245 ff.
- [87] Takeoka, Y., et al. Studies on Silicification of Epidermal Tissues of Grasses as Investigated by Soft-X-Ray Image-Analysis .2. Differences in Frequency of Silica Bodies in Bulliform Cells at Different Positions in the Leaves of Rice Plants. *Japanese Journal of Crop Science* 1984, 53, (2), S. 197-203.
- [88] Bale, C., et al. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 2002, 26, (2), S. 189-228.

- [89] Königsberger, E.; Eriksson, G. A New Optimization Routine for Chemsage. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 1995, 19, (2), S. 207-214.
- [90] Königsberger, E., et al. Calculation of indifferent phase equilibria. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 1996, 20, (4), S. 419-428.
- [91] Smeda, A., et al. In Observation of Gasphase K-, Cl- and S-Species During Co-Combustion of High Alkaline Biomass and Coal, Second World Biomass Conference, Rome, Italy, 2004, S. 1354-1356.
- [92] Gallagher, P. K. Study of Thermal-Decomposition of Some Alkali-Metal Dihydrogen Phosphates and Arsenates. *Thermochimica Acta* 1976, 14, (1-2), S. 131-139.
- [93] Müller, M., et al. Release of K, Cl, and S species during co-combustion of coal and straw. *Energy & Fuels* 2006, 20, (4), S. 1444-1449.
- [94] Björkman, E.; Stromberg, B. Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions. *Energy Fuels* 1997, 11, (5), S. 1026-1032.
- [95] Kouvo, P. Trace metal distribution and control in the pilot-scale bubbling fluidized bed combustor equipped with the pulse-jet fabric filter, limestone injection, and the humidification reactor. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2003, 53, (4), S. 406-416.
- [96] Kouvo, P.; Backman, R. Estimation of trace element release and accumulation in the sand bed during bubbling fluidised bed co-combustion of biomass, peat, and refuse-derived fuels. *Fuel* 2003, 82, (7), S. 741-753.
- [97] Liu, D. R.; Park, J. S. Electron-Microprobe Characterization of Phosphorus Containing Deposits on Used Automotive Catalyst Surfaces. *Applied Catalysis B-Environmental* 1993, 2, (1), S. 49-70.
- [98] Rokosz, M. J., et al. Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* 2001, 33, (3), S. 205-215.
- [99] Modigell, M., et al. Calculation of the clinker burning process using thermochemical process simulation. *ZKG International* 2002, 55, (7), S. 38.
- [100] Modigell, M., et al. A new tool for process modelling of metallurgical processes. *Computers & Chemical Engineering* 2001, 25, (4-6), S. 723-727.
- [101] Traebert, A., et al. Development of a modelling technique for non-equilibrium metallurgical processes. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 1999, 28, (6), S. 285-290.

10 Anhang

10.1 Anhang 1: Beschreibung der Analysemethoden:

I. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-OES):

Die Analyse der anorganischen Hauptelemente erfolgte mit der ICP-OES. Hierzu wurden 100 mg Probe mit 0,5 g Lithiumboratgemisch ca. 30 min bei ca. 1000 °C im Muffelofen aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in 50 ml 3 %iger HCl gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.

II. CHNS-Analysator und Ionenchromatographie (IC)

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff wurden einem LECO Analysator analysiert. Die Untersuchung erfolgte über die Verbrennung von 2 mg Probe und Analyse durch IR-Absorption der Verbrennungsgase CO₂, H₂O und SO₂. Stickstoff wurde durch die Wärmeleitfähigkeit on N₂ analysiert und O mittels Verbrennung über Aktivkohle und IR-Detektion des entstandenen CO₂.

Der Chlorgehalt wurde mit der Ionenchromatographie nach Wickbold Verbrennung festgestellt.

III. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Aufschluss

Je ca. 50-80 mg Probe wurde mit 2,5 ml eines Gemischs aus HNO₃ und H₂O₂ (4:1) im Mikrowellenofen aufgeschlossen und die erhaltene Lösung mit Reinstwasser auf 10 ml aufgefüllt.

Analyse

Die Probenlösungen wurden in verschiedenen Verdünnungen mittels ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation, Agilent 7500ce) analysiert.

10.2 Anhang 2: Einstellungen am MSMS

Linsensystem	Kathode:	
	Emmissionsspannung:	-50 V
	Emissionsstrom:	1,0 mA
	Optik:	
	Ionenregion:	8 V
	Extraktor:	-10 V
	Linse 1/3:	-370 V
	Linse 2:	9 V
	Quadrupol Eingang:	-10 V
	Quadrupol Ausgang:	-40 V
	Dynodenspannung:	5000 V
	Dynodenpolarität:	negativ
	Rezipient:	
	Frontöffnung:	0,3 mm
Skimmer:	1,0 mm	
Blende Kammer 2/3:	1,5 mm	

10.3 Tabellarische MSMS Ergebnisse

Die folgenden Tabellen enthalten die normierten und gemittelten Werte der mit dem MSMS gemessenen Peakintensitäten, bzw. Peakflächen. Die dazugehörigen Balkendiagramme befinden sich in Kapitel 6.

Tabelle 10.1: Gemittelte Peakflächen aus Versuchen unter oxidierenden Verhältnissen im Rohrofen. Mittelwerte aus 8-10 Versuchen und die Standardabweichung.

Temp. [°C]	Holz A	Holz B	Stroh 1997	Miscanthus	Eichenholz	Eichenrinde
HCl ⁺						
800	-	1,71E-03 ±9,4E-04	8,62E-02 ±3,3E-03	2,79E-02 ±3,2E-03	-	1,93E-03 ±1,4E-03
900	-	3,75E-03 ±3,8E-04	9,67E-02 ±1,6E-02	2,21E-02 ±3,36E-03	-	-
1000	-	5,28E-03 ±2,0E-03	6,50E-02 ±6,63E-03	2,45E-02 ±3,58E-03	-	-
K ⁺						
800	2,70E-02 ±1,5E-03	2,96E-02 ±1,4E-03	2,44E-01 ±3,48E-02	4,09E-02 ±3,44E-03	9,51E-03 ±1,12E-03	1,22E-02 ±8,88E-04
900	1,01E-02 ±7,4E-04	1,12E-02 ±1,2E-03	3,04E-01 ±7,20E-02	6,18E-02 ±9,4E-03	1,12E-02 ±1,54E-03	1,53E-02 ±1,03E-03
1000	2,66E-02 ±2,1E-03	6,79E-03 ±1,9E-03	2,69E-01 ±2,5E-02	8,10E-02 ±1,9E-02	1,22E-02 ±8,6E-04	2,10E-02 ±1,7E-03
KCl ⁺						
800	1,97E-04 ±6,4E-05	2,11E-04 ±1,1E-04	1,37E-02 ±2,2E-03	2,04E-03 ±2,4E-04	1,66E-04 ±1,2E-04	2,27E-04 ±4,1E-05
900	3,29E-04 ±4,8E-05	2,05E-04 ±8,9E-05	1,60E-02 ±4,01E-03	3,80E-03 ±7,3E-04	2,67E-04 ±1,4E-04	5,33E ±9,5E-05
1000	3,60E-04 ±1,5E-04	8,23E-04 ±8,7E-04	1,46E-02 ±9,93E-04	4,73E-03 ±1,64E-03	3,51E-04 ±1,76E-04	4,16E-04 ±1,63E-04
SO ₂ ⁺						
800	3,68E-04 ±9,7E-05	5,97E-03 ±6,7E-04	1,98E-02 ±4,0E-03	9,63E-03 ±1,95E-03	5,10E-03 ±9,82E-04	8,76E-03 ±8,05E-04
900	9,00E-04 ±1,8E-04	8,05E-03 ±3,3E-04	2,82E-02 ±2,5E-03	1,09E-02 ±1,1E-03	5,22E-03 ±7,6E-04	7,52E-03 ±3,11E-04
1000	1,74E-03 ±1,20E-03	9,63E-03 ±2,20E-03	2,74E-02 ±2,2E-03	1,66E-02 ±1,8E-03	7,83E-03 ±5,25E-04	9,29E-03 ±2,43E-03
PO ₂ ⁺						
800	-	-	6,58E-03 ±3,9E-04	5,16E-04 ±6,8E-05	-	-
900	-	-	8,01E-04 ±7,7E-05	5,35E-04 ±9,63E-05	-	-
1000	-	-	1,56E-04 ±2,2E-05	7,43E-04 ±4,08E-05	-	-

Tabelle 10.2: Gemittelte Peakflächen aus Versuchen unter reduzierenden Verhältnisse im Rohrofen. Mittelwerte aus 5-7 Versuchen und die Standardabweichung.

Temp. [°C]	Holz A	Holz B	Stroh 1997	Miscanthus
HCl ⁺				
800	4,49E-02 ±6,2E-03	1,33E-01 ±3,2E-02	8,95E-01 ±6,0E-02	5,65E-01 ±5,2E-02
900	5,04E-02 ±1,9E-02	8,14E-02 ±3,9E-03	8,97E-1 ±5,9E-03	4,53E-01 ±1,1E-02
1000	2,52E-02 ±2,9E-03	5,27E-02 ±5,2E-03	8,79E-01 ±1,7E-01	3,95E-01 ±8,0E-02
K ⁺				
800	1,00E-01 ±1,8E-02	1,24E-01 ±1,5E-02	1,07E+01 ±1,6E+00	1,80E+00 ±3,3E-02
900	6,03E-2 ±1,7E-2	2,45E-01 ±4,3E-02	1,47E+01 ±2,06E-01	2,78E+00 ±1,5E-01
1000	1,19E-01 ±3,93E-02	3,08E-01 ±3,9E-02	1,39E+01 ±1,54E+00	2,40E+00 ±3,4E-02
KCl ⁺				
800	1,89E-02 ±5,1E-03	1,99E-02 ±4,2E-03	6,33E-01 ±6,8E-02	1,02E-01 ±1,1E-02
900	2,26E-02 ±1,1E-02	1,44E-02 ±3,1E-03	7,90E-01 ±1,4E-02	1,36E-01 ±7,9E-03
1000	1,61E-02 ±2,2E-03	1,58E-02 ±5,5E-03	8,01E-01 ±9,3E-2	1,42E-01 ±1,7E-02

Tabelle 10.3: Peakintensitäten aus den Versuchen mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr.

Temp. [°C]	Holz A	Holz B	Stroh 1997	Miscanthus
HCl ⁺				
800	-	1,84E-02	1,38E-01	6,25E-02
900	-	2,17E-02	3,26E-01	5,26E-01
1000	-	3,28E-02	---	1,70E-01
K ⁺				
800	5,43E-3	1,10E-2	3,34E-02	6,25E-02
900	8,60E-3	1,58E-2	2,20E-01	1,13E-01
1000	1,96E-3	6,66E-2	---	1,37E-01
KCl ⁺				
800	1,34E-05	1,15E-04	3,34E-04	7,16E-04
900	2,20E-04	1,66E-04	8,20E-04	1,21E-03
1000	8,64E-05	8,62E-04	---	2,21E-03
NaCl ⁺				
800	1,38E-04	1,45E-03	1,21E-03	3,18E-03
900	3,01E-04	1,79E-03	2,30E-03	5,17E-03
1000	2,08E-04	4,16E-02	---	5,83E-03
H ₂ S ⁺				
800	0,197	0,581	---	1,625
900	0,625	0,581	---	3,537
1000	0,818	1,580	---	1,886

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Lorenz Singheiser für die Vergabe der Arbeit und für die Möglichkeit der Durchführung der vorliegenden Arbeit am IEF-2 danken. Danken möchte ich auch Herrn Dr. Michael Müller für die hervorragende Betreuung und die sehr fruchtbaren Diskussionen.

Bei allen Mitarbeitern des IEF-2, die mich bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben, bedanke ich mich ganz herzlich. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Agnieszka Smeda und Frau Dipl. Ing. Monika Florjan, die mich bei den DTA/TG- und den KEMS-Messungen unterstützten. Herrn Peter Lersch danke ich für die XRD-Analysen. Herrn Günther Pütz, Herrn Giovanni D'Orsaneo (ZAT) und Herrn Dipl. Ing. Egon Seelbach danke ich für die technische Unterstützung. Herrn Dr. Holger Oleschko danke ich für die gute Zusammenarbeit am Molekularstrahlmassenspektrometer.

Frau Hannelore Lippert und Herrn Manfred Michulitz (ZCH) sei an dieser Stelle für die chemischen Analysen der Biomassen gedankt.

Für das angenehme Arbeitsklima danke ich Frau Dr. Isabel Escobar, Frau Dr. Annette Schlüter, Herrn Jan Froitzheim, Herrn Christian Weber, Herrn Michael Stemmler und Herrn Michael Rieß.

Den Mitarbeitern aus CHRISGAS, insbesondere Frau Eva Gustafsson (Växjö Universität, Schweden), Herrn Marcin Siedlecki und Frau Eleonora Simeone (TU Delft, Niederlande), danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und den freundlichen Umgang.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern und an meine Frau Silke, die mich die gesamte Zeit unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Dirk Porbatzki
Geburtsdatum, Ort	31.10.1974, Hannover
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1981-1983	Grundschule Seelze
1983-1985	Grundschule Kolenfeld
1985-1987	Orientierungsstufe Süd in Wunstorf
1987-1991	Otto-Hahn-Realschule in Wunstorf
1991-1994	Hölty-Gymnasium in Wunstorf

Abschluss: Abitur

Wehr-/Zivildienst

1994	Ausgemustert
------	--------------

Berufsausbildung

1994-1997	Kali + Salz GmbH, Werk Sigmundshall
-----------	-------------------------------------

Abschluss: Industriemechaniker (Betriebstechnik)

Berufstätigkeit

1997-1998	Kali + Salz GmbH, Werk Sigmundshall
-----------	-------------------------------------

Industriemechaniker

Studium

1998	Studium der Chemie an der Universität Hannover
1998-2004	Studium der Geowissenschaften an der Universität Hannover

Abschluss: Diplom-Geowissenschaftler

Promotion

01.2005 bis 12.2007	Promotion am Institut für Energieforschung (IEF-2), Forschungszentrum Jülich GmbH
---------------------	---