

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

**Primäre Emissionsminderungsmaßnahmen von
Hackschnitzelfeuerungen insbesondere zur Reduzierung
von Feinstaubemissionen**

Zuwendungsempfänger:

**Technische Universität Hamburg - Verfahrenstechnik -
Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft**

Förderkennzeichen:

22003916

Laufzeit:

01.07.2017 bis 30.06.2019

Monat der Erstellung:

09/2019

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

I. Ziele.....	1
1. Aufgabenstellung.....	1
2. Stand der Technik	2
3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
II. Ergebnisse	8
1. Erzielte Ergebnisse.....	8
Arbeitspaket 1: Identifizierung der Bildungsreaktionen.....	8
Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse	22
Arbeitspaket 3: Beeinflussung der Feinstaub- und Aschebildungsreaktionen durch Additive.....	33
Arbeitspaket 4: Experimentelle Verifizierung der Biomasse-Additiv-Mischungen	41
Arbeitspaket 5: Entwicklung eines Bewertungssystems	56
2. Verwertung	62
3. Erkenntnisse von Dritten	62
4. Veröffentlichungen.....	62
Anhang	63
Referenzen	68

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Feinstaubemissionen (PM10) aus Kleinfeuerungsanlagen.....	3
Abbildung 2: Verbrennung von Biomasse.....	4
Abbildung 3: Partikelaustragspfade bei der anorganischen Feinstaubbildung.	5
Abbildung 4: Element-Konzentrationen der Rückstellproben (RSP) und der Ausgangsbiomasse (Ausg.BM)..	9
Abbildung 5: Element-Konzentrationen der Extraktionslösungen (EXL).....	9
Abbildung 6: Temperaturprofil für die Veraschung biogener Festbrennstoffe in Anlehnung an DIN EN ISO 18122.....	13
Abbildung 7: Temperaturabhängige Modellierung der Phasenverteilung der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Kalium und Natrium in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.....	16
Abbildung 8: Temperaturabhängige Modellierung der Phasenverteilung der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Schwefel und Chlor in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.....	17
Abbildung 9: Temperaturabhängige Modellierung der Phasenverteilung der Schwermetalle Zink und Cadmium in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.....	17
Abbildung 10: Temperaturabhängige Modellierung der Phasenverteilung der Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.....	18
Abbildung 11: Temperaturabhängige Modellierung der Gasphase der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Kalium und Natrium in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.....	20
Abbildung 12: Temperaturabhängige Modellierung der Gasphase der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Schwefel und Chlor in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.....	20
Abbildung 13: Thermogravimetrische Analyse der Biomasseasche (550 °C) für die Heizraten 5 K/min, 10 K/min sowie 20 K/min unter Luftatmosphäre.	22
Abbildung 14: Thermogravimetrische Analyse der Biomasseasche (550 °C) unter Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre für eine Heizrate von 10 K/min.	24
Abbildung 15: Aschegehalt der analysierten Biomasse für die Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C (in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 18122).....	26
Abbildung 16: Konzentration ausgewählter asche- bzw. feinstaubbildender Elemente in den Biomasseaschen bei 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.	27
Abbildung 17: Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Kalium in den untersuchten Biomasseaschen bei Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.	29

Abbildung 18: Modellierter Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Kaolinit und Anorthit (0,5 ma.% und 2,0 ma.%) sowie den unadditivierten Referenzfall.	34
Abbildung 19: Modellierter Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat (0,5 ma.% und 2,0 ma.%) sowie den unadditivierten Referenzfall.	35
Abbildung 20: Modellierter Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumphosphat (0,5 ma.% und 2,0 ma.%) sowie den unadditivierten Referenzfall.	36
Abbildung 21: Modellierter Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase in Abhängigkeit des Additivgehalts für die Temperaturen 1000 °C (links) und 1200 °C (rechts).	38
Abbildung 22: Thermogravimetrische Analyse der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) für die Additive Kaolinit und Anorthit im Vergleich zu unadditivierter Biomasseasche (550 °C) für eine Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre.	41
Abbildung 23: Thermogravimetrische Analyse der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat im Vergleich zu unadditivierter Biomasseasche (550 °C) für eine Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre.	42
Abbildung 24: Thermogravimetrische Analyse der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat im Vergleich zu unadditivierter Biomasseasche (550 °C) für eine Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre.	43
Abbildung 25: Aschegehalt der Biomasse-Additiv-Mischungen sowie einer unadditivierten Biomasseprobe für die Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C (in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 18122).	45
Abbildung 26: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen sowie eine unadditivierten Biomasseprobe.	46
Abbildung 27: Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche bei Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C für die untersuchten Biomasse-Additiv-Mischungen und eine unadditivierte Biomasseprobe.	48
Abbildung 28: Analyseverfahren bei der CFA.	63
Abbildung 29: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Na in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen sowie eine unadditivierten Biomasseprobe.	63
Abbildung 30: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Zn in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse- Additiv-Mischungen sowie eine unadditivierten Biomasseprobe.	64

Abbildung 31: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Ca in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen sowie eine unadditvierten Biomasseprobe.64

Abbildung 32: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Mg in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen sowie eine unadditvierten Biomasseprobe.65

Abbildung 33: Aschen der Biomasse-Additiv-Mischungen für die Additive Kaolinit (links), Anorthit (mittig) und Titandioxid (rechts) bei einer Temperatur von 1100 °C.65

Abbildung 34: Aschen der Biomasse-Additiv-Mischungen für die Additive Calciumsilikat (links), Aluminiumhydroxid (mittig) und Calciumhydrogenphosphat (rechts) bei einer Temperatur von 1100 °C.65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeitspakete und Tätigkeitsbeschreibungen des Forschungsvorhabens.....	1
Tabelle 2: Aschemineralien in holzartiger Biomasseasche identifiziert mit XRD.....	4
Tabelle 3: Konzentrationen der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente in Buchenhackschnitzeln im Vergleich zu einem typischen Wertebereich für naturbelassenes holzartiges Material, Laubbaumholz, Waldrestholz; (Angaben bezogen auf die Trockenmasse der Hackschnitzel, n. spez. nicht spezifiziert).	11
Tabelle 4: Gesamtgehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Aschegehalt der trockenen Buchenhackschnitzel (externe Analyseergebnisse) und des Wassergehaltes mit dem Vergleich des Heiz- und Brennwertes mit der Literatur.....	13
Tabelle 5: Verwendet Datenbanken für die temperaturabhängige Modellierung der Feststoffbildungsreaktionen während der thermochemischen Konversion von Holzhackschnitzeln mittels der Software FactSage 7.1.	15
Tabelle 6: Analyse der Feststoffphase mittels der temperaturabhängigen Modellierung in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.	19
Tabelle 7: Kristalline Komponenten der Biomasseaschen gemäß der Röntgendiffraktometrie für die Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.	30
Tabelle 8: Additive sowie zugehörige Additivgruppen für die temperaturabhängige Modellierung der Einbindung problematischer Elemente hinsichtlich der Feinstaubbildung.	33
Tabelle 9: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Kaolinit.	51
Tabelle 10: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Anorthit.....	51
Tabelle 11: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Titandioxid.....	52
Tabelle 12: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Calciumsilikat.	53
Tabelle 13: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Aluminiumhydroxid.....	53
Tabelle 14: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Calciumhydrogenphosphat.	54
Tabelle 15: Bewertungsstufen der Kriterien.	56
Tabelle 16: Preisspanne der untersuchten Additive im Onlinehandel und Berechnung der Additivkosten für 15 kg Hackschnitzel (Annahme: 1 Mas.-%).	56

Tabelle 17: Vorkommen, Herstellung und die alternativen Märkte der verwendeten Additive (Teil1).	57
Tabelle 18: Vorkommen, Herstellung und die alternativen Märkte der verwendeten Additive (Teil 2).	58
Tabelle 19: Toxizität der untersuchten Additive als Reinstoff.	59
Tabelle 20: Wiederfindungsrate der untersuchten Additive.	59
Tabelle 21: Vergleichende Bewertung der Additive.	60

Schlussbericht

I. Ziele

In Anbetracht der insgesamt steigenden Feinstaubemissionen in Deutschland, der Verschärfung der Emissionsgrenzwerte für Kleinfeuerungsanlagen durch das Inkrafttreten der 2. Stufe der 1. BImSchV und der im Vergleich zu Pellets höheren Partikelfreisetzung von Hackschnitzelfeuerungen, ist die Forschung bzgl. geeigneter Lösungsvorschlägen bzw. Minderungsmaßnahmen von großem Interesse.

Vor diesem Hintergrund ist es das Gesamtziel dieses Forschungsvorhabens, primäre bzw. brennstoffseitige Maßnahmen zur Minderung der Feinstaub- und ggf. der Stickstoffoxidemissionen bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln in handelsüblichen Feuerungsanlagen zu identifizieren, zu untersuchen und zu bewerten. Dazu sollen in der hier beantragten Projektstufe zunächst ausgehend von Brennstoffanalysen und den bisher bekannten Schadstoffbildungsmechanismen Zuschlagstoffe identifiziert werden, mit denen primär der Fest-Dampf-Partikel-Austragspfad unterdrückt werden kann und ggf. die NO_x-Emissionen vermindert werden können; d. h., diese Zuschlagstoffe sollen aerosolbildende Elemente wie Kalium, Chlor oder Schwefel vermehrt in die (Rost-) Asche einbinden ohne gleichzeitig die NO_x-Emissionen zu erhöhen bzw. im Idealfall diese zusätzlich zu reduzieren. In einer zweiten Projektstufe, die aufbauend auf den Ergebnissen der ersten Stufe durchgeführt werden soll, soll exemplarisch für eine typische handelsübliche Hackschnitzelfeuerung ein Zuführungssystem abgeleitet bzw. entwickelt werden, mit dem diese Zuschlagstoffe (Additive) in die Brennkammer technisch optimal eingebracht werden können. Bei Hackschnitzelfeuerungen besteht diesbezüglich erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf, da eine Konditionierung des Brennstoffs bisher kaum möglich ist – anders als bei Pellets, bei denen derartige Zuschlagstoffe bei der Konditionierung des zu pelletierenden Materials einfach zugemischt und dadurch mit dem Brennstoff direkt in die Verbrennung eingebracht werden können.

1. Aufgabenstellung

Im Folgenden sind die Arbeitspakete mit einer Beschreibung der konkreten Tätigkeiten in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Arbeitspakete und Tätigkeitsbeschreibungen des Forschungsvorhabens.

Arbeitspakete (AP)	Beschreibung
AP 1 Identifizierung der Bildungsreaktionen	Dieses Arbeitspaket beinhaltet eine genaue Analyse der Ausgangsbiomasse und eine anschließende Modellierung der Feststoff-Bildungsreaktionen. Als erstes wird eine Phasenanalyse der organischen Spezies in den Holzhackschnitzeln durchgeführt. Dies wird mittels einer chemischen fraktionierten Analyse (CFA) umgesetzt (siehe Seite 8). Des Weiteren findet eine Elementaranalyse der Hackschnitzel zur Ermittlung der Konzentrationen der Elemente K, Na, Ca, Mg, Mn, Al, P, S, Cl, N, sowie der Schwermetalle Fe, Ti, Cr, Cu, Zn, Pb, As und Cd statt (siehe Seite 11). Im letzten Schritt erfolgt die temperaturabhängige Modellierung der Feststoff-Bildungsreaktionen durch die Software <i>FactSage</i> , die sich auf Grundlage der Elementarzusammensetzung der Biomasse bilden (siehe Seite 15).
AP 2 Experimentelle Verifizierung der Biomasse	In dem zweiten Arbeitspaket sollen die theoretischen Feststoff-Bildungsreaktionen aus dem AP 1 experimentell verifiziert werden. Dazu werden labortechnische Verbrennungsversuche mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) durchgeführt. Dadurch lassen sich Umwandlungs- und Freisetzungstemperaturen der sich bei der thermochemischen Umwandlung

	<p>beispielsweise bildenden Alkali-, Schwefel- und Chlor-Verbindungen temperaturabhängig messtechnisch erfassen (siehe Seite 22). Die verschiedenen Aschen aus den Verbrennungsversuchen (550, 700, 900, 1000 und 1100°C) werden in einem zweiten Schritt mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Ionenchromatographie (IC) und Röntgendiffraktometrie (XRD) auf ihre Elemente und kristallinen Phasen hin untersucht und in Relation zu den Ergebnissen aus den Modell im AP 1 gesetzt (siehe Seite 25).</p>
<p>AP 3 Beeinflussung der Feinstaub-/Asche-Bildungsreaktionen durch Additive</p>	<p>In dem Arbeitspaket 3 wird der Einsatz von Additiven zur Beeinflussung der anorganischen Feinstaub- und Asche-Bildungsreaktionen untersucht, sodass eine Einbindung der problematischen Spezies in Form von hochtemperaturstabilen Verbindungen in der (Rost-Asche) stattfindet. Zunächst findet eine Identifizierung von Additiven basierend auf einer Literaturrecherche statt. Mit Rücksicht auf die in AP 1 festgestellten Bildungsreaktionen werden die Wirkungen der sechs vielversprechendsten Additive ebenfalls in <i>FactSage</i> modelliert und nach einer erwünschten Verschiebung des Asche-Feinstaub-Gleichgewichtes in Richtung der Asche untersucht (siehe Seite 33).</p>
<p>AP 4 Experimentelle Verifizierung der Mischungen</p>	<p>Angelehnt an AP 2 werden im Arbeitspaket 4 die Aussagen aus der vorherigen Modellierung experimentell überprüft und die Wirkungen der Mischungen aus der Biomasse und dem Additiv mit Hilfe der Methoden TGA, AAS und XRD verifiziert. Dabei wird besonders der Fokus auf die Massereduktion der Probe gelegt, die eine Aussage über die Einbindung des Hauptfeinstaubbildners Kalium gibt. Anhand der Elementargehalte der Verbrennungsprodukte und die Zusammensetzung der kristallinen Phasen lassen sich Rückschlüsse über die Feststoff-Bildungsreaktionen ziehen (siehe Seite 41).</p>
<p>AP 5 Entwicklung einer Bewertungsmatrix</p>	<p>Im letzten Arbeitspaket sollen dann die Ergebnisse der untersuchten Additive in Form einer Bewertungsmatrix gegenübergestellt werden, sodass eine begründete Empfehlung eines Additivs abgegeben werden kann. Folgende Kriterien sind hierbei mit einzubeziehen: Verfügbarkeit, Preis, Toxizität des Reinstoffes und Feinstaubeinbindungspotenzial (siehe Seite 56).</p>

2. Stand der Technik

Seit der Jahrtausendwende stagniert der Rückgang der Feinstaubemissionen in Deutschland zusehends. Insbesondere die Biomassefeuerungen zur Wärmeversorgung in Haushalten sind die Ursache für eine hohe Feinstaubbelastung, die mit negativen Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit verbunden ist [1–4]. Diese Entwicklung folgt einem steigenden Trend, da sich bei der Wärmebereitstellung im privaten Bereich eine zunehmende Tendenz hin zur Holzfeuerung abzeichnet – und damit einhergehend auch ein entsprechender Anstieg der Partikelfreisetzungen (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) [5]. Als eine Konsequenz dieser Entwicklung müssen mit dem Inkrafttreten der 2. Stufe der 1. BImSchV im Januar 2015 die Feinstaubemissionen neuer Biomassefeuerungsanlagen, in denen derartige Brennstoffe (z. B. Pellets, Hackschnitzel oder Scheitholz) eingesetzt werden sollen, deutlich reduziert werden; d. h. es fand eine Verschärfung der Emissionsgrenzwerte statt [6].

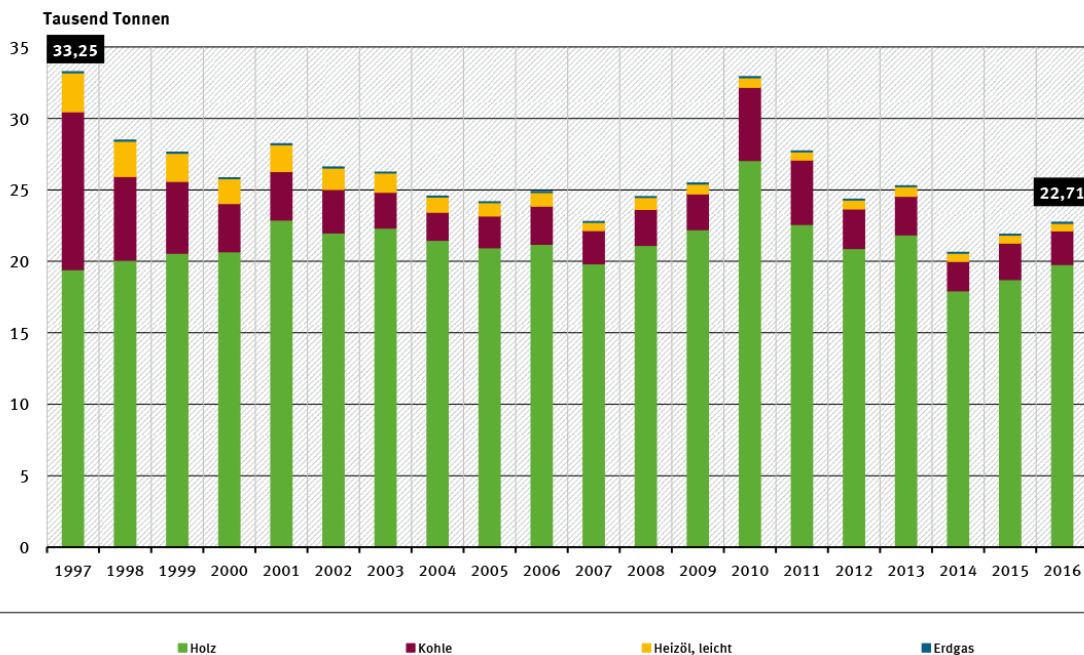


Abbildung 1: Feinstaubemissionen (PM10) aus Kleinf Feuerungsanlagen.

In den heute markt gängigen Feuerungen für biogene Festbrennstoffe werden i. Allg. je nach Brennstoff und je nach Feuerungsanlagentechnologie (u. a. Pellet-, Holzscheit- und Holz hackschnitzelfeuerungen) unterschiedlich große Mengen an Feinstaubemissionen freigesetzt. Üblicherweise werden in den heute vorhandenen bzw. am Markt angebotenen Feuerungsanlagen von Pelletöfen vergleichsweise geringere und von Hackschnitzel- und insbesondere Stückholzfeuerungen relativ hohe Partikelmengen emittiert. Die Menge und die Zusammensetzung der Partikelemissionen ist hierbei von verschiedenen Faktoren, wie der Verbrennungsanlage [7,8], den Verbrennungsbedingungen [9] und den Brennstoffeigenschaften [10], abhängig. Aus der Marktausweitung, die aber wesentlich auch getragen wird von einer Ausweitung der Hackschnitzel- und insbesondere der Stückholznutzung, resultiert damit insgesamt ein merklicher Anstieg der Gesamtstaubemissionen. Diese Entwicklung ist nicht nur in Deutschland, sondern auch in anderen Ländern zu verzeichnen.

Insgesamt müssen deshalb insbesondere Feuerungsanlagen, in denen Stückholz und Hackschnitzel eingesetzt werden, aus emissionsschutztechnischer Sicht weiterentwickelt werden. Damit besteht bei Stückholz- und auch Hackschnitzelfeuerungen diesbezüglich erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf, der sowohl Primär- als auch Sekundärmaßnahmen umfassen sollte. Aufgrund der hohen Kosten beim Einsatz von Sekundärmaßnahmen, werden diese gewöhnlich bei Kleinf Feuerungsanlagen nicht eingesetzt [11,12]. Entsprechend bietet es sich an, zunächst die primärseitigen Möglichkeiten auszuschöpfen, bevor die deutlich aufwändigeren sekundärseitigen Möglichkeiten soweit weiterentwickelt werden, dass sie in realistischer Weise einen Marktzugang finden können.

Biomasseverbrennung: Die vollständige Verbrennung von Holz führt über die Entstehung der primären Verbrennungsprodukte Wasser (H₂O) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) unter gleichzeitiger Freisetzung von Wärme und verschiedenen Ascheumwandlungsreaktionen zu zwei im Gleichgewicht stehenden Phasen: die Gasphase und die festen Bestandteile. Ein deutlicher Anteil der festen Bestandteile ist dabei in der Asche wiederzufinden (vgl. Abbildung 2).

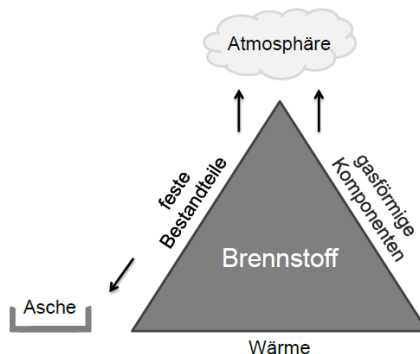


Abbildung 2: Verbrennung von Biomasse.

In der Asche finden sich primär nicht nur die Elemente bzw. chemischen Verbindungen wieder, die im biogenen Ausgangsstoff bereits vorhanden sind und nicht weiter oxidiert werden können. Vielmehr werden bei der thermochemischen Umwandlung weitere chemische Verbindungen gebildet, die vom Konzentrationsverhältnis einzelner Elemente untereinander und dem Temperaturniveau, auf dem die Verbrennung realisiert wird, beeinflusst werden.

Asche- und Feinstaubbildungsmechanismen: Bei der Verbrennung biogener Festbrennstoffe konkurriert die Kohlenwasserstoffmatrix mit den mineralischen Bestandteilen um den Sauerstoff. Die dabei ablaufenden Oxidationsreaktionen der mineralischen Bestandteile werden als primäre Ascheumwandlungsreaktionen bezeichnet. Die aschebildenden Biomassekomponenten (u. a. Ca, Mg, Si, P, K, Na, S, Cl) werden dabei unter Anwesenheit von CO, CO₂ und H₂O oxidiert und reagieren anschließend miteinander. Bei den danach ablaufenden sekundären Reaktionen reagieren die Produkte der primären Reaktionen untereinander und bilden weitere Verbindungen. Der Verlauf dieser Sekundärreaktionen wird durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der an den jeweiligen Reaktionen beteiligten Reaktanten untereinander bestimmt. Beispielsweise wurden die in Tabelle 2 dargestellten Phasen in Holzasche mit Hilfe von röntgendiffraktometrischen Untersuchungen nachgewiesen [13]. Diese unterschiedlichen Produkte der sekundären Ascheumwandlungsreaktionen haben verschiedene Schmelzpunkte und beeinflussen so das Ascheschmelzverhalten. Holzasche besteht überwiegend aus Calciumoxid (CaO, 40 ma.-%), Kaliumoxid (K₂O, 10 bis 15 ma.-%) und Siliziumdioxid (SiO₂, 6 bis 8 ma.-%), die sich bei der Verbrennung zu Calciumsilikaten, -sulfaten oder -oxiden sowie Alkalisalzen (u. a. KCl, K₂SO₄ sowie Alkali- und Erdalkali-Silikaten) verbinden. Neben Silizium (Si) sowie den Erdalkali- und Alkalimetallen (Ca, Mg, bzw. K) sind hier auch Chlor (Cl) sowie in geringen Anteilen Phosphor (P), Schwefel (S) und Aluminium (Al) in der Holzasche gebunden [14].

Tabelle 2: Aschemineralien in holzartiger Biomasseasche identifiziert mit XRD.

Rückständige Asche	Feinstaub
SiO ₂ , (K, Na)AlSi ₃ O ₈	
CaO, MgO, CaCO ₃	
K ₂ Ca(CO ₃) ₂ , K ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₃ , K ₂ SO ₄ , K ₃ Na(SO ₄) ₂	K ₂ SO ₄ , K ₃ Na(SO ₄) ₂ , KCl
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH, Ca ₃ (PO ₄) ₂	
CaSiO ₃ , Ca ₂ SiO ₄ , CaMg(SiO ₃) ₂	
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ , Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄ ,	
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ , Fe ₂ O ₃ , SiO ₂	
Amorphe Bestandteile (Silikat-Schlacke)	

Feinstaubpartikel können über den Fest-Partikel-Pfad, den Fest-Dampf-Partikel-Pfad oder über die Reaktionen von Aerosolbestandteilen entstehen.

- Beim Fest-Partikel-Pfad gelangen anorganische Bestandteile in den Abgasstrom und es werden feste Partikel mit Größen von etwa $1\ \mu\text{m}$ aus z. B. CaO , Al_2O_3 oder SiO_2 in der Abkühlphase durch Koagulation und Kondensation gebildet (vgl. Abbildung 3).
- Der Fest-Dampf-Partikel-Pfad verläuft über die Verdampfung der anorganischen Bestandteile und deren spätere Nukleation, Koagulation und Kondensation in der Abkühlphase zu Verbindungen wie u. a. KCl , K_2SO_4 und Nitrate mit Partikelgrößen von $0,1\ \mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 3).
- Bei den Reaktionsaerosolen reagieren die gasförmigen Komponenten miteinander (z. B. K^+ und Cl^- zu KCl), die im Folgenden ebenfalls das System als Partikel verlassen.

Die entstandenen Reaktionsprodukte können ggf. bei den vorliegenden Umgebungsbedingungen zu festen Partikeln resublimieren. Das Element K ist bei dieser Art der Feinstaubbildung das Schlüsselement und führt zu Aerosolbildung bei unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen; u. a. können Kaliumsalze (KCl , K_2SO_4 und K_2CO_3) mit niedrigen Schmelztemperaturen entstehen, die mit dem Gasstrom aus der Verbrennungsanlage mitgerissen werden und dann bei der folgenden Temperaturreduktion im Wärmeübertrager zu Partikeln resublimieren. Aus den Elementen K, Cl und S kann $\text{HCl}_{(g)}$ und $\text{SO}_{2(g)}$ sowie oberhalb von $1200\ \text{°C}$ $\text{KOH}_{(g)}$ gebildet werden. Unterhalb von $1070\ \text{°C}$ liegt K_2SO_4 als Feststoff in Form sehr kleiner Partikel vor. KCl erstarrt erst bei niedrigeren Temperaturen als K_2SO_4 . Dieses Verhältnis zwischen den beiden Verbindungen, das vom Verhältnis von Cl zu S im Brennstoff abhängt, ist auch deshalb von Bedeutung, weil bei der Umwandlung von KCl und SO_2 zu K_2SO_4 in der Feuerung HCl freigesetzt wird; letzteres tritt als toxische, gasförmige Emission auf. KCl (unterhalb von $760\ \text{°C}$ fest) und K_2SO_4 machen zusammen einen Anteil von 80 bis 90 % der gesamten anorganischen Aerosolfracht aus [15].

Abbildung 3 zeigt die unterschiedlichen Partikelbildungspfade für die verschiedenen asche- und feinstaubbildenden Elemente in den untersuchten Buchenhackschnitzeln.

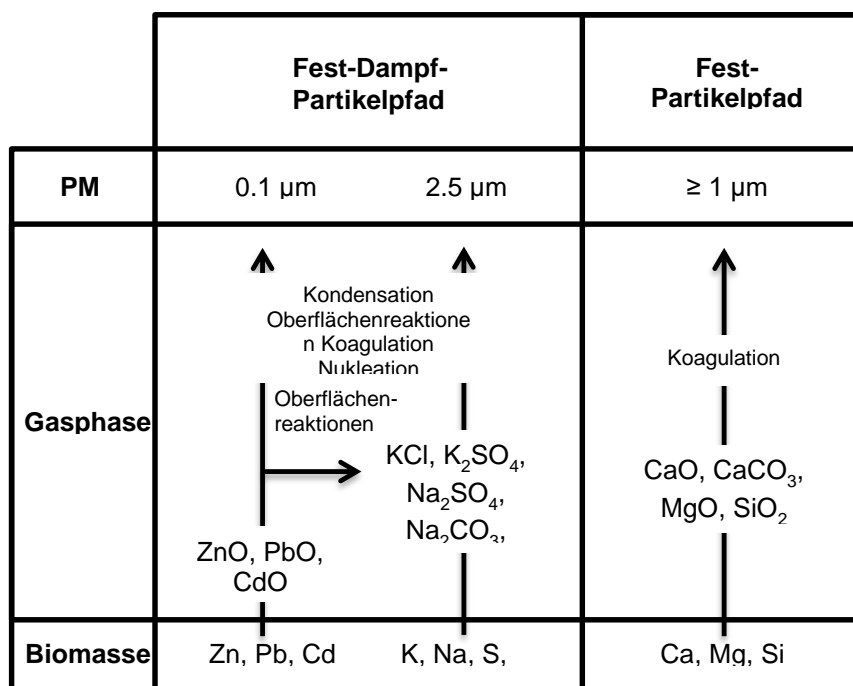


Abbildung 3: Partikelaustragspfade bei der anorganischen Feinstaubbildung.

Die Entstehung von Feinstaub bei der Verbrennung von Holz kann durch die Zugabe bestimmter Additive reduziert werden, indem die flüchtigen Stoffe, vor allem K-Verbindungen (KCl, K_2SO_4) als Hochtemperaturverbindungen in der Asche gebunden werden; darunter werden hier Verbindungen verstanden, die bei den in einer Holzfeuerung vorherrschenden Temperaturen nicht in die Gasphase übergehen (d. h. der Fest-Dampf-Partikel-Pfad wird unterdrückt).

Beeinflussung der Feinstaub-Bildungsmechanismen: Verschiedenste Studien konnten nachweisen, dass bei der Verbrennung von holzartiger Biomasse (Stammholz, Rinde, etc.) das Element K eine wichtige Rolle spielt und hauptsächlich für die Bildung von anorganischem Feinstaub verantwortlich ist [16–18]. Die organischen Feinstaubemissionen können bei einer vollständigen Verbrennung nahezu vernachlässigt werden und der anorganische Feinstaub stellt das Minimum an Emissionen dar [8]. Untersuchungen im Labor haben gezeigt, dass bestimmte chemische Elemente, die bei der Verbrennung biogener Festbrennstoffe zugegeben werden, unter den in einer Feuerung üblicherweise vorherrschenden Temperaturbedingungen die Bildung bestimmter Aerosole verhindern oder zumindest unterdrücken können; d. h. der Fest-Dampf-Partikel-Austragspfad wird blockiert, da bestimmte Brennstoffbestandteile, die bei Verbrennungsbedingungen üblicherweise in die Gasphase übergehen, in höhersiedende Verbindungen überführt werden. Damit wird potenziell auch der Ausstoß an Feinstaub vermindert. Weiterhin zeigen Ascheanalysen, dass vor allem das Element K durch diese Zuschlagstoffe in sehr stabilen Verbindungen in der Asche eingebunden wird; d. h. es kann so bei den in der Verbrennung vorherrschenden Temperaturen nicht in die Gasphase übergehen [19]. Neben K gelten aber auch Na, Zn, Cl, und P als Aerosolbildner [8,20,21], welche durch Einsatz anderer Zuschlagstoffe ebenfalls vermehrt in der Asche gebunden werden könnten.

Derartige Untersuchungen zur Additivierung von Biomasse liegen bisher hauptsächlich für Pellets vor. Hier können solche Additive einfach und unproblematisch bei der Konditionierung des zu pelletierenden Materials vor der eigentlichen Pressung zugemischt werden; sie liegen dann auch weitgehend homogen verteilt im Biobrennstoff vor. Der Einsatz von Additiven bei der Verbrennung von Pellets wurde hierbei erfolgreich getestet und weitreichend untersucht [14,22–28]. Über die Verwendung von Additiven zur anorganischen Feinstaubreduktion bei Hackschnitzelfeuerungen liefert die Literatur bisher nur wenige Erkenntnisse. Dabei ist besonders das temperaturabhängige Verhalten von Alkali-Verbindungen in Holzaschen unbekannt.

Die Reaktionswege der anorganischen Elemente in der festen Biomasse können durch Additive über eine chemische Reaktion und/oder eine physikalische Adsorption der problematischen Spezies beeinflusst werden. Ein idealer Zusatzstoff sollte daher folgende Eigenschaften aufweisen:

- hohe Reaktivität und hohe Ladungskapazität, um die problematische Spezies (K, Na, Cl, S) irreversibel zu binden,
- hohe Temperaturstabilität (d. h. relativ hoher Schmelzpunkt),
- keine Beeinflussung der thermochemischen Umwandlung der Hauptelemente (C, H, O),
- geringe Additivmengen an einfach verfügbarem Stoffen, um den Aschegehalt niedrig zu halten,
- nicht-toxische Eigenschaften, einfache Handhabbarkeit und hohe Lagerstabilität und
- keine Bildung von neuen problematisch und/oder toxischen Spezies.

Beispielsweise können die Feststoffbildungen der flüchtigen K- oder Na-Verbindungen durch die Bindung der Elemente mit Al, Si und P in hochtemperaturstabile Verbindungen verhindert werden. Die Bezeichnung einer Additivgruppe basiert dabei auf der jeweiligen reaktiven Komponente. Bei den Calcium-basierten Additiven wird häufig Ca in Form von Calciumoxid, -hydroxid oder als Dolomite eingesetzt. Das Element Ca ist in verschiedenen Industrien bereits als Additiv bekannt und wird dort vorrangig als CO_2 - und HCl-Binder unter

Bildung von Kalk (CaCO_3) bzw. Calciumchlorid (CaCl_2) verwendet [29,30]. Bisher haben aber insbesondere die Aluminiumsilikat-basierten Additive wie Kaolin, sehr vielversprechende Ergebnisse bei der Brennstoffoptimierung gezeigt. Sie reagieren mit den problematischen K-Spezies und bilden verschiedene hochtemperaturstabile Kalium-Aluminium-Silikate wie Kalsilit KAlSiO_4 oder Leuzit KAlSi_2O_6 [31,32]. Des Weiteren werden Phosphor-basierte Additive ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) und weitere Additive (z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2) ebenfalls in der Forschung untersucht [33,34].

Im Allgemeinen wird in der Literatur zwischen verschiedenen Wirkmechanismen der Additive zur Abschwächung der Feinstaubemissionen unterschieden [35]:

1. Chemische Reaktionen oder Chemisorption, hervorgerufen durch die Umwandlung der problematischen Spezies (z. B. K-Verbindungen) durch das Additiv in höher schmelzende Verbindungen, die in der Aschefraktion verbleiben.
2. Physikalische Adsorption oder Physisorption durch poröse Additive, die aufgrund ihrer großen Oberfläche kondensierbare Dämpfe bzw. feine Partikel einbinden.
3. Verdünnung oder Erhöhung der Ascheschmelztemperatur durch inerte Additive, sodass ein Schmelzen der Asche und eine Verflüchtigung der problematischen Spezies verhindert wird.

Additive können auf unterschiedliche Weise dem betrachteten System zugeführt werden. Sie können dabei bspw. dem Ausgangsbrennstoff beigemischt (z. B. den Spänen während des Pelletierprozesses), mit dem Brennstoff vermischt (z. B. während des Transportes auf dem Förderband) oder direkt in die Verbrennung gegeben werden (z. B. über ein Sprühsystem) [33].

Entstehung/Beeinflussung der Bildung von NO_x -Emissionen: Positive Effekte der Additive auf die NO_x -Emissionen könnten im Rahmen des Projektes nicht identifiziert werden. Weitere Untersuchungen würden sich ggf. für ein Folgeprojekt anbieten, wenn Verbrennungsversuche unter realen Bedingungen an einer Holzhackschnitzelfeuerung durchgeführt werden. Zudem war nicht die technische Möglichkeit gegeben, NO_x -Emissionen während der Veraschung in den Laboröfen zu messen.

Ziel des Projektes ist es die Feinstaubemissionen bei Hackschnitzelfeuerungen zu reduzieren. Dazu werden in einem ersten Teil Additive anhand geeigneter Literatur ausgewählt und im Labormaßstab untersucht. Es wird eine Elementaranalyse der zu untersuchenden Buchenhackschnitzel durchgeführt und die Ergebnisse mit dem Programm *FactSage* [36] ausgewertet. Das Programm kann die Reaktionspfade aufgrund der Bildungsenthalpien der einzelnen Verbindungen in der Schmelze berechnen. Dadurch können die auftretenden Reaktionen, die bei dem Fest-Dampf-Partikel-Pfad ablaufen, bestimmt werden. Anhand einer gezielten Additivierung lassen sich diese unterdrücken bzw. beeinflussen, sodass u. a. die Bildung von Feinstaub reduziert wird. Im zweiten Teil des Projektes werden die ausgewählten Additive auf Hackschnitzel angewendet und ihre Beeinflussung auf die Bildungsreaktionen, die bei der Verbrennung ablaufen, untersucht und ausgewertet. Am Ende soll eine Empfehlung geeigneter Additive für die Verbrennung von Hackschnitzeln abgegeben werden, die zum einen eine vielversprechende Einbindung des feinstaubbildenden Elementes K aufzeigen, zum anderen positive ökonomische und ökologische Eigenschaften aufweisen.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen dieses Vorhabens erfolgte keine Zusammenarbeit mit anderen bzw. dritten Stellen.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

Arbeitspaket 1: Identifizierung der Bildungsreaktionen

Arbeitspaket 1 beinhaltet eine grundlegende Analyse des biogenen Ausgangsmaterials des Vorhabens sowie eine temperaturabhängige Modellierung der Asche- bzw. Feinstaubbildungsreaktionen. Die Bearbeitung untergliedert sich dabei in die nachfolgenden Teilanalysen.

Arbeitspaket 1.1: Phasenanalyse der anorganischen Spezies in Holz

Zur Identifikation der chemischen Bindungsformen der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente in den untersuchten Buchenhackschnitzeln wurde ein labortechnischer Aufbau zur Durchführung einer fraktionierten chemischen Analyse (CFA) in zweifacher Ausführung nach [37] realisiert. Dabei konnten Rückschlüsse auf die Löslichkeit der Elemente Calcium (Ca), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Natrium (Na) und Aluminium (Al) in verschiedenen Extraktionsmitteln gezogen werden. Rückwirkend lassen sich so Aussagen zu den vorliegenden Bindungsformen der Elemente ableiten.

Die anfängliche Probemenge betrug 6 g gemahlene Buchenhackschnitzel, wovon 1 g eine Rückstellprobe der Ausgangsbiomasse darstellt. Die verbliebenen 5 g wurden zuerst in Reinstwasser (H₂O) gelöst, wobei der Extraktionsvorgang unter kontinuierlicher Rührbewegung für 24 h in einem Laborkolben stattfand. Die entstehende Suspension wurde anschließend einer Filtration unterzogen. Es ergab sich eine Extraktionslösung 1. Der anfallende Filtrerrückstand wurde für weitere 24 h in einem Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Für die spätere Analyse wurden hier 0,5 g des trockenen Rückstandes als Rückstellprobe 1 entnommen. Der restliche wasserfreie Filtrerrückstand wurde erneut in einen Kolben überführt und im nächsten Schritt für 24 h mit einer Ammoniumacetat-Lösung (NH₄Ac; 1 mol/l) unter Rühren versetzt. Im Anschluss wurde der Überstand in einen Sammelbehälter abgekippt und der Rückstand erneut für 24 h in Ammoniumacetat gelöst. Nach abermaliger Filtration (Extraktionslösung 2) und erneuter Trocknung des Rückstandes (Entnahme von 0,5 g als Rückstellprobe 2), erfolgte die finale Lösung des festen Retentats durch Salzsäure (HCl; 1 mol/l) bei 80 °C für 24 h. Ein Entfernen des Überstandes und eine erneute Lösung in HCl fand hier ebenfalls statt. Das Ergebnis der anschließenden Filtration war die Extraktionslösung 3 mit dem gesamten verbliebenen Rückstand auf dem Filter (Rückstellprobe 3). Eine grafische Darstellung des Prozessablaufes mit einer Übersicht über die entnommenen Rückstellproben und Extraktionslösungen ist dem Anhang zu entnehmen (vgl. Abbildung 28 im *Anhang*).

Die drei erhaltenen Extraktionslösungen und die zugehörigen Rückstellproben wurden im Anschluss mittels der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) auf ihren Elementargehalt an Ca, K, Mg, Mn, Fe, Na und Al analysiert. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der AAS-Analyse grafisch aufgetragen. Dabei zeigt Abbildung 4 die Konzentrationen der Elemente in der Ausgangsbiomasse (Ausg.BM) und in den Rückstellproben (RSP). Bei den Werten handelt es sich um die Mittelwerte der Doppelbestimmung.

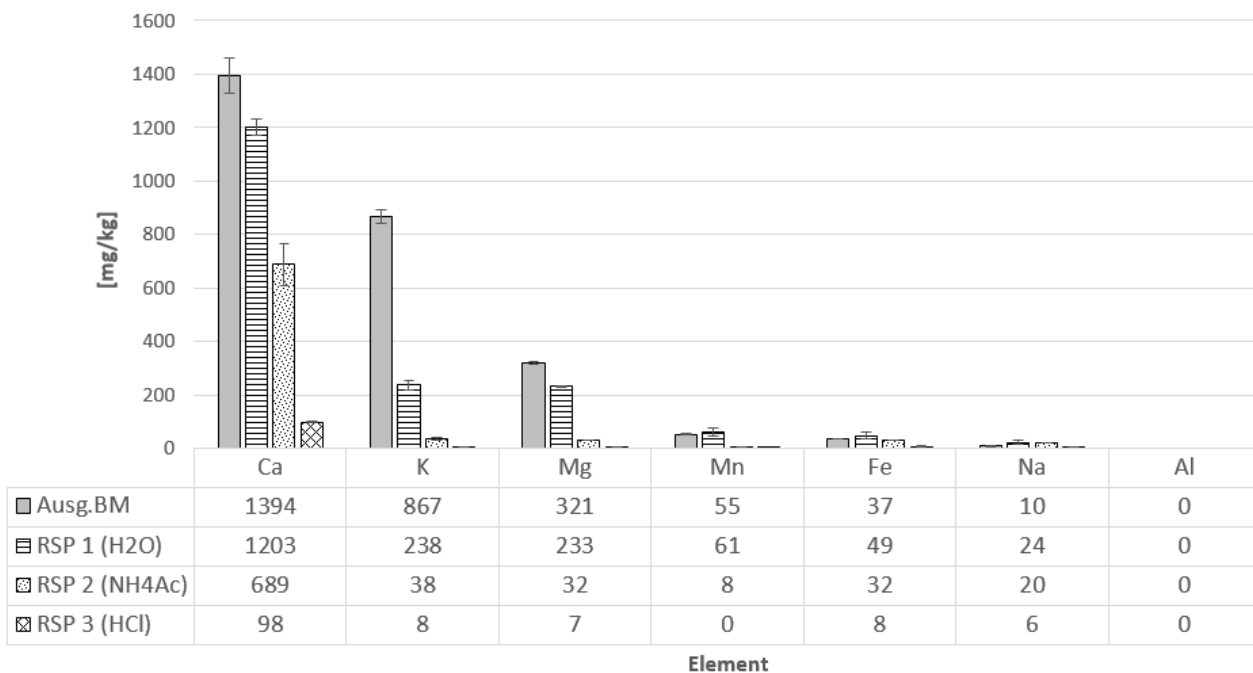


Abbildung 4: Element-Konzentrationen der Rückstellproben (RSP) und der Ausgangsbiomasse (Ausg.BM).

Abbildung 5 zeigt entsprechend die Ergebnisse der AAS für die untersuchten Extraktionslösungen (EXL).

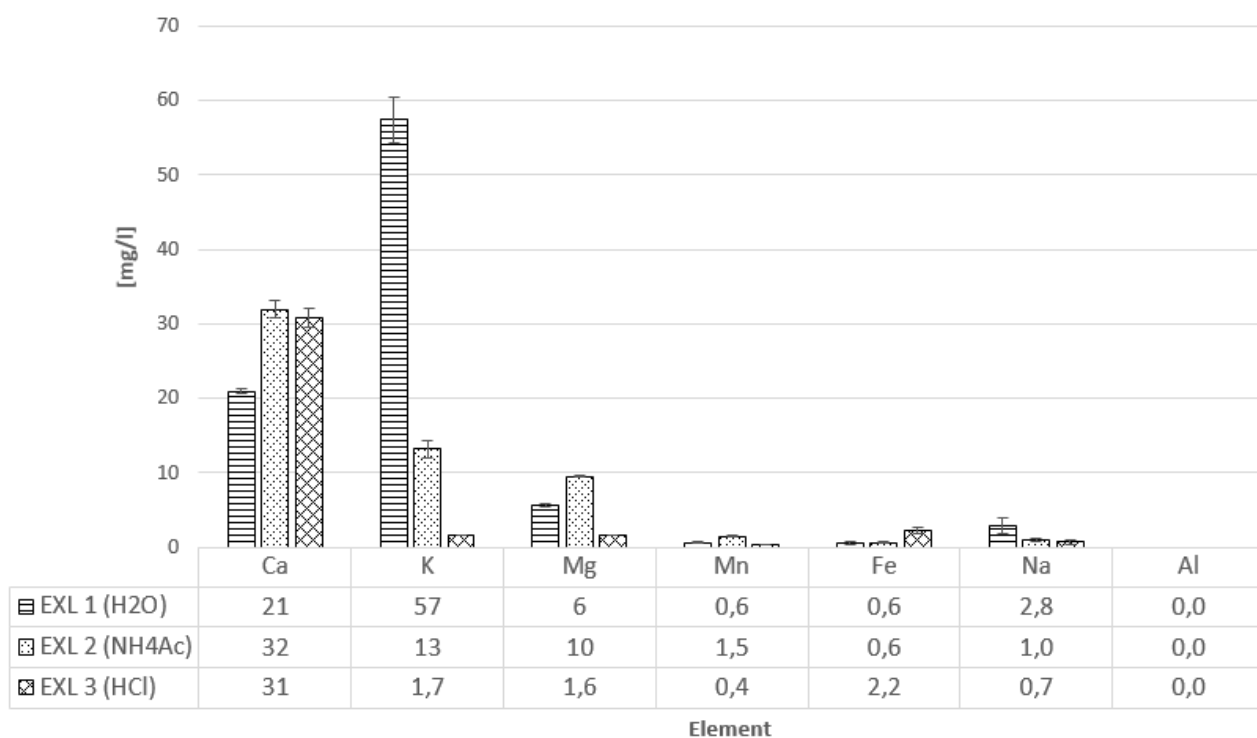


Abbildung 5: Element-Konzentrationen der Extraktionslösungen (EXL).

Die Untersuchungen der CFA haben gezeigt, dass es deutliche Unterschiede bzgl. des Vorhandenseins der betrachteten asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Ca, K, Mg, Mn, Fe, Na und Al in den drei Extraktionslösungen gibt. Während das Auftreten eines Elementes in der ersten Extraktionslösung dafür spricht, dass dieses Element in der untersuchten Biomasse (Buchenhackschnitzel) zum Teil als leicht lösliche Verbindung vorliegt (z. B. in Form von Salzen), indiziert die Detektion eines Elementes in der zweiten Extraktionslösung bspw. das Vorhandensein von Einbindungen des entsprechenden Elementes in einer organischen Brennstoffmatrix. Lassen sich die Elemente in der dritten Extraktionsphase finden, so deutet dies auf das Vorliegen schwerlöslicher Verbindungen hin.

Ca: Es zeigt sich, dass Ca mit ca. 1400 mg/kg in der Ausgangsbiomasse den größten Anteil ausmacht und sich in allen drei Extraktionslösungen finden lässt. Dies geht mit den abfallenden Konzentrationen in den Rückstellproben konform, da Ca stetig aus der Probe gewaschen wird. Daraus lässt sich schließen, dass dieses Element in unterschiedlichen Verbindungen vorliegt, wodurch sich variierende Löslichkeiten ergeben. Der in der wässrigen Phase gefundene Anteil an Ca liegt also z. B. als lösliches Salz in der Biomasse vor, unter anderem können sie beispielsweise in der Form von Carbonaten ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Sulfaten (CaSO_4) und Chloriden (CaCl) vorhanden sein. Da Ca ebenfalls in der Pufferlösung nachgewiesen wurden, könnte Ca auch organisch gebunden in der Biomasse vorliegen, beispielsweise in der Form von Oxalaten (z. B. CaC_2O_4) [37].

K: Mit 866 mg/kg ist K bei den untersuchten unbehandelten Hackschnitzelproben das zweithäufigste Element. Es ist zu erkennen, dass die K-Verbindungen bereits stark durch die wässrige Extraktionslösung herausgewaschen werden (EXL 1: 57 mg/l). Entsprechend verbleibt ein deutlich geringerer K-Gehalt in der Rückstellprobe 1 (RSP 1: 238 mg/kg). In der zweiten Extraktionsstufe wird K ebenfalls gelöst, sodass RSP 2 und 3 keine signifikanten K-Anteile aufweisen. Hieraus lässt sich schließen, dass K zum größten Teil als leicht lösliche Verbindungen (z. B. Salze) vorliegt. Dies ist im Einklang mit der Literatur, die die Einbindung von K in der Biomasse hauptsächlich in wasserlöslichen Verbindungen wie Hydrogenphosphaten (K_2HPO_4 , KH_2PO_4), Chloriden (KCl) und Sulfaten (K_2SO_4) beschreibt, aber auch das Vorkommen als Oxalate in einer organischen Brennstoffmatrix [37]. Schwerlösliche Verbindungen liegen laut der CFA nur zu einem sehr geringen Anteil vor.

Mg: Mg weist eine Konzentration von 321 mg/kg in der Ausgangsbiomasse auf. Eine Reduktion auf 233 mg/kg (RSP 1) durch die wässrige Lösung ist zu erkennen. Hierbei könnte das Mg als wasserlösliches Salz in Form von Magnesiumcarbonat (MgCO_3) oder -sulfat (MgSO_4) vorliegen [37]. Allerdings scheinen die Mg-Verbindungen primär in einer organischen Brennstoffmatrix gebunden zu sein, da eine starke Auswaschung durch den NH_4Ac -Puffer stattfindet (RSP 2: 32 mg/kg). Hierbei kann es als organisch assoziiertes Metallion (Mg^{2+}) vorkommen [37]. Schwerlösliche Verbindungen sind nur noch zu einem geringen Teil vorzufinden.

Mn, Fe, Na, Al: Sowohl Mn, Fe und Na sind in den Holzhackschnitzeln nur in geringen Konzentrationen unter 60 mg/kg enthalten. Bei allen Werten lässt sich feststellen, dass in der Ausgangsbiomasse eine geringere Konzentration gemessen wurde, als in der RSP 1 nach der Lösung in Wasser. Dies ist auf Messungenauigkeiten und die Empfindlichkeit der AAS-Messung bei derartig geringen Konzentrationen zurückzuführen. Aus den Ergebnissen lässt sich dennoch schließen, dass Mn besonders in einer organischen Brennstoffmatrix vorliegt, da zum einen die EXL 2 mit 1,5 mg/l den größten Wert aufweist, zum anderen ein starker Abfall der Mn-Konzentrationen von der RSP 1 (61 mg/kg) auf die RSP 2 (8 mg/kg) vorliegt. Mit 2,2 mg/l in der EXL 3 und eine Reduktion der Konzentration von 32 mg/kg (RSP 2) auf 8 mg/kg (RSP 3), liegt das aschebildende Element Fe primär als schwerlösliche Verbindung vor. Spuren von Al ließen sich weder in einer der drei Extraktionslösungen noch in den Rückstellproben nachweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Al nur zu einem sehr geringen Anteil in Buchenhackschnitzeln vorhanden ist, sodass sie über die AAS nicht detektiert wurden. Dies ist konform mit den niedrigeren Al-Wert aus der Elementaranalyse in Tabelle 3.

Zwischenfazit: Anhand der chemische fraktionierte Analyse (CFA) ließen sich Rückschlüsse auf die möglichen Bindungsformen der untersuchten Elemente in den Holzhackschnitzeln ziehen. So zeigte sich, dass Ca teilweise als Salz ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , CaCl), aber besonders in einer organischen Brennstoffmatrix (bspw. als Oxalat CaC_2O_4) und als schwerlösliche Verbindung eingebunden sein müsste. Das asche- bzw. feinstaubbildende Element K hingegen liegt tendenziell primär als leicht lösliche Verbindung in Form von Salzen (K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , KCl , K_2SO_4) vor und Mg bevorzugt als organisch assoziiertes Metallion (Mg^{2+}).

Arbeitspaket 1.2: Elementaranalyse der Hackschnitzel

Mittels einer Elementaranalyse sollten die untersuchten Buchenhackschnitzel näher charakterisiert werden. Nachfolgend sind die Konzentrationen der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente K, Na, Ca, Mg, Mn, Al, Fe und Zn sowie Stickstoff (N), Phosphor (P), Schwefel (S), Chlorid (Cl⁻), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Chrom (Cr), Titan (Ti), Arsen (As), Blei (Pb) und Cadmium (Cd) auf trockener Bezugsbasis dargestellt. Diese stehen in der nachfolgenden Tabelle 3 in Bezug zu typischen Wertebereichen von Laubbaumhölzern laut DIN EN ISO 17225-1 [38]. Es ist zu beachten, dass es sich dabei um Waldrestholz handelt und sowohl gelagertes Laubbaumholz, als auch frisches/grünes Holz in die Analyse mit einfließen.

Tabelle 3: Konzentrationen der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente in Buchenhackschnitzeln im Vergleich zu einem typischen Wertebereich für naturbelassenes holzartiges Material, Laubbaumholz, Waldrestholz; (Angaben bezogen auf die Trockenmasse der Hackschnitzel, n. spez. nicht spezifiziert).

Element	Einheit	Studie	Typischer Wertebereich
		Buchenhackschnitzel	DIN EN ISO 17225-1 [38]
K	mg/kg _{trocken}	1300	1000 bis 4000
Ca	mg/kg _{trocken}	1200	3000 bis 5000
Mg	mg/kg _{trocken}	330	100 bis 400
P	mg/kg _{trocken}	< 300	30 bis 1000
S	mg/kg _{trocken}	< 300	10 bis 80
Na	mg/kg _{trocken}	< 200	20 bis 200
Fe	mg/kg _{trocken}	100	10 bis 1500
Mn	mg/kg _{trocken}	60	10 bis 800
Al	mg/kg _{trocken}	20	1 bis 3000
Cl	mg/kg _{trocken}	14	< 10 bis 20
Zn	mg/kg _{trocken}	2,0	2 bis 100
Cu	mg/kg _{trocken}	1,9	1 bis 100
Ni	mg/kg _{trocken}	1,1	1 bis 80
Cr	mg/kg _{trocken}	1,0	1 bis 40
Ti	mg/kg _{trocken}	0,3	1 bis 40
As	mg/kg _{trocken}	< 3	0 bis 2
Pb	mg/kg _{trocken}	< 0,2	0,5 bis 5
Cd	mg/kg _{trocken}	< 0,2	0 bis 3

Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen eine hohe Konzentration von K in den Buchenhackschnitzeln auf. Diese liegt zwar im unteren Bereich der typischen Werte für Laubbäume, allerdings stellt K insgesamt den höchsten Anteil der untersuchten Elemente dar. Während der Verbrennung von Biomasse bilden sich leichtflüchtige K-Verbindungen, welche in der Gasphase weiteren Reaktionen unterliegen und mit abnehmender Temperatur im Rauchgas als Feinstaubpartikel ausfallen können (vgl. Abbildung 3). Eine hohe Konzentration an K-Spezies in der Biomasse stellt daher einen Indikator für das Feinstaubemissionspotential des Brennstoffes dar. In ähnlicher Weise verhält es sich mit den Elementen Na, S und Cl, die hier im Vergleich zu den typischen Werten für Laubbäume erhöhte Konzentrationen aufweisen. Die Elemente Ca, Mg, Mn, Fe und Al bilden als nichtflüchtige Spezies im Wesentlichen die zurückbleibende Asche bei der Verbrennung von Biomasse. Aufgrund der vergleichsweise hohen Konzentration von 1200 mg/kg kommt Ca in dieser Hinsicht die größte Bedeutung zu. Durch hohe Gaseschwindigkeiten in der Verbrennungsanlage können kleinste Feststoffpartikel dieser Elemente mitgerissen werden (vgl. Abbildung 3). Je nach Partikelgröße lassen sich

diese ausgetragenen Feststoffe entweder der groben Flugasche ($> 10 \mu\text{m}$) oder den Feinstaubemissionen ($< 10 \mu\text{m}$) zuordnen. Schwermetalle, wie etwa Zn, Pb oder Cd, zeigen während der Verbrennung ebenfalls ein flüchtiges Verhalten; d. h. sie gehen verhältnismäßig leicht in elementarer Form in die Gasphase über. Durch Übersättigung in der Gasphase, bedingt durch eine hohe Konzentration oder durch eine Reduktion der Temperatur, tritt ein Phasenwechsel auf, infolgedessen sich feine Partikel bilden bzw. bereits vorhandene Partikel anwachsen können. Mit diesem Verhalten tragen die angesprochenen Elemente ebenfalls zur Erhöhung der Feinstaubemissionen bei. Als Spurenelemente ist ihre Konzentration in der Biomasse verglichen mit den Feinstaubbildnern K, Na, Cl und S jedoch deutlich geringer und liegt auch verhältnismäßig im unteren Bereich der typischen Wertegrenzen für Laubbäume.

Weitere Verbrennungskenngrößen der Hackschnitzel:

Neben der Elementaranalyse wurden darüber hinaus weitere Parameter bzw. brennstofftechnische Eigenschaften der verwendeten Buchenhackschnitzel bestimmt und analysiert.

Wassergehalt: In Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 18134-3 [39] wurde der Wassergehalt des Brennstoffs mittels Ofentrocknung bestimmt. Dieser hat unter anderem Auswirkungen auf den Heizwert, die Lagerfähigkeit (Verluste durch biologischen Abbau, Selbstentzündung), das Brennstoffgewicht und die Verbrennungstemperatur [40]. Dazu wurde eine definierte Probenmenge der zu analysierenden Buchenhackschnitzel in einem Tiegel eingewogen, dessen Gewicht ebenfalls bestimmt wurde. Die im Tiegel befindliche Probe wurde anschließend für eine Dauer von 24 h in einen temperaturgeregelten Trockenofen ($105 \text{ }^\circ\text{C}$) überführt. Nach Entnahme der Probe aus dem Trockenofen und Abkühlung auf Raumtemperatur innerhalb eines Exsikkators wurde abermals das Gewicht der Probe bestimmt. Durch Differenzbildung zwischen der Masse der analysenfeuchten Probe vor und der trockenen Probe nach der Ofentrocknung ergab sich, unter Berücksichtigung einer Dreifachbestimmung, ein mittlerer Wassergehalt von $13,8 \text{ ma.-%}_{\text{feucht}}$ für die Buchenhackschnitzel.

Aschegehalt: Des Weiteren wurde der Aschegehalt der trockenen Biomasse nach Norm DIN EN ISO 18122 [41] ermittelt. Durch diesen lassen sich Aussagen über die Partikelemissionen (Staub), die Rückstandsbildung und –verwertung und den Heizwert treffen [40]. Dazu wurde eine Probenmenge der trockenen Buchenhackschnitzel von ca. 1 g eingewogen. Im Anschluss wurde die zu analysierende Probe in einem Muffelofen und unter Anwendung eines fest definierten Temperaturprofils verascht (siehe Abbildung 6). In einer ersten Stufe wurde die Probe dabei, ausgehend von Raumtemperatur, innerhalb von 45 min gleichmäßig auf eine Temperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die zweite Stufe bestand dann aus dem Halten der Temperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von 60 min. Nachfolgend wurde die Probe in einer dritten Stufe abermals mittels einer konstanten Heizrate ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) erhitzt – innerhalb von 30 min auf eine Zieltemperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Zieltemperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde dann in einer abschließenden vierten Stufe über einen Zeitraum von 180 min gehalten. Nach Beendigung der Veraschung und Abkühlen der Probe im Exsikkator konnte durch Auswertung des auftretenden Masseverlustes bei der beschriebenen thermischen Behandlung mittels Dreifachbestimmung ein mittlerer Aschegehalt von $0,9 \text{ ma.-%}_{\text{trocken}}$ für die Buchenhackschnitzel ermittelt werden.

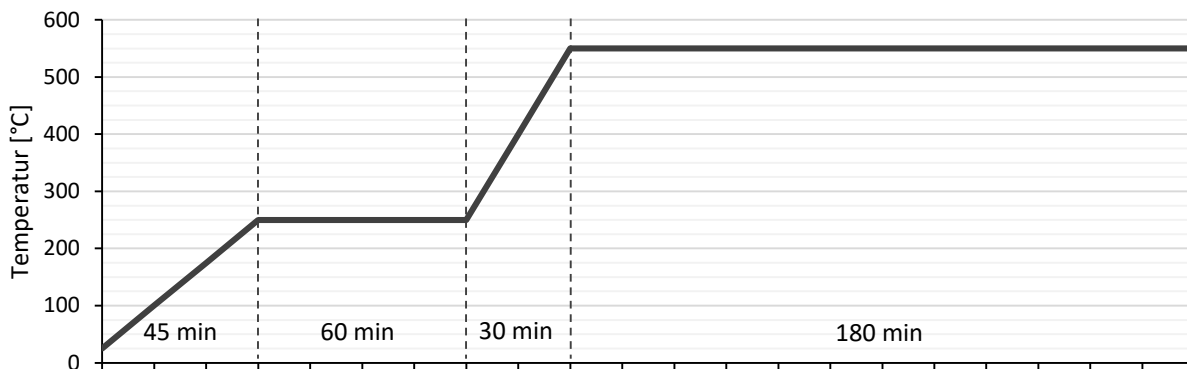


Abbildung 6: Temperaturprofil für die Veraschung biogener Festbrennstoffe in Anlehnung an DIN EN ISO 18122.

Brenn- und Heizwert

Brenn- und Heizwert: Ferner wurden der Brenn- und der Heizwert der Buchenhackschnitzel unter Berücksichtigung der Norm DIN EN ISO 18125 [42] bestimmt. Dazu wurde eine Einwaage von ca. 1 g der trockenen, zu analysierenden Probe unter Sauerstoffatmosphäre und hohem Druck in einem Bombenkalorimeter verbrannt. Anhand einer Doppelbestimmung wurde ein mittlerer Brennwert von 19,54 kJ/g für die Buchenhackschnitzel ermittelt. Unter Zuhilfenahme der Gesamtgehalte an Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) sowie Stickstoff in der trockenen Biomasse (vgl. Tabelle 4), lässt sich näherungsweise der Heizwert des untersuchten Brennstoffs bestimmen. Für die trockenen Buchenhackschnitzel wurde ein Heizwert von 17,95 kJ/g errechnet.

Tabelle 4: Gesamtgehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Aschegehalt der trockenen Buchenhackschnitzel (externe Analyseergebnisse) und des Wassergehaltes mit dem Vergleich des Heiz- und Brennwertes mit der Literatur.

	Einheit	Studie Buchenholz	Typischer Wertebereich DIN EN ISO 17225-1 [38]
C	[ma.-%trocken]	45,4	50 bis 51
H	[ma.-%trocken]	7,3	5,8 bis 6,1
O	[ma.-%trocken]	46,3*	40 bis 43
N	[ma.-%trocken]	0,1	0,3 bis 0,8
Asche	[ma.-%trocken]	0,9	2 bis 10
Heizwert	[kJ/g]	17,95	18,3 bis 18,5
Brennwert	[kJ/g]	19,54	19,5 bis 20,0
Wassergehalt	[ma.-%]	13,8	≤ 25 [43]

* Bestimmung durch Differenzbildung

Tabelle 4 zeigt eine Einordnung ausgewählter, analytisch bestimmter Parameter – Wassergehalt, Elementargehalt, Aschegehalt sowie Heiz- und Brennwert – der Buchenhackschnitzel in entsprechende Literaturdaten. Die untersuchte Biomasse weist hinsichtlich der Hauptelemente C, H und O eine geringfügig veränderte Zusammensetzung gegenüber den Angaben in der Literatur auf. Während für C ein geringerer Gehalt ermittelt wurde, übersteigen die Gehalte an H und O die in der Literatur berichteten Werte um wenige Prozentpunkte. Unter Berücksichtigung einer gewissen Toleranz stehen die ermittelten Werte jedoch im Einklang mit den Angaben in der Literatur. Mit einem ermittelten Aschegehalt von 0,9 ma.-% liegen die untersuchten

Buchenhackschnitzel unter dem Bereich der berichteten Werte und weisen dadurch feuerungstechnisch wünschenswerte Eigenschaften auf. Sowohl der bestimmte Brennwert als auch der errechnete Heizwert erweisen sich im Kontext der herangezogenen Literatur als plausibel. Der Wassergehalt liegt mit 13,8 ma.-% unter dem Literaturwerte von 15,0 ma.-%, die für trockene Buchenhackschnitzel angegeben sind [40]. Laut DIN EN ISO 17225-4 [43] zählen Hackschnitzel mit einem Wassergehalt von unter 25 ma.-% zu der höchsten Qualitätsstufe A1 [43]. Wenn Werte über 30 ma.-% erreicht werden, dann sind diese nur als beschränkt lagerfähig einzustufen [40].

Brennstoffindizes: Im Folgenden sollen kurz die Auffälligkeiten näher beleuchtet werden, die sich aus dem Vergleich der Buchenhackschnitzel mit den Daten aus der Literatur ergeben haben. Ein niedriger Stickstoffgehalt von $< 0,4 \text{ ma.-%}_{\text{trocken}}$ deutet allgemein auf das Vorliegen eines stickstoffarmen Brennstoffes hin; d. h. bei der Verbrennung derartiger Brennstoffe ist von verhältnismäßig geringen Stickstoffoxid- bzw. NO_x -Emissionen auszugehen. Ein weiteres Maß für die Abschätzung von gasförmigen Emissionen während der Verbrennung von Biomasse resultiert aus den Gehalten an Alkalimetallen (K und Na) sowie den Gehalten an S und Cl. Es lässt sich ein molares Verhältnis zwischen den Alkalimetallen sowie S und Cl bestimmen, welches als Indikator für Chlorwasserstoff- bzw. HCl- und Schwefeldioxid- bzw. SO_x -Emissionen herangezogen werden kann. Während ein Verhältnis von $> 1,0$ allgemein mit nur geringen HCl- und SO_x -Emissionen assoziiert wird, wird im Falle von Festbettfeuerungen häufig schon ein Wert von $> 0,4-0,5$ als ausreichend interpretiert. Letztlich dient der beschriebene Index als Maß für das Einbindungspotenzial von Cl und S durch die Alkalimetalle in die Asche. Für die untersuchten Buchenhackschnitzel liegt das Verhältnis, nicht zuletzt auch durch den geringen Gehalt an Cl, bei einem Wert von 0,82, d. h. es ist tendenziell mit nur geringen SO_x - und insbesondere HCl-Emissionen zu rechnen. Das Risiko für das Auftreten von Hochtemperaturkorrosion ist aufgrund des geringen Cl-Gehaltes ebenfalls als sehr gering anzusehen. Neben den zu erwartenden gasförmigen Emissionen lässt sich auch die Feinstaub- bzw. Aerosolbildung mittels eines Indikators abschätzen, welcher auf dem Gehalt der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente K, Na, Pb und Zn in der Biomasse basiert. Durch Summation der genannten Elementgehalte ergibt sich ein Wert, der qualitativ die Aerosolbildung während der Verbrennung des betrachteten Brennstoffs beschreibt. Mit einem Wert zwischen $1-10 \text{ g/kg}_{\text{trocken}}$ kann für die Buchenhackschnitzel von einer näherungsweise mittleren Aerosolbildung ausgegangen werden. Prinzipiell deutet, wie im vorliegenden Fall der untersuchten Buchenhackschnitzel, ein geringer Ca-Gehalt auf eine mögliche Problematik hinsichtlich der Ascheerweichung hin. Während die Elemente Ca und Mg allgemein die Ascheschmelztemperatur erhöhen, kann ein verminderter Gehalt dieser Elemente bereits bei deutlich geringeren Temperaturen zu einer Erweichung der Asche führen [40].

Mittels der durchgeführten Elementaranalyse sowie der zusätzlichen standardisierten Analysemethoden konnte eine umfangreiche Charakterisierung der eingesetzten Biomasse (Buchenhackschnitzel) realisiert werden. Die ermittelten Ergebnisse dienen dabei nicht nur als Ausgangspunkt für die nachfolgenden Arbeitsschritte, sondern vielmehr auch zur Einordnung bzw. Plausibilisierung vor dem Hintergrund des aktuellen Wissensstandes. Des Weiteren konnten erste qualitative Aussagen zum Verhalten des Brennstoffs während der Verbrennung abgeleitet werden, sowohl hinsichtlich des potenziellen Emissionsverhaltens als auch bezüglich eventueller Ascheproblematiken.

Zwischenfazit: Die Elementaranalyse der Holzhackschnitzel konnte aufzeigen, dass K und Ca mit $1300 \text{ mg/kg}_{\text{trocken}}$ und $1200 \text{ mg/kg}_{\text{trocken}}$ respektive die höchsten Konzentrationen in den Holzhackschnitzeln aufweisen. Damit liegen diese Werte zwar im unteren typischen Wertebereiches von Laubbäumen, nichtsdestotrotz zeigt der Hauptfeinstaubbildner K die höchste Konzentration. Das asche- bzw.

feinstaubbildende Element K liegt dabei laut den Ergebnissen der CFA primär in Form von leichtlöslichen Salzen (bspw. in Form von K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , KCl und K_2SO_4) vor. Die brennstofftechnischen Eigenschaften wie der Brennwert (19,54 kJ/g) und der Wassergehalt (13,8 ma.-%) liegen in einem typischen Bereich von Holzhackschnitzel. Der geringe Aschegehalt mit 0,9 ma.-% weist auf sehr günstige Brennstoffeigenschaften mit einem niedrigen ggf. Rindenanteil hin.

Arbeitspaket 1.3: Temperaturabhängige Modellierung der Feststoffbildungsreaktionen

Ausgehend von den Ergebnissen der vorangegangenen Arbeitsschritte - insbesondere der Elementaranalyse der untersuchten Holzhackschnitzel - wurde eine temperaturabhängige Modellierung der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente in der Biomasse mittels der thermodynamischen Berechnungssoftware FactSage 7.1 durchgeführt. Vorrangiges Ziel dieser Modellierung war es, das Verständnis über das temperaturabhängige Verhalten der betrachteten Elemente in einem Temperaturintervall von 550 °C bis 1400 °C zu festigen.

Vor diesem Hintergrund bietet die verwendete Software FactSage Zugriff auf unterschiedliche Datenbanken, welche sowohl veröffentlichte experimentelle Daten als auch optimierte Modellparameter für verschiedenste chemische Verbindungen beinhalten [36]. Für die Analysen im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Datenbanken verwendet:

Tabelle 5: Verwendete Datenbanken für die temperaturabhängige Modellierung der Feststoffbildungsreaktionen während der thermochemischen Konversion von Holzhackschnitzeln mittels der Software FactSage 7.1.

Datenbank	Informationen
FactPS (früher FACT53)	Diese Datenbank enthält Daten für insgesamt 4777 Verbindungen (Reinstoffe). Ein Großteil der enthaltenen Datensätze wurde hinsichtlich ihrer thermodynamischen Kompatibilität mit weiteren Datenbanken (z. B. FToxid, FTsalt, ...) evaluiert bzw. optimiert.
FToxid	Diese Oxid-Datenbank eignet sich speziell für Schlacken, Gläser, Mineralien, Keramiken, usw. Insgesamt sind hier Datensätze für 374 stöchiometrische Oxide und 87 Oxidlösungen hinterlegt.
FTsalt	Diese Datenbank enthält Datensätze für insgesamt 221 reine Salze und 79 Salzlösungen.

Durch die Verwendung der in Tabelle 5 genannten Datenbanken war es möglich die unterschiedlichen Bedingungs- bzw. Erscheinungsformen der betrachteten asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente der Holzhackschnitzel über den untersuchten Temperaturbereich (550 °C bis 1400 °C) möglichst realitätsnah abzubilden. In Abhängigkeit der Temperatur lässt sich auf diese Weise für jedes asche- bzw. feinstaubbildende Element eine Zuordnung zu der Feststoff-, Flüssig- bzw. Gasphase treffen.

Unter dem Gesichtspunkt der Feinstaubbildung sind insbesondere solche Elemente von Bedeutung, die - bereits bei moderaten Temperaturen (ca. 800 °C bis 1200 °C) - eine hohe Flüchtigkeit, d. h. folglich eine hohe Konzentration in der Gasphase, aufweisen (vgl. 2. *Stand der Technik*). Zu diesen leicht flüchtigen bzw. volatilen Spezies gehören etwa K- und Na-Verbindungen, KOH, K_2SO_4 , KCl, NaOH, Na_2SO_4 , oder NaCl, aber auch Schwermetalle bzw. Schwermetalloxide, wie bspw. Zn, Cd, oder CdO.

Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung bzgl. der Phasenverteilung für die Alkalimetalle K und Na. Ausgehend von einer Temperatur von 550 °C nimmt der K-Massenanteil (ca. 85 %) in der Feststoffphase kontinuierlich ab und erreicht für eine Temperatur von 750 °C ein Minimum (0 %). Während sich der K-Massenanteil in der Feststoffphase zwischen 550 °C und 750 °C immer weiter reduziert, steigt der K-Massenanteil in der Flüssigphase stetig an. Für eine Temperatur von 750 °C liegen schließlich alle

vorhandenen K-Verbindungen (ca. 100 % K-Massenanteil) in flüssiger Form vor. Zwischen 750 °C und 1350 °C kommt es anschließend zu einer fortschreitenden Reduktion des K-Massenanteils in der Flüssigphase, an dessen Ende nahezu keine K-Verbindungen mehr in flüssiger Form vorliegen. Begleitend zu dem rückläufigen Vorliegen von flüssigen K-Verbindungen kommt es zu einem kontinuierlichen Übergang von K-Verbindungen in die Gasphase zwischen 750 °C und 1350 °C. Ab einer Temperatur von 1350 °C liegen etwa 98 % des K-Massenanteils in der Gasphase vor. Für Na liegen bereits bei einer Temperatur von 600 °C näherungsweise 100 % des Na-Massenanteils in der Flüssigphase vor, d. h. es liegen nahezu keine Na-Verbindungen mehr in fester Form vor. In einem anschließenden Temperaturbereich zwischen 600 °C und 950 °C lassen sich dann fast ausschließlich flüssige Na-Verbindungen finden. Oberhalb von 950 °C kommt es schließlich zu einer kontinuierlichen Reduktion des Anteils der Flüssigphase, während der Na-Massenanteil in der Gasphase bis zu einer Temperatur von 1400 °C stetig zunimmt. Für 1400 °C lässt sich ein Na-Massenanteil von ca. 62 % in der Gasphase finden, alle anderen Na-Verbindungen liegen für diese Temperatur in flüssiger Form vor.

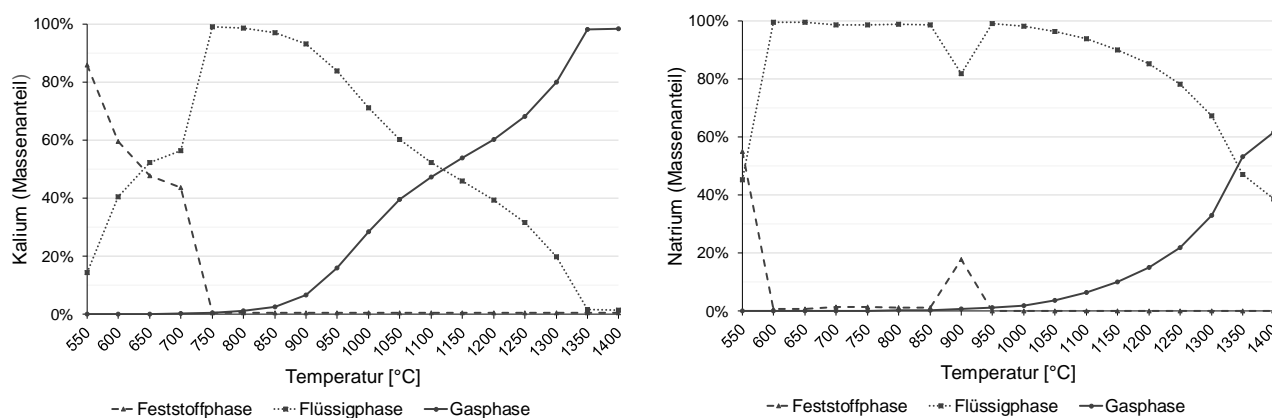


Abbildung 7: Temperaturabhängige Modellierung der Phasenverteilung der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Kalium und Natrium in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung bzgl. der Phasenverteilung der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente S und Cl sind in Abbildung 8 dargestellt. Das Element S zeigt dabei ein qualitativ sehr ähnliches Phasenverhalten, wie das asche- bzw. feinstaubbildende Element Na in Abbildung 7. Feste S-Verbindungen lassen sich dabei bis zu einer Temperatur von 700 °C finden. Während der S-Massenanteil in der Feststoffphase zwischen 550 °C und 700 °C stetig zurückgeht, nimmt der Anteil flüssiger S-Verbindungen in diesem Temperaturbereich kontinuierlich zu. Für eine Temperatur von 700 °C liegen schließlich alle S-Verbindungen (100 % S-Massenanteil) in einem flüssigen Zustand vor. Erst ab einer Temperatur von 1000 °C kommt es zu einer fortschreitenden Abnahme von S in der Flüssigphase, welche für eine Temperatur von 1350 °C ein Minimum erreicht (0 % S-Massenanteil). Parallel dazu nimmt der Anteil gasförmiger S-Verbindungen - ausgehend von einer Temperatur von 1000 °C - mit steigender Temperatur zu. Für eine Temperatur von 1350 °C beträgt der S-Massenanteil in der Gasphase schließlich 100 %. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung in Abbildung 8 zeigen außerdem, dass für Cl keine festen Verbindungen in dem betrachteten Temperaturbereich zwischen 550 °C und 1400 °C vorliegen. Ausgehend von einer Temperatur von 550 °C nimmt der Cl-Massenanteil in der Flüssigphase mit Zunahme der Temperatur immer weiter ab und erreicht für eine Temperatur von 1100 °C ein Minimum (0 % Cl-Massenanteil). Ein grundsätzlich gegenläufiger Verlauf ergibt sich dementsprechend für die gasförmigen Cl-Verbindungen. Während für eine Temperatur von 550 °C noch keine signifikanten Cl-Massenanteile in der Gasphase vorhanden sind, steigt deren Anteil mit zunehmender Temperatur immer weiter an. Ab einer Temperatur von 1100 °C liegen schließlich alle Cl-Verbindungen in gasförmiger Form vor (100 % Cl-Massenanteil).

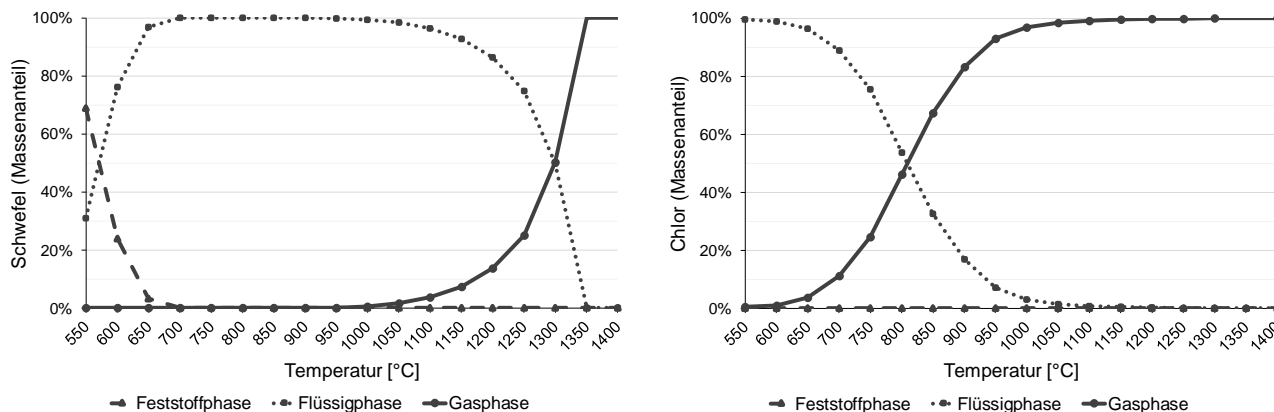


Abbildung 8: Temperaturabhängige Modellierung der Phasenverteilung der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Schwefel und Chlor in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.

Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung bzgl. der Phasenverteilung für die ausgewählten Schwermetalle Zn und Cd in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C. Im Temperaturbereich zwischen 550 °C und 850 °C liegt Zn lediglich in Form von festen Verbindungen vor (100 % Zn-Massenanteil). Ab einer Temperatur von 850 °C tritt dann ein relativ schneller Phasenwechsel der Zn-Verbindungen auf; d. h. bis zu einer Temperatur von 950 °C reduziert sich der Zn-Massenanteil in der Feststoffphase kontinuierlich bis auf ein Minimum (0 % Zn-Massenanteil). Analog zur Reduktion der Feststoffphase nimmt der Anteil von flüssigen Zn-Verbindungen zwischen 850 °C und 950 °C stetig zu. Für 950 °C erreicht der Zn-Massenanteil in der Flüssigphase schließlich einen Wert von 100 %. Bis zum Erreichen einer Temperatur von 1150 °C ändert sich der Zn-Massenanteil in der Flüssigphase nicht. Erst ab einer Temperatur von 1150 °C kommt es zu einer kontinuierlich fortschreitenden Abnahme flüssiger Zn-Verbindungen, während der Zn-Massenanteil in der Gasphase in gegensätzlichem Maße zunimmt. Für eine Temperatur von 1400 °C liegen schließlich sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase ca. 50 % des Zn-Massenanteils vor. Das temperaturabhängige Phasenverhalten von Cd unterscheidet sich gegenüber Zn dahingehend, dass der Cd-Massenanteil in der Gasphase bereits bei einer Temperatur von 700 °C einen Wert von 100 % annimmt. Ausgehend von einer Temperatur von 550 °C reduziert sich der Anteil fester Cd-Verbindungen kontinuierlich bis zum Erreichen einer Temperatur von 700 °C (0 % Cd-Massenanteil). Flüssige Cd-Verbindungen lassen sich innerhalb des Temperaturbereichs von 550 °C bis 700 °C nicht nachweisen; d. h. es kommt zu einem direkten Phasenwechsel der Cd-Verbindungen aus dem festen in den gasförmigen Zustand.

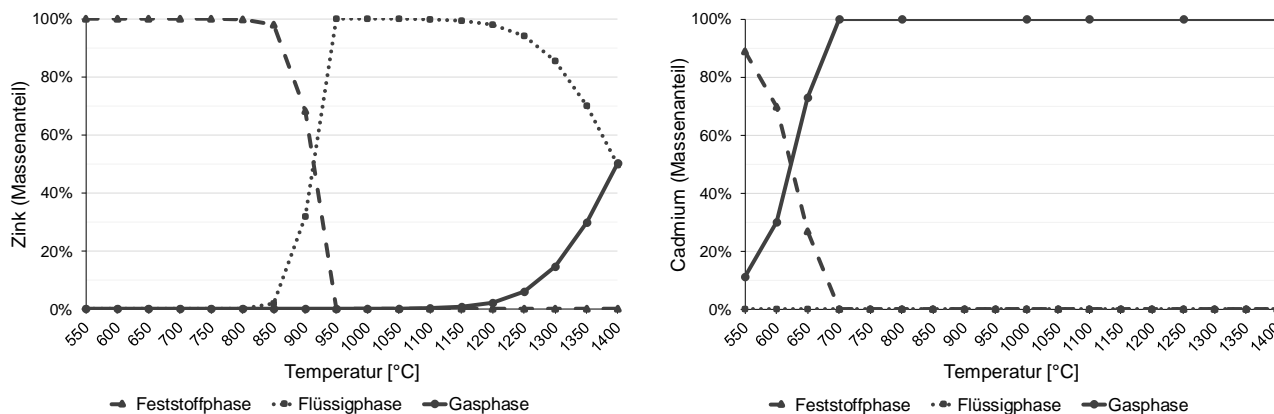


Abbildung 9: Temperaturabhängige Modellierung der Phasenverteilung der Schwermetalle Zink und Cadmium in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung bzgl. der Phasenverteilung der Erdalkalimetalle Ca und Mg für den Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C sind in Abbildung 10 dargestellt. Die temperaturabhängige Phasenverteilung von Ca zeigt, dass es innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs (550 °C bis 1400 °C) nicht zum Auftreten von gasförmigen Ca-Verbindungen kommt; d. h. es lassen sich lediglich Ca-Verbindungen in der Feststoff- bzw. Flüssigphase finden. Ausgehend von einer Temperatur von 550 °C liegen bis zum Erreichen einer Temperatur von 900 °C alle vorhandenen Ca-Verbindungen (100 % Ca-Massenanteil) in fester Form vor. Ab einer Temperatur von 900 °C erfolgt dann eine kontinuierliche Reduktion des Ca-Massenanteils in der Feststoffphase, während der Ca-Massenanteil in der Flüssigphase entsprechend zunimmt. Für eine Temperatur von 1400 °C wird schließlich ein Ca-Massenanteil von ca. 60 % in der Feststoffphase bzw. von ca. 40 % in der Flüssigphase erreicht. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung zeigen für Mg einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf wie für Ca. Bis zu einer Temperatur von 900 °C liegen lediglich feste Mg-Verbindungen vor. Ab 900 °C nimmt der Mg-Massenanteil in der Feststoffphase langsam ab und erreicht für eine Temperatur von 1400 °C ein Minimum (ca. 90 % Mg-Massenanteil). In der Konsequenz erhöht sich der Mg-Massenanteil der Flüssigphase im Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1400 °C von anfänglich 0 % auf einen Wert von ca. 10 %.

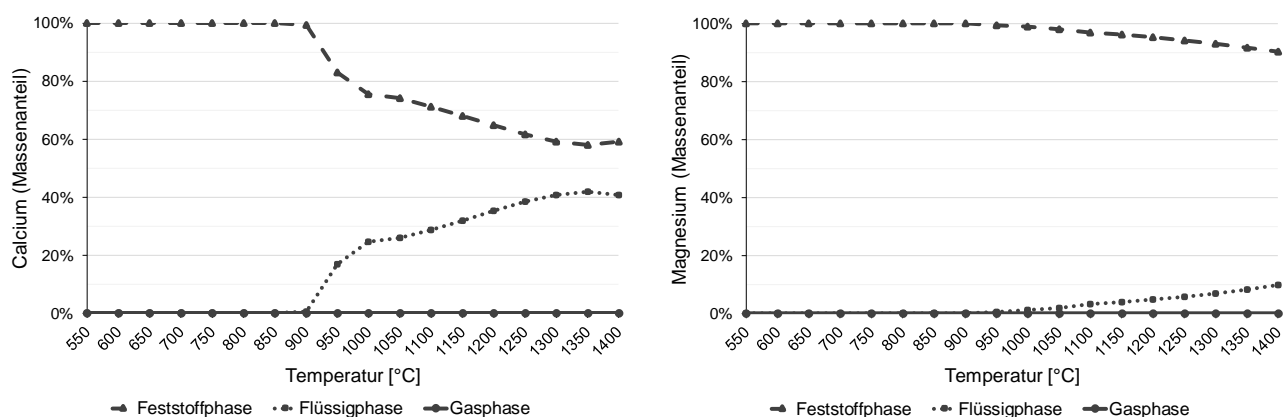


Abbildung 10: Temperaturabhängige Modellierung der Phasenverteilung der Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung in Abbildung 7 bis Abbildung 10 lassen eine (grobe) Einteilung der betrachteten asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente anhand ihrer relativen Flüchtigkeit zu. Während die Elemente K, Cl und Cd bereits bei verhältnismäßig geringen Temperaturen zu bedeutenden Anteilen in der Gasphase vorliegen, zeigen die Elemente Na, S und Zn ein deutlich moderateres Verhalten. In einen deutlichen Gegensatz zu den zuvor betrachteten Elementen stehen schließlich die Erdalkalimetalle Ca und Mg, welche über den gesamten Temperaturbereich (550 °C bis 1400 °C) lediglich in fester bzw. flüssiger Form vorliegen und damit überhaupt kein flüchtiges Verhalten aufweisen.

Aufbauend auf den in Abbildung 7 bis Abbildung 10 dargestellten Ergebnissen der temperaturabhängigen Modellierung sollen die Feststoffphasen der betrachteten asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente im Folgenden näher analysiert werden. Zu diesem Zwecke sind in Tabelle 6 die dominierenden Verbindungen der entsprechenden Elemente in der Feststoffphase in Abhängigkeit der Temperatur (550 °C bis 1400 °C) dargestellt. So lassen sich bspw. lediglich bis zu einer Temperatur von 750 °C K-Verbindungen in der Feststoffphase finden (vgl. Abbildung 7). Tabelle 6 verdeutlicht, dass es sich bei diesen Verbindungen im Wesentlichen um K_2SO_4 und $K_2Ca_2(CO_3)_3$ handelt. Im Gegensatz zu K liefert die temperaturabhängige Modellierung für Na bis zu einer Temperatur von 950 °C (vgl. Abbildung 7) teils deutlich komplexere Verbindungen in der Feststoffphase. Neben einfacheren Na-Verbindungen, wie Na_2CO_3 und Na_3PO_4 , lassen

sich auch komplexere Strukturen, wie $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$ und $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_{16}\text{O}_{28}$, finden. Sowohl die K- als auch die Na-Verbindungen in der Feststoffphase verdeutlichen dabei, dass es auch unter den verschiedenen asche- bzw. feinstaubbildenden Elementen zu Reaktionen kommen kann. So lassen sich z. B. für Ca neben den Reaktionsprodukten mit K und Na im Temperaturbereich bis ca. 1000 °C noch weitere Ca-Verbindungen, wie CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ oder $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, identifizieren. Oberhalb von 1000 °C ist die dominierende Ca-Verbindung in der Feststoffphase dann schließlich CaO. Für Mg lässt sich über den kompletten Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C die Verbindung MgO in der Feststoffphase finden. Die Schwermetalle Zn und Cd verhalten sich entsprechend der Ergebnisse in Abbildung 9; d. h. bis zu einer Temperatur von lediglich 950 °C bzw. 700 °C lassen sich in der Feststoffphase die Verbindungen ZnO bzw. CdO identifizieren.

Tabelle 6: Analyse der Feststoffphase mittels der temperaturabhängigen Modellierung in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.

	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C
K_2SO_4	x	x	x															
$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$	x	x	x	x														
Na_2CO_3	x																	
Na_3PO_4								x										
$\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$				x	x	x	x	x										
$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_{16}\text{O}_{28}$	x	x	x															
CaO					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
CaFe_2O_4	x																	
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$		x	x	x	x	x	x	x										
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	x	x	x	x	x	x	x	x	x									
MgO	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ZnO	x	x	x	x	x	x	x	x										
CdO	x	x	x															

Nachdem in Tabelle 6 die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung hinsichtlich der Feststoffphase für die betrachteten asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente näher analysiert wurden, sollen nachfolgend die Ergebnisse für die Gasphase der Elemente K, Na, S und Cl detaillierter ausgewertet werden.

Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung der Gasphase für die asche- bzw. feinstaubbildenden Alkalimetalle K und Na in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C. Analog zu Abbildung 7 zeigt Abbildung 11, dass es ab einer Temperatur von 750 °C zu einem Anstieg von K-Verbindungen in der Gasphase kommt. Die gasförmige Freisetzung von K erfolgt dabei bis zu einer Temperatur von ca. 1000 °C im Wesentlichen durch die K-Verbindung KOH. Ab Temperaturen oberhalb von 1000 °C liegt zusätzlich ein zunehmender Massenanteil von K in Form von K_2SO_4 in der Gasphase vor. Die K-Verbindung KCl ist über den gesamten Temperaturbereich von 750 °C bis 1400 °C nur für einen marginalen K-Massenanteil in der Gasphase verantwortlich. Dies lässt sich nicht zuletzt auch auf den sehr geringen Cl-Gehalt in der untersuchten Biomasse zurückführen (vgl. Tabelle 3). Auch für Na lassen sich die Ergebnisse aus Abbildung 7 in Abbildung 11 wiederfinden. Das qualitative Verhalten von Na gleicht dabei jenem von K. Ab einer Temperatur von 950 °C kommt es zu einem kontinuierlichen Anwachsen des Na-Massenanteils in der Gasphase. Dies ist dabei bis zu einer Temperatur von ca. 1250 °C nahezu ausschließlich der Bildung von gasförmigem NaOH geschuldet. Erst ab einer Temperatur von etwa 1250 °C kommt es darüber hinaus auch zu einer geringfügigen Freisetzung von Na über die gasförmige Verbindung Na_2SO_4 . Ähnlich wie für K lässt sich auch für Na kaum die Verbindung NaCl in der Gasphase nachweisen.

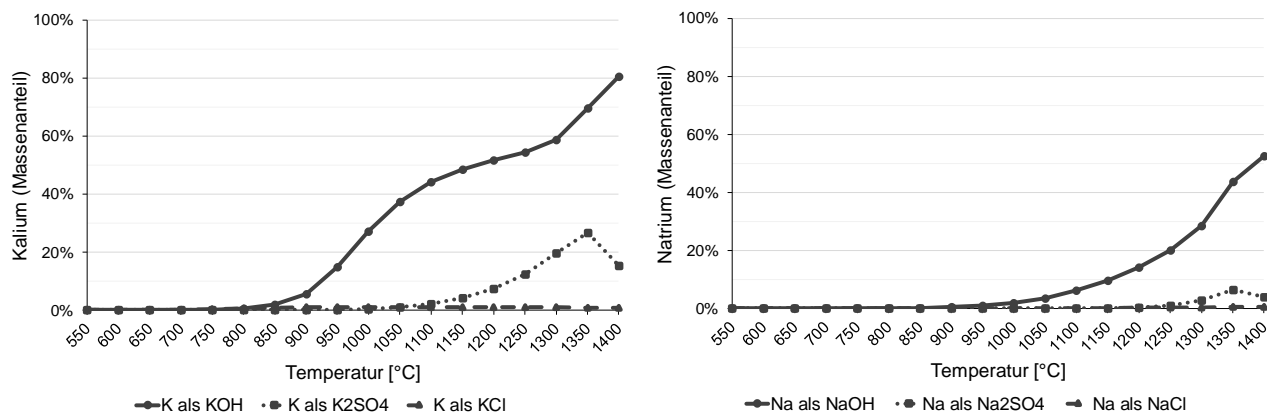


Abbildung 11: Temperaturabhängige Modellierung der Gasphase der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Kalium und Natrium in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung für die Gasphase der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente S und Cl im Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C sind in Abbildung 12 dargestellt. Ab einer Temperatur von 1000 °C nimmt dabei der Massenanteil von S in der Gasphase in Form von K_2SO_4 zu. Ausgehend von einer Temperatur von ca. 1250 °C kommt es zusätzlich noch zu einem Anstieg von gasförmigen Na_2SO_4 sowie SO_2 . Im Temperaturbereich oberhalb von 1350 °C liegt SO_2 dann schließlich als dominanteste S-Verbindung in der Gasphase vor; d. h. der Massenanteil von S in Form von K_2SO_4 und Na_2SO_4 reduziert sich infolge der zunehmenden Temperatur, während der S-Massenanteil als gasförmige Verbindung SO_2 zunimmt. Neben den Ergebnissen der temperaturabhängigen Modellierung der Gasphase für S, sind in Abbildung 12 ebenfalls die entsprechenden Ergebnisse für Cl dargestellt. Die relativ hohe Flüchtigkeit des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Cl wurde bereits in Abbildung 8 verdeutlicht. Hinsichtlich der Gasphase zeigt sich nun, dass der vorwiegende Massenanteil von Cl als gasförmiges KCl vorliegt. Mit zunehmender Temperatur kommt es außerdem noch zur anwachsenden Freisetzung von gasförmigen NaCl. Für eine Temperatur von 1400 °C liegen ca. 75 % Massenanteil des Cl in Form von KCl und 25 % Cl-Massenanteil als NaCl in der Gasphase vor. Über den gesamten Temperaturbereich (550 °C bis 1400 °C) lassen sich nur marginale Cl-Massenanteile von gasförmigen HCl in der Gasphase finden.

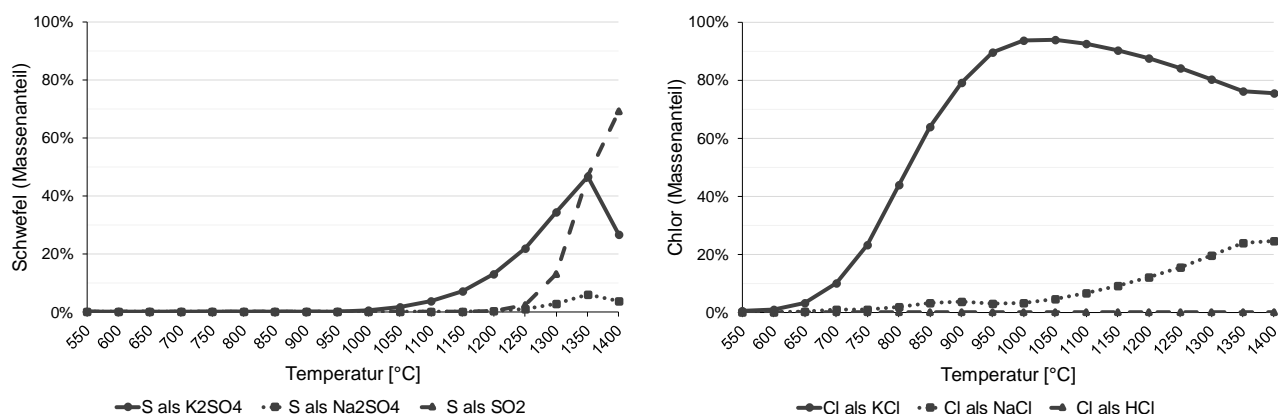


Abbildung 12: Temperaturabhängige Modellierung der Gasphase der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Schwefel und Chlor in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C.

Zwischenfazit: Mit der verwendeten Software FactSage 7.1 konnte das Verhalten ausgewählter asche- bzw. feinstaubbildender Elemente in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 1400 °C unter idealisierten Bedingungen modellhaft untersucht werden. Dabei konnte durch die Analyse des Phasenverhaltens eine grobe Einordnung der untersuchten Elemente in flüchtige, moderat-flüchtige und nicht-flüchtige Elemente vorgenommen werden. Vor diesem Hintergrund bzw. hinsichtlich der potenziellen Feinstaubbildung kommt

den Alkalimetallen (K, Na), den Elementen S und Cl sowie den Schwermetallen (Zn, Cd) eine herausragende Bedeutung zu, da sie zum Teil bereits bei relativ geringen Temperaturen eine relativ ausgeprägte Flüchtigkeit aufweisen. Dem gegenüber zeigen die Erdalkalimetalle (Ca, Mg) kein flüchtiges Verhalten; d. h. sie liegen über den kompletten Temperaturbereich (550 °C bis 1400 °C) lediglich in fester bzw. flüssiger Form vor.

Die Auswertung der Feststoffphase hat u. a. gezeigt, dass es aufgrund der vielen beteiligten Elemente sowie des recht großen Temperaturbereichs (550 °C bis 1400 °C) zu einer Vielzahl von festen Reaktionsprodukten kommt, die teils komplexe Strukturen bilden können. Gerade für die höheren Temperaturen oberhalb von ca. 1000 °C konnte anschaulich gezeigt werden, dass lediglich noch die Erdalkalimetalle Ca und Mg in fester Form vorliegen, während die anderen betrachteten asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente bereits in die Flüssig- bzw. Gasphase übergegangen sind.

Eine detaillierte Analyse der Gasphase der Elemente K und Na hat außerdem gezeigt, dass gerade die Hydroxide (KOH, NaOH) dieser Alkalimetalle eine wichtige Rolle hinsichtlich der gasförmigen Reaktionsprodukte spielen. Eine etwas untergeordnete Relevanz kommt dann den Verbindungen K_2SO_4 sowie Na_2SO_4 zu, während den Chloriden (KCl, NaCl) der Elemente K und Na in dem betrachteten System kaum eine Bedeutung zukommt. Mit Blick auf S lässt sich festhalten, dass im Wesentlichen die Verbindung K_2SO_4 die Gasphase dieses Elementes dominiert, bis es ab ca. 1350 °C zu einer Verschiebung zugunsten der S-Verbindung SO_2 kommt. Im Hinblick auf die gasförmigen Cl-Verbindungen lassen sich KCl und NaCl in der Gasphase identifizieren, wobei der ersten Verbindung die größere relative Bedeutung zukommt.

Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse

In diesem Arbeitspaket sollen die theoretischen Vorüberlegungen aus der temperaturabhängigen Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen der Biomasseanalyse in Beziehung gesetzt bzw. ggf. verifiziert werden. Dazu erfolgt zuerst eine thermogravimetrische Analyse des untersuchten Ausgangsmaterials bzw. der resultierenden Asche. Nachfolgend werden die Aschen (Verbrennungsprodukte), welche bei verschiedenen Zieltemperaturen hergestellt worden sind, auf ihre chemische Zusammensetzung hin analysiert. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen schließlich zur Ableitung relevanter (Feststoff-) Bildungs- bzw. Umwandlungsreaktionen in den untersuchten Biomasseaschen bei.

Arbeitspaket 2.1: Thermogravimetrische Analysen

Für die thermogravimetrischen Analysen (TGA) wurden in einem ersten Schritt Aschen der untersuchten Biomasse (Holzhackschnitzel) gemäß Norm DIN EN ISO 18122 [41] in einem Muffelofen bei 550 °C erzeugt. Die TGA wird an dieser Stelle zur experimentellen Verifizierung der Biomasse genutzt, da sie die Untersuchung der Massereduktion bzw. -zunahme einer Probe während einer thermischen Behandlung erlaubt. Anhand der ermittelten Ergebnisse können dann bspw. Rückschlüsse auf das Verhalten der Probe bzw. ggf. einzelner asche- bzw. feinstaubbildender Elemente bei der thermochemischen Konversion abgeleitet werden. In der vorliegenden Untersuchung wurden ca. 5-10 mg der Ascheprobe (550 °C) in einen Korundtiegel (Al_2O_3) mit einem Volumen von 150 μl eingewogen. Anschließend wurde die Probe bei drei unterschiedlichen Heizraten (5 K/min, 10 K/min und 20 K/min) auf eine definierte Zieltemperatur (700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) aufgeheizt. Die Probenmasse wurde dabei über die komplette Analysedauer mit einer gleichbleibenden Abtastrate von 1 Hz gemessen.

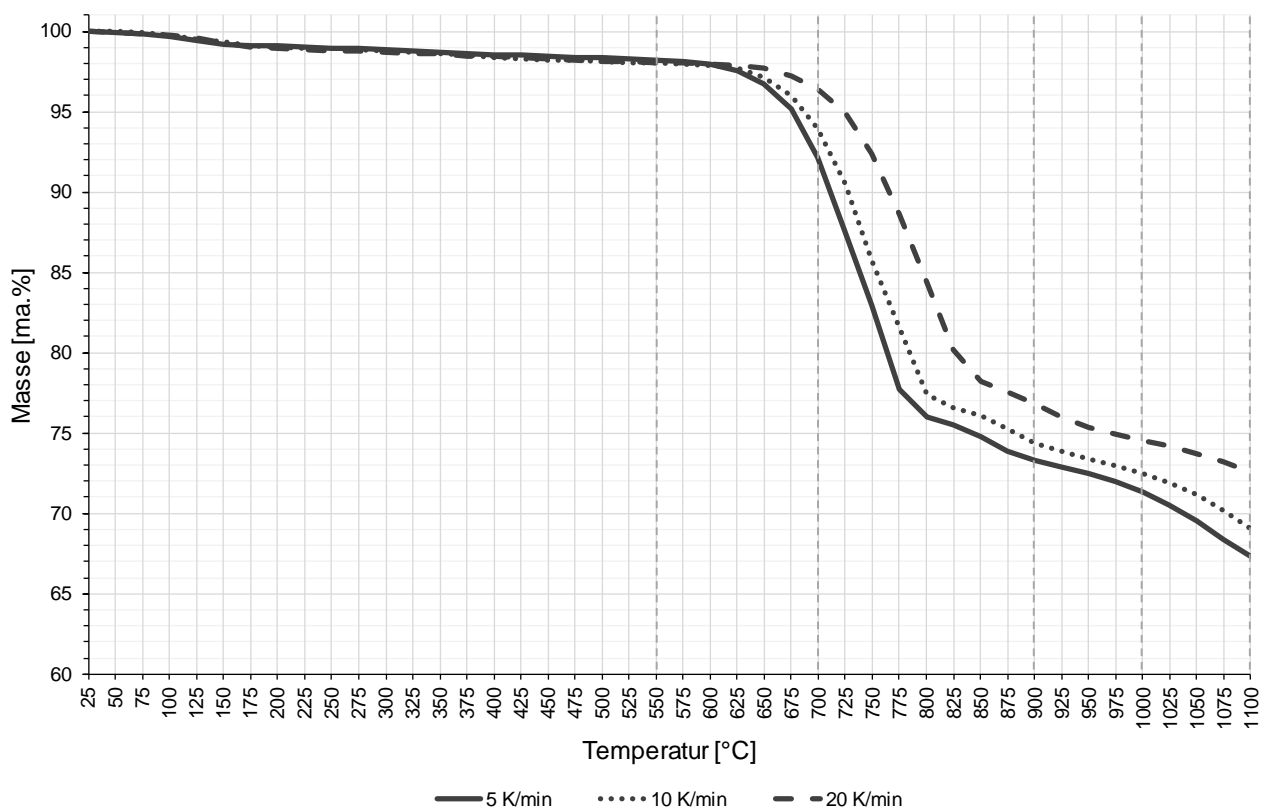


Abbildung 13: Thermogravimetrische Analyse der Biomasseasche (550 °C) für die Heizraten 5 K/min, 10 K/min sowie 20 K/min unter Luftatmosphäre.

Abbildung 13 stellt die Masseänderung von Biomasseaschen (550 °C) für die Heizraten 5 K/min, 10 K/min und 20 K/min unter Luftatmosphäre dar. Darüber hinaus sind in Abbildung 13 sowohl die Veraschungstemperatur

(550 °C) der eingesetzten Biomasseproben als auch die unterschiedlichen Zieltemperaturen (700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) angegeben. Abbildung 13 zeigt während des Aufheizens der Biomasseaschen von Raumtemperatur (ca. 25 °C) auf die Veraschungstemperatur von 550 °C für alle drei Heizraten einen nahezu identischen Verlauf. Die auftretende Massereduktion um etwa 2 ma.% lässt sich dabei vorrangig auf die Freisetzung (Verdampfung) von Wasser zurückführen, welches aus der Umgebungsluft an die Proben adsorbiert ist. Es ist allgemein davon auszugehen, dass Masseänderungen in diesem Temperaturbereich (25 °C bis 550 °C) nicht in thermochemischen Konversionserscheinungen der Probe bzw. Biomasseasche begründet sind, da durch die vorherige Veraschung bereits eine vollständige thermische Behandlung bis 550 °C erfolgte. Der Temperaturbereich zwischen 550 °C und 700 °C ist anfänglich, d. h. bis zu einer Temperatur von 625 °C, ebenfalls durch einen annähernd identischen Verlauf für die drei Heizraten gekennzeichnet. Ab einer Temperatur von ca. 625 °C kommt es jedoch zu einer erneuten Massereduktion der Biomasseaschen, welche in Abhängigkeit der zugehörigen Heizrate unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die stärkste Masseabnahme lässt sich dabei für eine Heizrate von 5 K/min finden, während der geringste Masseverlust bis zu einer Temperatur von 700 °C bei einer Heizrate von 20 K/min auftritt. Dieser qualitative Trend in Abhängigkeit von der gewählten Heizrate setzt sich in der Folge der Analyse bis zu einer Temperatur von 1100 °C weiter fort. Die verstärkte Masseabnahme, welche sich für geringere Heizraten ergibt, lässt sich dabei durch die längere Analysedauer bzw. durch die damit einhergehende langsamere Aufheizung der Biomasseaschen erklären. Für eine Heizrate von bspw. 5 K/min unterliegt die zu analysierende Biomasseasche pro Messintervall einem deutlich kleineren Temperaturgradienten als etwa bei einer Heizrate von 20 K/min. In der Konsequenz ergibt sich daraus eine deutlich genauere Auflösung der Massereduktion für eine Heizrate von 5 K/min in Abbildung 13. Für die erste Zieltemperatur von 700 °C stellt sich für die Heizraten von 5 K/min, 10 K/min und 20 K/min, bezogen auf die eingesetzte Biomasseasche (550 °C), ein Masserrückstand von ca. 92 ma.%, 94 ma.% bzw. 96 ma.% ein. Der stärkste Masseverlust lässt sich für den anschließenden Temperaturbereich von 700 °C bis 900 °C finden. Für eine Heizrate von 5 K/min nimmt die Masse der Biomasseasche zwischen 700 °C und 900 °C um weitere 19 ma.% ab; es stellt sich somit ein Rückstand von ca. 73 ma.% bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Biomasseasche ein. Für die Heizraten 10 K/min und 20 K/min treten Massereduktionen um jeweils ca. 20 ma.% bzw. Rückstände von 74 ma.% und 76 ma.% auf. Der Temperaturbereich von 700 °C bis 900 °C ist für alle drei Heizraten durch einen qualitativ ähnlichen Verlauf gekennzeichnet. Nach einem eingangs verhältnismäßig steilen Masseverlust nimmt die Reduktion der Masse mit dem Erreichen einer gewissen Temperatur deutlich ab, in der Folge stellt sich dann ein wesentlich flacherer Kurvenverlauf ein. Für eine Heizrate von 5 K/min wird diese Änderung der Steigung bei einer Temperatur von etwa 775 °C erreicht, während die Heizraten 10 K/min und 20 K/min diesem Trend bei Temperaturen von ungefähr 800 °C bzw. 850 °C folgen. Im weiteren Verlauf der TGA bis zu einer Zieltemperatur von 1100 °C - über die Zwischentemperatur von 1000 °C - stellt sich eine annähernd linear fortschreitende Massereduktion der Biomasseaschen ein. Für 1100 °C erreicht die Heizrate von 5 K/min einen Rückstand von 67 ma.% bezogen auf die ursprüngliche Biomasseasche (550 °C). Die Heizraten 10 K/min und 20 K/min liefern dagegen einen Rückstand von 69 ma.% bzw. 73 ma.%.

Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung bzgl. der Feststoffphase aus Tabelle 6 lässt sich das Verhalten der Biomasseaschen während der TGA detaillierter analysieren. Unter Vernachlässigung des absoluten Anteils der entsprechenden asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente in der eingesetzten Biomasse bzw. Biomasseasche, kommt es bspw. im Temperaturbereich zwischen 550 °C und 700 °C zu einer Zersetzung von Carbonaten (hier Na_2CO_3), welche u. a. mit der Bildung bzw. Freisetzung von gasförmigen CO_2 einhergeht, wodurch wiederum eine Massereduktion der Biomasseasche eintritt. Ein

ähnliches Verhalten lässt sich dann auch für den Temperaturbereich von 700 °C bis 900 °C finden; hier suggeriert die temperaturabhängige Modellierung schließlich eine Zersetzung weiterer, komplexerer Carbonate ($K_2Ca_2(CO_3)_3$), welche ebenfalls zu einer nicht unbeträchtlichen Reduktion der Masse der eingesetzten Biomasseasche führen dürfte. Mit zunehmender Temperatur kommt es dann zu einer fortschreitenden Abnahme der in der Feststoffphase befindlichen Verbindungen. So deuten die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung für eine Temperatur von 1100 °C lediglich noch auf das Vorhandensein von CaO und MgO in der Feststoffphase und damit auf eine deutliche Masseabnahme der Biomasseasche hin.

Neben dem Einfluss der Heizrate auf die Massereduktion der eingesetzten Biomasseasche wurde außerdem noch eine Variation der Reaktionsatmosphäre während der TGA untersucht. Zu diesem Zweck wurde begleitend zu der Masseabnahme unter Luftatmosphäre ebenfalls eine zweite Analyse unter inerter Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 1100 °C durchgeführt. Die Heizrate der durchgeführten TGA wurde auf einen mittleren Wert von 10 K/min festgelegt (vgl. Abbildung 13). Die Präparation bzw. Einwaage der Biomasseaschen erfolgt analog zu der Analyse unter Luftatmosphäre.

Abbildung 14 zeigt die Masseänderung von Biomasseaschen (550 °C) unter Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre für eine Heizrate von 10 K/min. Ergänzend dazu sind in Abbildung 14 außerdem die Veraschungstemperatur (550 °C) der eingesetzten Biomasse sowie die unterschiedlichen Zieltemperaturen (700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) dargestellt.

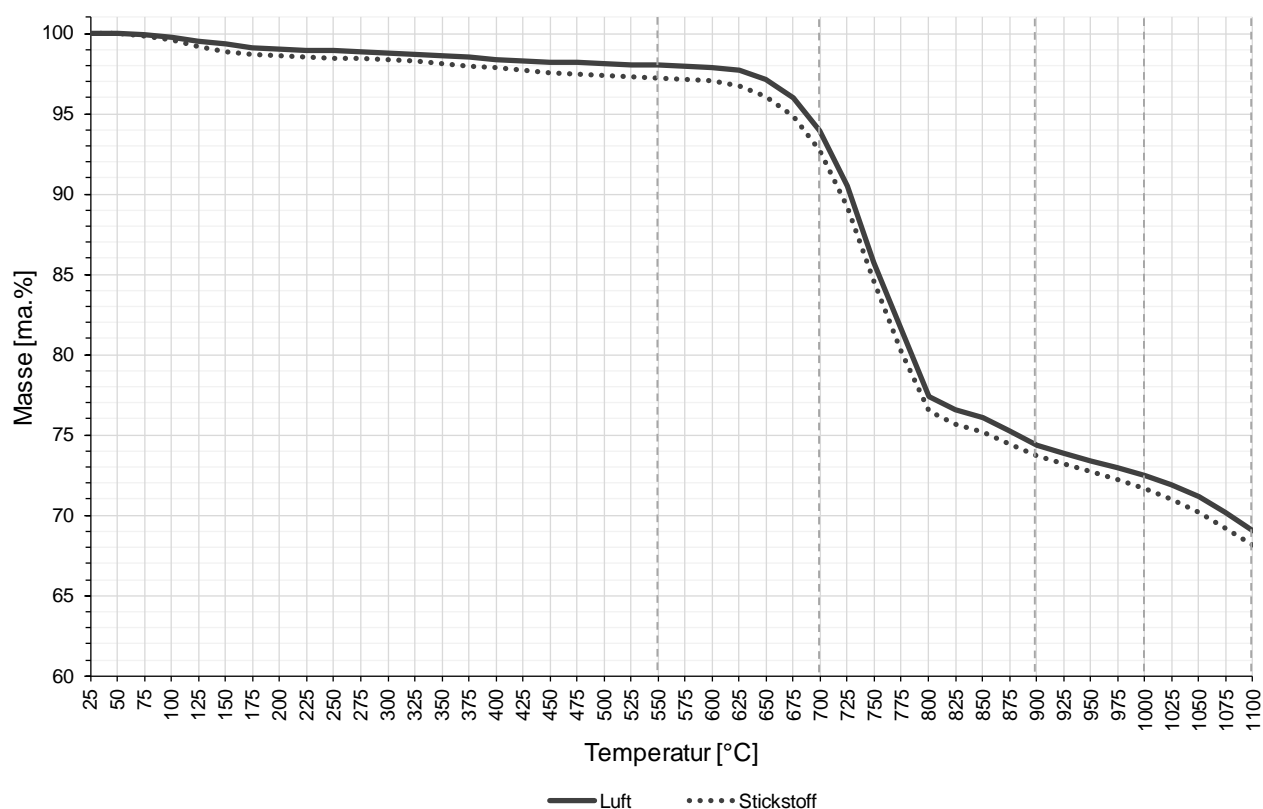


Abbildung 14: Thermogravimetrische Analyse der Biomasseasche (550 °C) unter Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre für eine Heizrate von 10 K/min.

Abbildung 14 zeigt für die beiden untersuchten Atmosphären während der TGA, d. h. Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre, einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf. Generell liegt die Masseänderung der Biomasseasche unter Stickstoffatmosphäre sogar leicht unterhalb des Kurvenverlaufs für die Analyse unter Luftatmosphäre; d. h. für eine beliebige Temperatur stellt sich unter Stickstoffatmosphäre tendenziell ein minimal größerer

Masseverlust innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs (25 °C bis 1100 °C) ein. Nichtsdestotrotz weisen die Ergebnisse der beiden Analysen eine sehr hohe Ähnlichkeit auf, weshalb davon auszugehen ist, dass die abgebildeten Massenreduktionen der Biomasseaschen im Wesentlichen auf interne Zersetzungs- bzw. Umwandlungsreaktionen der analysierten Aschen zurückzuführen sind. Potenziell auftretende Oxidationsreaktionen und dadurch bedingte Massezunahmen infolge des zugeführten Sauerstoffs unter Luftatmosphäre lassen sich im direkten Vergleich mit dem Verlauf unter Stickstoffatmosphäre nahezu vollständig ausschließen. Denn trotz der Verwendung einer inerten Reaktionsatmosphäre unter Nutzung von Stickstoff lässt sich prinzipiell der gleiche Masseverlauf für beide Atmosphären finden. Dieses Erkenntnis deckt sich wiederum mit den Ergebnissen der Feststoffphasenanalyse aus Tabelle 6, welche bspw. auf die Zersetzung von Aschebestandteilen (z. B. Carbonate) unter Freisetzung von gasförmigen CO₂ und weniger auf oxidative Prozesse hindeuten.

Um letztlich Aussagen bzgl. der realen Aschezusammensetzung sowie einzelner Reaktionen der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente in Abhängigkeit der Zieltemperatur (550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) ableiten zu können, gilt es die zurückbleibenden Biomasseaschen im weiteren Verlauf näher zu untersuchen.

Zwischenfazit: Mittels der TGA konnte das thermogravimetrische Verhalten von Biomasseaschen (550 °C) für unterschiedliche Heizraten (5 K/min, 10 K/min und 20 K/min) bzw. verschiedene Reaktionsatmosphären (Luft- und Stickstoffatmosphäre) näher analysiert werden. Während der Analyse konnten u. a. auch die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung - hier insbesondere die Ergebnisse der Feststoffphasenanalyse - verifiziert werden. So lassen sich während der TGA im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 1100 °C teilweise deutliche Massereduktionen der eingesetzten Biomasseaschen finden, welche wiederum mit den Befunden aus temperaturabhängigen Modellierung korrelieren. Während es bspw. im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 900 °C zu einer Abnahme der Masse der eingesetzten Biomasseasche in der TGA kommt, deuten die Modellierungsergebnisse auf die Zersetzung von Carbonaten unter Freisetzung von CO₂ hin. Des Weiteren konnte durch die Variation der Reaktionsatmosphäre während der TGA gezeigt werden, dass der Masseverlust der untersuchten Biomasseaschen im Wesentlichen auf temperaturbedingte Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen der Asche zurückzuführen und nicht bzw. kaum durch oxidative Vorgänge bedingt ist.

Arbeitspaket 2.2: Chemische Analysen der Verbrennungsprodukte

Um ein detailliertes Verständnis für die ablaufenden Reaktionen bzw. das Verhalten der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente in den Biomasseaschen entwickeln zu können, werden in einem nächsten Schritt sowohl die Aschen welche gemäß Norm DIN EN ISO 18122 [41] in einem Muffelofen bei 550 °C erzeugt wurden als auch die Aschen der höheren Zieltemperaturen (700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) eingehender analysiert.

In Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 18122 [41] lässt sich neben dem Aschegehalt der Biomasse für eine Temperatur von 550 °C auch ein entsprechender Wert für die höheren Zieltemperaturen (700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) bestimmen. Der so ermittelte Aschegehalt bezieht dabei die Masse des festen Rückstandes nach dem Erhitzen der Biomasse auf die entsprechende Zieltemperatur (550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C oder 1100 °C) unter Luftatmosphäre auf die (trockene) Masse der eingesetzten Biomasse.

Abbildung 15 zeigt den Aschegehalt in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 18122 [41] der analysierten Biomasse für die Zieltemperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.

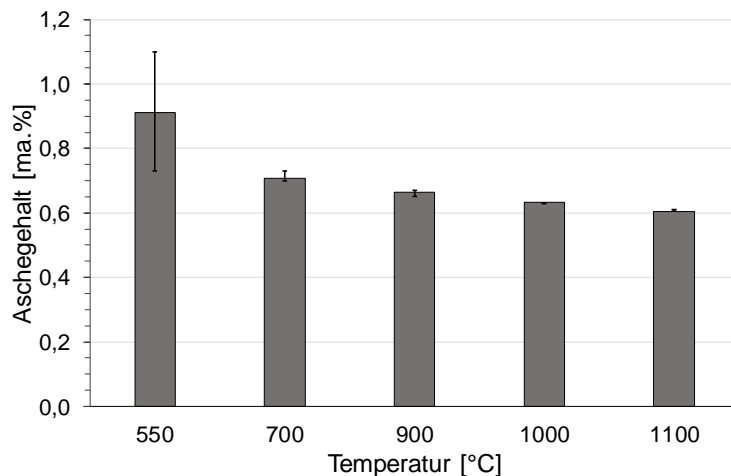


Abbildung 15: Aschegehalt der analysierten Biomasse für die Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C (in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 18122).

Abbildung 15 verdeutlicht anschaulich die Abnahme des Aschegehalts mit steigender Temperatur. Während der anfängliche Aschegehalt für eine Temperatur von 550 °C noch einen Wert von 0,91 ma.% annimmt, beträgt dieser für eine Temperatur von 1100 °C lediglich noch 0,61 ma.%. D. h. durch die Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Abnahme der absoluten Aschemenge, welche nicht zuletzt auf die Umwandlungs- bzw. Zersetzungsreaktionen der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente zurückzuführen ist. Diese Erkenntnis steht dabei im Einklang mit den Analysebefunden der TGA (vgl. Abbildung 13 und Abbildung 14) sowie den Ergebnissen der Feststoffphasenanalyse der temperaturabhängigen Modellierung (vgl. Tabelle 6). Anhand der bisherigen Analysen lässt sich vermuten, dass es insbesondere im Temperaturbereich zwischen 550 °C und 900 °C zu einer Zersetzung der in der Biomasseasche befindlichen Carbonate kommt, welche mit der Freisetzung von gasförmigen CO₂ und damit mit einer Massereduktion der Asche einhergeht. Mit zunehmender Temperatur kommt es darüber hinaus auch zu weiteren strukturellen und chemischen Änderungen der Feststoffphase bzw. Biomasseasche (vgl. Tabelle 6). So deutet die temperaturabhängige Modellierung darauf hin, dass für eine Temperatur von 1100 °C lediglich noch die Erdalkalioxide CaO und MgO in fester Form in der Asche vorliegen, während alle anderen betrachteten asche- bzw. feinstaubbildende Elemente bereits in die Flüssig- bzw. Gasphase übergegangen sind.

Zur genaueren Analyse bzw. ggf. zur Verifizierung der temperaturabhängigen Modellierung sollen nun die Konzentrationen einiger ausgewählter asche- bzw. feinstaubbildender Elemente in den Biomasseaschen bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C näher untersucht werden. Dazu werden die entsprechenden Aschen mittels der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) analysiert. Die Biomasseaschen (ca. 100 mg) werden dazu mithilfe eines Säureaufschlusses (12 ml HCl (32 ma.%), 4 ml HNO₃ (65 ma.%)) in einer Mikrowelle bei etwa 190 °C in Lösung überführt. Nach anschließender Filtration und Verdünnung können die Proben der AAS (ContraAA 700, Analytik Jena AG) zugeführt und somit untersucht werden.

Abbildung 16 stellt die Konzentration ausgewählter asche- bzw. feinstaubbildender Elemente in den Biomasseaschen bei 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C dar.

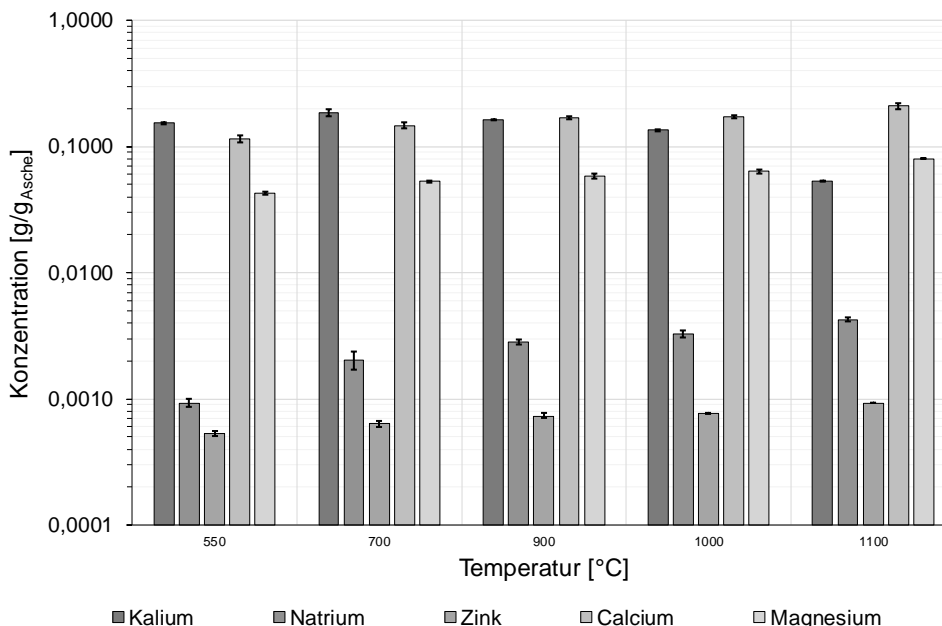


Abbildung 16: Konzentration ausgewählter asche- bzw. feinstaubbildender Elemente in den Biomasseaschen bei 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.

In Übereinstimmung mit den asche- bzw. feinstaubbildenden Elementen, welche u. a. während der temperaturabhängigen Modellierung der Feststoffbildungsreaktionen untersucht wurden (vgl. Abbildung 7 bis Abbildung 10), sind in Abbildung 16 die Konzentrationen der Alkalimetalle K und Na, des Schwermetalls Zn sowie der Erdalkalimetalle Ca und Mg in den Biomasseaschen der Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C dargestellt. Aufgrund der geringen Konzentration des Schwermetalls Cd in der eingesetzten Biomasse (vgl. Tabelle 3) und der damit einhergehenden relativ geringen Relevanz für die nachfolgenden Betrachtungen, wurde an dieser Stelle auf die Auswertung dieses asche- bzw. feinstaubbildenden Elements verzichtet und stellvertretend für die Schwermetalle lediglich das Element Zn analysiert. Des Weiteren ist anzumerken, dass es nicht möglich ist, mittels der AAS Aussagen über die Konzentration der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente S und Cl in der Biomasse abzuleiten. Im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Ausarbeitung, d. h. die Additivierung von Holzhackschnitzeln, kommt ohnehin den Alkalimetallen und hierbei insbesondere dem Element K eine übergeordnete Bedeutung zu.

Abbildung 16 zeigt, dass es zwischen den Biomasseaschen der Temperaturen 550 °C und 700 °C zu einer leichten Anreicherung von K in der Asche kommt, d. h. der relative Anteil von K in der Asche nimmt zu. Ausgehend von einer Konzentration von 0,15 g/g_{Asche} für eine Temperatur von 550 °C steigt der Anteil des K mit Erreichen einer Temperatur von 700 °C auf einen Wert von 0,19 g/g_{Asche}. Unabhängig von den im Detail ablaufenden Umwandlungsprozessen bzw. Reaktionen deutet dies auf eine Änderung der Aschezusammensetzung hin (vgl. Tabelle 6 sowie Abbildung 13 bis Abbildung 15). Nachdem für eine Temperatur von 700 °C die höchste auftretende Konzentration von K in der Biomasseasche gemessen wurde, nimmt die dieser Werte für die Temperaturen von 900 °C, 1000 °C und 1100 °C kontinuierlich ab und unterschreitet schließlich die eingangs bestimmte Konzentration für eine Temperatur von 550 °C. Für die Temperaturen von 900 °C, 1000 °C und 1100 °C beträgt die Konzentration von K in der Biomasseasche 0,16 g/g_{Asche}, 0,13 g/g_{Asche} bzw. 0,05 g/g_{Asche}. Während K auch durch seinen großen relativen Anteil in der untersuchten Biomasse eine gesonderte Bedeutung zukommt (vgl. Tabelle 3), ist Na in deutlich geringeren Maße in der Biomasseasche vertreten. Anders als K zeigt Na für die untersuchten Biomasseaschen (550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) eine stetige Zunahme der Konzentration mit steigender Temperatur. Für eine Temperatur von 550 °C beträgt die Konzentration von Na in der Biomasseasche dabei 0,9 mg/g_{Asche}

und liegt damit deutlich unterhalb der bestimmten Werte von K. Über die Temperaturen 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C nimmt die Konzentration von Na in der Asche schließlich Werte von 2,0 mg/g_{Asche}, 2,8 mg/g_{Asche}, 3,3 mg/g_{Asche} sowie 4,2 mg/g_{Asche} an. Auch für das betrachtete Schwermetall Zn lässt sich ein qualitativ ähnlicher Trend der Konzentration in den Biomasseaschen finden, wie es für Na der Fall ist. Unter Beachtung des Anteils von Zn in der eingesetzten Biomasse, kommt diesem asche- bzw. feinstaubbildenden Element eine relative Bedeutung zu, die sogar noch unterhalb derer von Na liegt. Nichtsdestotrotz soll das Verhalten von Zn - stellvertretend für alle enthaltenen Schwermetalle - anhand der Ascheanalyse näher betrachtet werden. Für die Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C stellen sich für die Konzentration von Zn in den Biomasseaschen kontinuierlich steigende Werte von 0,5 mg/g_{Asche}, 0,6 mg/g_{Asche}, 0,7 mg/g_{Asche}, 0,8 mg/g_{Asche} sowie 0,9 mg/g_{Asche} ein. Der relative Anteil von Zn bleibt dabei deutlich hinter dem Einfluss von K auf die analysierten Aschen zurück. Ähnlich wie die asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Na und Zn zeigen auch die Erdalkalimetalle Ca und Mg eine Zunahme der Konzentration in den Biomasseaschen mit steigender Temperatur. Anders als Na und Zn kommt ihnen jedoch eine größere relative Bedeutung zu (vgl. Tabelle 3). Für Ca nimmt die Konzentration in den Biomasseaschen von einem anfänglichen Wert von 0,12 g/g_{Asche} bei einer Temperatur von 550 °C für die Temperaturen 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C schließlich Werte von 0,15 g/g_{Asche}, 0,17 g/g_{Asche}, 0,17 g/g_{Asche} und 0,21 g/g_{Asche} an. Mit steigender Temperatur kommt es somit zu einer Anreicherung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Ca in der zurückbleibenden Asche. Dieses Ergebnis steht dabei im Einklang mit der Analyse der Feststoffphase während der temperaturabhängigen Modellierung (vgl. Tabelle 6). Die Modellierungsergebnisse deuten für höherer Temperaturen auf einen zunehmenden Einfluss der Elemente Ca und Mg auf die Feststoffphase hin. Bzgl. Mg lässt sich ein sehr ähnliches Verhalten hinsichtlich der Konzentration in den Biomasseaschen finden, wie es auch für Ca auftritt. Auch für Mg nimmt die Konzentration in der Asche mit steigender Temperatur zu. Während für die Temperatur von 550 °C eine Konzentration von 0,04 g/g_{Asche} ermittelt wurde, steigt dieser Wert für die Temperaturen 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C auf 0,05 g/g_{Asche}, 0,06 g/g_{Asche}, 0,06 g/g_{Asche} bzw. 0,08 g/g_{Asche} an. Im direkten Vergleich zeigt somit lediglich das asche- bzw. feinstaubbildende Element K einen qualitativ unterschiedlichen Verlauf der Konzentration in den untersuchten Biomasseaschen. Sowohl die Ergebnisse aus Abbildung 16 als auch die Erkenntnisse aus der temperaturabhängigen Modellierung (vgl. Abbildung 7 und Tabelle 6) weisen auf eine relativ hohe Flüchtigkeit des Elements K (insbesondere für erhöhte Temperaturen) und damit einen potenziell großen Einfluss auf die Feinstaubbildung hin. Zur detaillierteren Analyse der Bedeutung von K wird nachfolgend eine alternative Darstellungsform für den Anteil des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in den untersuchten Biomasseaschen eingeführt:

Die Wiederfindungsrate für das asche- bzw. feinstaubbildende Element K beschreibt das Verhältnis zwischen der Menge K, welche für die Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C in den Biomasseaschen gemessen wurde, und der Menge K, die in der Asche für eine Temperatur von 550 °C ermittelt wurde. Damit stellt die Wiederfindungsrate ein Maß für die Freisetzung des Elements K während der thermochemischen Konversion der eingesetzten Biomasse dar. Eine geringe Wiederfindungsrate bzw. eine hohe Freisetzung von K deutet in diesem Zusammenhang potenziell auf eine erhöhte Feinstaubbildung hin.

Abbildung 17 zeigt die Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der analysierten Biomasseasche für die Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C.

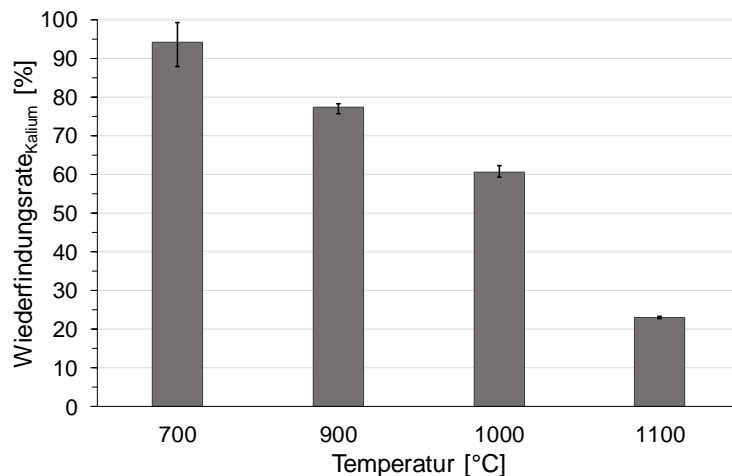


Abbildung 17: Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Kalium in den untersuchten Biomasseaschen bei Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.

Abbildung 17 zeigt, dass die Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in den Biomasseaschen mit steigender Temperatur abnimmt. Für eine Temperatur von 700 °C beträgt die Wiederfindungsrate des Elements K noch 94 %; d. h. ungefähr 6 % des ursprünglich in der Biomasseasche bei einer Temperatur von 550 °C enthaltenen K wurden bis zum Erreichen einer Temperatur von 700 °C bereits freigesetzt. Während sich für die Temperaturen von 900 °C und 1000 °C noch Wiederfindungsraten von 77 % bzw. 61 % finden lassen, beträgt die Wiederfindungsrate für das asche- bzw. feinstaubbildende Elemente K für eine Temperatur von 1100 °C lediglich noch 23 %. Die experimentellen Ergebnisse der chemischen Analysen deuten in diesem Fall also darauf hin, dass mit dem Erreichen einer Temperatur von 1100 °C im Mittel 77 % des in der Biomasseasche bei einer Temperatur von 550 °C enthaltenen K freigesetzt werden.

Im Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Werten für die Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K (vgl. Abbildung 17) und der temperaturabhängigen Modellierung (vgl. Abbildung 11) wird deutlich, dass die real messbare Freisetzung des Elements K den theoretisch modellierten Übergang in die Gasphase noch übertrifft. D. h. der Massenanteil des Elements K in der Gasphase ist für die betrachteten Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C infolge der temperaturabhängigen Modellierung geringer, als es die Freisetzung, gemessen an der experimentell ermittelten Wiederfindungsrate des K, vermuten lässt. Damit erscheint das Potenzial zur Bildung von Feinstaub unter den realen Bedingungen gegenüber der Modellierung sogar noch erhöht.

Begleitend zu der chemischen Analyse der unterschiedlichen Biomasseaschen (550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) wurde eine qualitative Untersuchung der kristallinen Komponenten der verschiedenen Aschen mithilfe der Röntgendiffraktometrie (Siemens D500 Diffraktometer) durchgeführt, um Aussagen bzgl. der Änderungen in der Feststoffphase der Aschen ableiten zu können.

Die mittels Röntgendiffraktometrie identifizierten kristallinen Komponenten der Biomasseaschen für die Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Kristalline Komponenten der Biomasseaschen gemäß der Röntgendiffraktometrie für die Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.

	550 °C	700°C	900 °C	1000 °C	1100 °C
K ₂ SO ₄		x			x
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	x	x			
K ₂ Si ₄ O ₉			x		
Na ₂ CaSiO ₄	x				
CaO		x	x	x	x
CaCO ₃	x				
CaSiO ₃				x	
Ca ₂ SiO ₄					x
Ca ₃ SiO ₅		x			
Ca ₃ Al ₂ O ₆			x		x
MgO	x	x	x	x	x

Tabelle 7 zeigt die kristallinen Komponenten der Biomasseaschen für die Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C. Für das asche- bzw. feinstaubbildende Element K lassen sich in den Aschen für Temperaturen von 550 °C, 700 °C sowie 900 °C kristalline K-Verbindungen nachweisen. Neben dem Auftreten eines Kaliumsilikats (K₂Si₄O₉) in der Biomasseasche bei einer Temperatur von 900 °C, konnten übereinstimmend mit der temperaturabhängigen Modellierung K₂SO₄ und Kalium-Calciumcarbonat (K₂Ca(CO₃)₂) in der Asche identifiziert werden (vgl. Tabelle 6). Im Gegensatz zu den Modellierungsergebnissen deutet die Auswertung der Röntgendiffraktometrie lediglich auf das Vorhandensein einer einzelnen (kristallinen) Na-Verbindung (Na₂CaSiO₄) hin. Die entsprechende Na-Verbindung konnte dabei ausschließlich in der Biomasseasche für eine Temperatur von 550 °C nachgewiesen werden. Demgegenüber steht die Erkenntnis aus der chemischen Analyse der Aschen, dass sich Na mit steigender Temperatur in den Biomasseaschen anreichert (vgl. Abbildung 16). Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass die Röntgendiffraktometrie lediglich eine qualitative Aussage über das Vorhandensein von kristallinen Strukturen in den betrachteten Aschen erlaubt; Aussagen bzgl. amorpher Komponenten oder hinsichtlich der absoluten Menge der analysierten asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente sind dabei jedoch nicht möglich. Für Ca lassen sich neben den Verbindungen, welche auch K bzw. Na enthalten, einige zusätzliche kristalline Komponenten in Abhängigkeit der Temperatur in den Aschen identifizieren. Auffällig ist hierbei jedoch die Verbindung CaO, welche in den Biomasseaschen für die Temperaturen 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C nachgewiesen werden konnte. Diesbezüglich besteht eine gute Übereinstimmung mit den Befunden der Feststoffphasenanalyse aus der temperaturabhängigen Modellierung, die das Auftreten von CaO über einen relativ großen Temperaturbereich (750 °C bis 1400 °C) vermuten lassen (vgl. Tabelle 6). Ähnlich verhält es sich darüber hinaus für das asche- bzw. feinstaubbildende Element Mg. Das Auftreten von Mg in Form von MgO in den Biomasseaschen für Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C, das durch die temperaturabhängige Modellierung suggeriert wurde, konnte mittels der Röntgendiffraktometrie bestätigt werden. Für alle Temperaturen konnte dabei MgO als kristalline Komponente in den Aschen identifiziert werden.

Zwischenfazit: Die chemische Analyse der eingesetzten Biomasse hat gezeigt, dass es - wie bereits anhand der TGA analysiert wurde - zu unterschiedlichsten Umwandlungs- und Zersetzungsreaktionen bei den verschiedenen untersuchten Temperaturen (550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) in der Biomasseasche kommt, die insgesamt u. a. auch zu einem abnehmenden Aschegehalt mit steigender Temperatur führen. Neben der absoluten Menge an anfallender Biomasseasche, ändern sich in Abhängigkeit der Temperatur damit auch die Zusammensetzung der analysierten Aschen. So konnte bspw. mittels der AAS

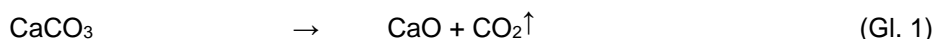
gezeigt werden, dass sich die asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Na, Zn, Ca sowie Mg mit zunehmender Temperatur in der zurückbleibenden Asche aufkonzentrieren, während das Element K mit steigender Temperatur einer zunehmenden Freisetzung unterliegt. Besonders anschaulich lässt sich dieses Verhalten des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K anhand der Wiederfindungsrate verdeutlichen. Dabei deuten die experimentellen Untersuchungen der Biomasseaschen darauf hin, dass sich lediglich noch ca. 23 % des ursprünglich in der Biomasse bzw. der Biomasseasche (550 °C) befindlichen K in der Asche für eine Temperatur von 1100 °C wiederfinden lassen; d. h. etwa 77 % des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K wurden bis zum Erreichen dieser Temperatur bereits freigesetzt. Folglich ergibt sich ein nicht zu unterschätzendes Feinstaubbildungspotenzial für die betrachtete Biomasse. Darüber hinaus konnte die Analyse der Verbrennungsprodukte der untersuchten Biomasse zeigen, dass sich die theoretischen Ergebnisse aus der temperaturabhängigen Modellierung für die Feststoffphase mittels der Röntgendiffraktometrie prinzipiell verifizieren lassen. Eine eindeutige Vereinbarkeit der theoretischen und experimentellen Daten ist schon aufgrund der unterstellten Modellannahmen bzw. des qualitativen Analysecharakters nicht möglich. Insgesamt konnte jedoch gezeigt werden, dass dem asche- bzw. feinstaubbildenden Element K, gerade auch im Hinblick auf die Feinstaubbildung, eine herausragende Rolle während der thermochemischen Konversion von Biomasse zukommt.

Arbeitspaket 2.3: Modellverbesserung

Entsprechend der thermogravimetrischen Analyse (vgl. *Arbeitspaket 2.1: Thermogravimetrische Analysen*) sowie der chemischen Analyse der Verbrennungsprodukte (vgl. *Arbeitspaket 2.2: Chemische Analysen der Verbrennungsprodukte*) der untersuchten Biomasse sollen nachfolgend ggf. auftretende Bildungs- bzw. Umwandlungsreaktionen - insbesondere auch im Hinblick auf das asche- bzw. feinstaubbildende Element K - abgeleitet und näher ausgeführt werden.

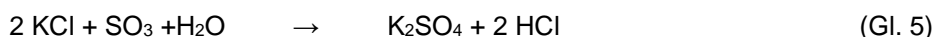
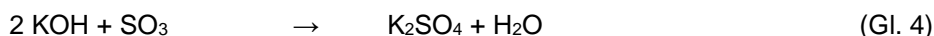
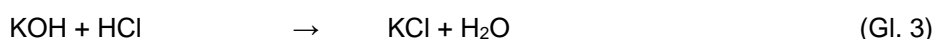
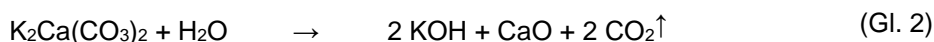
So kommt es u. a. während der thermischen Behandlung der analysierten Biomasse bzw. der resultierenden Aschen zu einer gasförmigen Freisetzung von CO₂ aus Ca-Verbindungen (z. B. CaCO₃) zwischen Temperaturen von 550 °C und 700 °C (vgl. Tabelle 7), welche mit einem nicht unerheblichen Masseverlust der Probe einhergeht (vgl. Abbildung 13 und Abbildung 14).

550 °C bis 700 °C:

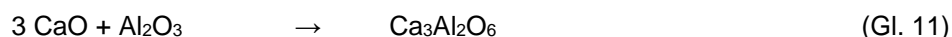
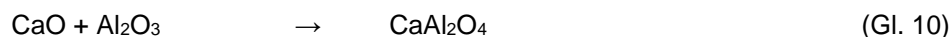
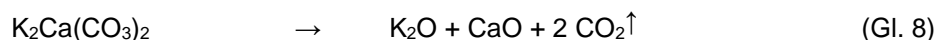
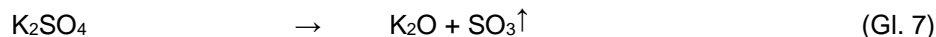
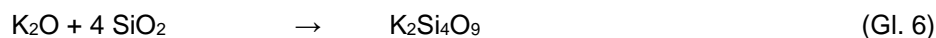


Hinsichtlich des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K kann es schließlich in Gegenwart von H₂O-Dampf durch die Dissoziation von K-Carbonaten (z. B. K₂Ca(CO₃)₂) zu einer Freisetzung von gasförmigen KOH im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 900 °C kommen (vgl. Tabelle 7). Die Zersetzung der K-Carbonate führt dabei ebenfalls zu einer Reduktion der Probenmasse infolge der KOH- bzw. CO₂-Freisetzung (vgl. Abbildung 13 und Abbildung 14). Das freigesetzte KOH kann dabei - das Vorhandensein eines geeigneten Reaktionspartners vorausgesetzt - weiterreagieren.

700 °C bis 900 °C:

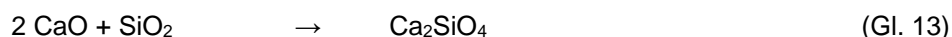
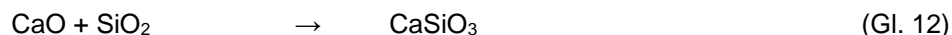


Für Si-reiche Aschen kann es darüber hinaus zur Bildung von niedrigschmelzenden K-Silikaten kommen (z. B. $K_2Si_4O_9$). Des Weiteren kann Si mit vorhandenem Ca in der Asche reagieren und entsprechende Ca-Silikate (z. B. Ca_3SiO_5) bilden. Neben Si reagiert Ca in dem betrachteten Temperaturbereich (700 °C bis 900 °C) allerdings auch mit Al unter Bildung von Ca-Al-Verbindungen (z. B. $Ca_3Al_2O_6$).



Für höhere Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C kommt es dann zur Bildung bzw. Umstrukturierung von Ca-Silikaten in der Biomasseasche (vgl. Tabelle 7).

900 °C bis 1100 °C:



Zwischenfazit: Während der thermischen Behandlung von Biomasse kommt es zu einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionen sowohl in der Asche als auch in der Gasphase. Neben der jeweils vorherrschenden Temperatur, üben auch die lokalen Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Verbindungen einen wesentlichen Einfluss auf die ablaufenden Umwandlungs- bzw. Umstrukturierungsreaktionen aus. Im Hinblick auf das asche- bzw. feinstaubbildenden Element K ist davon auszugehen, dass es bereits bei Temperaturen von 700 °C bis 900 °C zu ersten Reaktionen kommt, die eine - wenigstens teilweise - gasförmige Freisetzung des Elements aus der Asche bedingen. In diesem Kontext kommt den Verbindungen KOH, KCl sowie K_2SO_4 eine besondere Bedeutung zu. Additive bieten hier die Möglichkeit, durch die gezielte Zugabe einer geeigneten Substanz, in die Aschechemie bzw. die ablaufenden Reaktionen einzugreifen und diese entsprechend zu verändern. Nachfolgend sollen daher geeignete Additive zur Reduktion der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K identifiziert und anschließend experimentell untersucht werden.

Arbeitspaket 3: Beeinflussung der Feinstaub- und Aschebildungsreaktionen durch Additive

Aufbauend auf den zuvor gewonnenen Erkenntnissen bzgl. des temperaturabhängigen Verhaltens der analysierten Biomasse bzw. der resultierenden Biomasseaschen sollen in diesem Arbeitspaket geeignete Additive identifiziert werden, welche in der Lage sind, insbesondere die gasförmige Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K zu reduzieren. Hinsichtlich der Auswahl potenziell geeigneter Additive wird dabei u. a. auf die temperaturabhängige Modellierung zurückgegriffen.

Arbeitspaket 3.1: Identifikation von Additiven

Allgemein gilt die Chemisorption, d. h. eine chemische Reaktion, welche zur Umwandlung der problematischen asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente in hochtemperaturstabile Verbindungen führt, als bevorzugter Wirkmechanismus von Additiven zur Minderung anorganischer Feinstaubemissionen während der Verbrennung von holzartiger Biomasse in Kleinf Feuerungsanlagen [33]. Hinsichtlich der chemischen Einbindung unerwünschter Verbindungen (z. B. KOH, KCl, K₂SO₄) kommt dabei eine Vielzahl von Additiven in Betracht. Zur Vereinfachung bzw. zur besseren Übersichtlichkeit lassen sich diese Additive anhand ihrer reaktiven Bestandteile in unterschiedliche Gruppen einordnen. Je nach Literatur lassen sich unterschiedliche Namen bzw. eine unterschiedliche Anzahl von Additivgruppen ableiten [33,44]. Wissenschaftlicher Konsens herrscht dabei jedoch insbesondere im Hinblick auf die sogenannten Aluminiumsilikat- bzw. Aluminium-basierten Additive, wie bspw. Kaolin, Zeolith oder Bentonit, die unter Bildung von Kaliumaluminiumsilikaten z. B. zur Einbindung von Verbindungen des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K führen können. Zu den weiteren Additivgruppen gehören die Calcium-basierten, die Phosphor-basierten, die Schwefel-basierten und/oder die sogenannte Gruppe der weiteren Additive.

Ausgehend von einer Vorauswahl an möglicherweise geeigneten Additiven, welche anhand der einschlägigen Literatur bzw. auf Basis vorhandener Erfahrungen festgelegt wurden, wurden in einem ersten Schritt temperaturabhängige Modellierungen für die identifizierten Additive durchgeführt, um den theoretischen Effekt dieser Zuschlagstoffe auf die Gasphasenzusammensetzung zu untersuchen. Tabelle 8 zeigt die im Zuge dieser Untersuchungen analysierten Additive sowie ihre Zuordnung zu den eingangs erwähnten Additivgruppen.

Tabelle 8: Additive sowie zugehörige Additivgruppen für die temperaturabhängige Modellierung der Einbindung problematischer Elemente hinsichtlich der Feinstaubbildung.

Additivgruppe	Additiv	
Aluminiumsilikat-basiert	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinit
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anorthit
Calcium-basiert	CaCO ₃	Calciumcarbonat
	CaMg(CO ₃) ₂	Calciummagnesiumcarbonat
	CaSiO ₃	Calciumsilikat
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Calciumphosphat
Phosphor-basiert		
weitere Additive	Al(OH) ₃	Aluminiumhydroxid
	TiO ₂	Titandioxid

Nachfolgend sind ausgewählte Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung für einen Teil der in Tabelle 8 genannten Additive dargestellt. Auf eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse für die Additive Calciumcarbonat (CaCO₃) und Calciummagnesiumcarbonat (CaMg(CO₃)₂) wird an dieser Stelle verzichtet, da

sich während der Modellierung keine signifikanten Reduktionswirkungen hinsichtlich der Freisetzung möglicher Feinstaubbildner identifizieren ließen.

In Abbildung 18 sind die Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die temperaturabhängigen Modellierung der Additive Kaolinit und Anorthit bei Additivgehalten von 0,5 ma.% und 2,0 ma.% sowie ein Referenzfall ohne Additiv dargestellt.

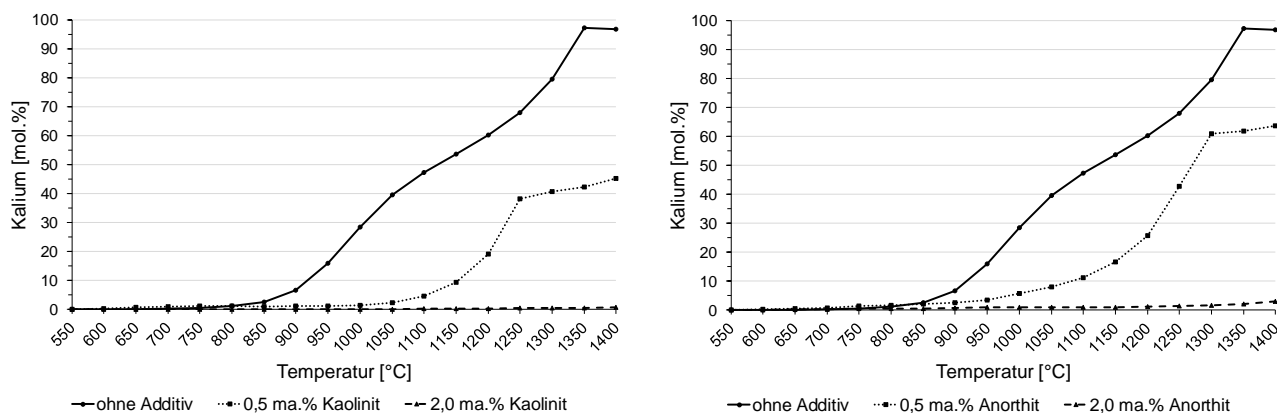


Abbildung 18: Modellierte Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Kaolinit und Anorthit (0,5 ma.% und 2,0 ma.%) sowie den unadditivierten Referenzfall.

Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung für die Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K anhand der Additive Kaolinit und Anorthit sowie anhand eines unadditivierten Referenzfalls. Die betrachteten Additivgehalte der beiden Additive betragen 0,5 ma.% und 2,0 ma.%. Für Kaolinit lässt sich bei einem Additivgehalt von 0,5 ma.% bis zu einer Temperatur von ca. 1050 °C lediglich eine geringe Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase finden. Demgegenüber befinden sich für den unadditivierten Referenzfall bei gleicher Temperatur (1050 °C) bereits 40 mol.% des K in der Gasphase. Mit steigender Temperatur nimmt dann auch für 0,5 ma.% Kaolinit die gasförmige Freisetzung des Elements K bis zu einer Temperatur von etwa 1250 °C stetig zu; gleiches gilt entsprechend für den unadditivierten Referenzfall. Ab 1250 °C flacht der Anstieg der Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K dann deutlich ab. Für eine Temperatur von 1400 °C und einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Kaolinit beträgt die Gasphasenkonzentration des Elements K etwa 45 mol.%, während die Konzentration für den unadditivierten Fall für eine identische Temperatur (1400 °C) bei ca. 97 mol.% liegt. D. h. die Beigabe von 0,5 ma.% Kaolinit führt teilweise - je nach betrachteter Temperatur - zu einer deutlich reduzierten gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K. Durch einen erhöhten Additivgehalt lässt sich dieser Effekt nochmals verstärken. Für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Kaolinit lässt sich die Freisetzung von K in die Gasphase über den analysierten Temperaturbereich (550 °C bis 1400 °C) fast vollständig unterdrücken. Dabei beträgt die maximale Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase für eine Temperatur von 1400 °C lediglich ca. 1 mol.%. Ein qualitativ ähnliches Ergebnis liefert die temperaturabhängige Modellierung für das Additiv Anorthit. Gegenüber Kaolinit führt die Beigabe von 0,5 ma.% Anorthit im unteren Temperaturbereich bis ca. 1050 °C jedoch zu einer leicht erhöhten Freisetzung von bis zu ca. 8 mol.% des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K. Dabei bleibt die gasförmige Freisetzung des Elements K jedoch deutlich hinter der Freisetzung für den unadditivierten Referenzfall zurück. Bis zum Erreichen einer Temperatur von 1300 °C nähern sich die Verläufe der Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für 0,5 ma.% Anorthit und den unadditivierten Referenzfall wiederum an. Für eine Temperatur von 1300 °C beträgt die Gasphasenkonzentration des Elements K bei 0,5 ma.% Anorthit 61 mol.%, während sie für den unadditivierten Referenzfall einen

Wert von 79 mol.% annimmt. Zwischen den Temperaturen von 1300 °C und 1400 °C flacht der Anstieg der Freisetzung von K unter Beigabe von 0,5 ma.% Anorthit gegenüber des unadditiven Referenzfalls nochmals deutlich ab. Bei einer Temperatur von 1400 °C beträgt die Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements in der Gasphase ca. 64 mol.%. Durch Erhöhung des Additivgehalts auf 2,0 ma.% Anorthit lässt sich die Reduktionswirkung hinsichtlich der gasförmigen Freisetzung des Elements K nochmals deutlich steigern. Analog zu den Ergebnissen für 2,0 ma.% Kaolinit kommt es auch unter Einsatz von 2,0 ma.% Anorthit lediglich zu einer maximalen Gasphasenkonzentration (1400 °C) des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K von etwa 3 mol.%.

Die Ergebnisse in Abbildung 18 zeigen, dass bereits ein Additivgehalt von 0,5 ma.% zu deutlichen Effekten hinsichtlich der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K führen kann. Ein großer Einfluss geht bei dieser Betrachtung jedoch von der zugrundeliegenden Temperatur aus. Durch die Erhöhung des Additivgehalts auf bspw. 2,0 ma.% lassen sich diese temperaturbedingten Abhängigkeiten jedoch ausgleichen, wodurch deutlich besser Ergebnisse erzielt werden können. Im direkten Vergleich zeigt Kaolinit gegenüber Anorthit marginal bessere Reduktionseffekte auf die gasförmige Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K; dies gilt sowohl für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% als auch für 2,0 ma.%.

Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung bzgl. der Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat bei Additivgehalten von 0,5 ma.% und 2,0 ma.% sowie einen unadditiven Referenzfall.

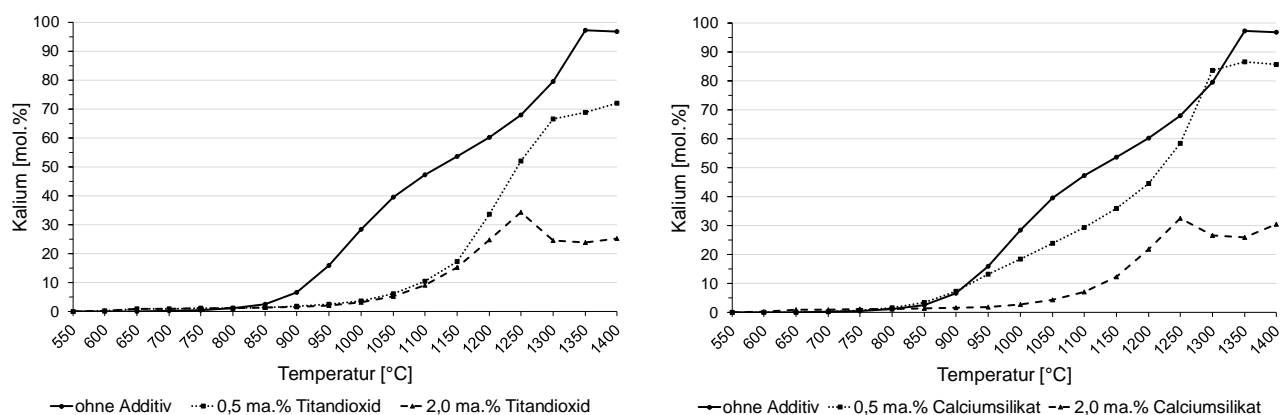


Abbildung 19: Modellierter Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat (0,5 ma.% und 2,0 ma.%) sowie den unadditiven Referenzfall.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat bzgl. der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K sind in Abbildung 19 dargestellt. Das Additiv Titandioxid zeigt dabei bis zu einer Temperatur von ca. 1150 °C sowohl für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% als auch für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% einen annähernd identischen Verlauf; d. h. die gasförmige Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K ist gegenüber des unadditiven Referenzfalls deutlich gemindert. Für eine Temperatur von 1150 °C beträgt die Gasphasenkonzentration des Elements K für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Titandioxid etwa 17 mol.%, während die Konzentration für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Titandioxid einen Wert von ca. 15 mol.% annimmt. Während sich die Gasphasenkonzentration des Elements K für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Titandioxid mit steigender Temperatur zwischen 1150 °C und 1300 °C immer mehr dem unadditiven Referenzfall annähert, steigt die Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Titandioxid nur noch bis zu einer Temperatur von 1250 °C an. In der Folge, d. h. ab einer Temperatur

von 1300 °C für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Titandioxid bzw. ab einer Temperatur von 1250 °C für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Titandioxid, flacht der Anstieg der Gasphasenkonzentration des Elements K für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Titandioxid bis zum Erreichen einer Temperatur von 1400 °C gegenüber der Referenzkurve ohne Additiv deutlich ab, während die Konzentration für eine Additivgehalt von 2,0 ma.% sogar leicht rückläufig ist. Für eine Temperatur von 1400 °C beträgt die Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K bei einem Additivgehalt von 0,5 ma.% bzw. 2,0 ma.% Titandioxid entsprechend 72 mol.% bzw. 25 mol.%. Die Erhöhung des Additivgehalts führt - für entsprechend hohe Temperaturen - damit auch zu einer erheblichen Verbesserung der Reduktionswirkung des Additivs. Ein anderes Verhalten lässt sich hinsichtlich der Reduktionswirkung des Additivs Calciumsilikat finden. Für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Calciumsilikat kommt es erst ab einer Temperatur von 950 °C zu einer reduzierten Freisetzung von gasförmigen K gegenüber des unadditvierten Referenzfalls. Bis zu einer Temperatur von 1250 °C liegt die Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Calciumsilikat dann unterhalb derer des unadditvierten Referenzfalls. Während die Freisetzung des Elements K für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% bei einer Temperatur von 1300 °C sogar begünstigt scheint, liegt die Gasphasenkonzentration des Elements K bis zum Erreichen einer Temperatur von 1400 °C anschließend wieder unterhalb der Referenzkurve ohne Additiv. Für eine Temperatur von 1400 °C beträgt die Gasphasenkonzentration des Elements K bei einem Additivgehalt von 0,5 ma.% Calciumsilikat 86 mol.%. Für einen erhöhten Additivgehalt von 2,0 ma.% Calciumsilikat lassen sich demgegenüber deutlich besser Reduktionswirkungen durch das Additiv erzielen. Hier zeigt sich prinzipiell ein sehr ähnlicher Verlauf der Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K wie für das Additiv Titandioxid (2,0 ma.%). Bis zu einer Temperatur von 1250 °C nimmt die Konzentration von gasförmigen K stetig zu; bleibt dabei jedoch deutlich hinter der Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K im unadditvierten Referenzfall zurück. Anschließend kommt es zu einer Reduktion der Gasphasenkonzentration des Elements K. Für eine Temperatur von 1400 °C beträgt die Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K bei einem Additivgehalt von 2,0 ma.% Calciumsilikat dann ca. 30 mol.%.

Im Vergleich mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Modellierung für die Additive Kaolinit und Anorthit aus Abbildung 18, weisen die Ergebnisse der Additive Titandioxid und Calciumsilikat in Abbildung 19 auf geringere Reduktionseffekte bzgl. der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K hin. Dennoch zeigen sich auch hier maßgebliche Einflüsse des Additivgehalts und des Temperaturniveaus auf die erzielbare Minderungswirkung.

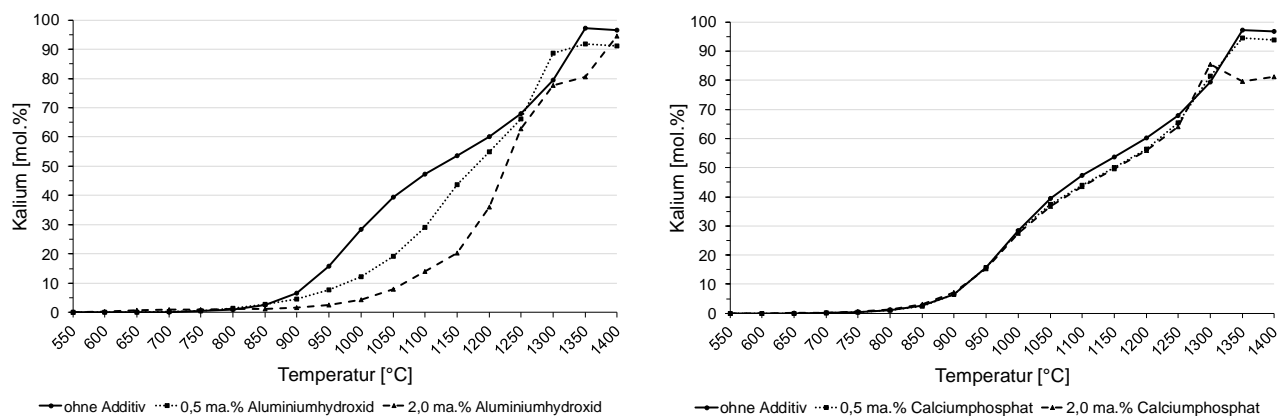


Abbildung 20: Modellierter Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumphosphat (0,5 ma.% und 2,0 ma.%) sowie den unadditvierten Referenzfall.

Die Ergebnisse der Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumphosphat mit Additivgehalten von 0,5 ma.% und 2,0 ma.% sowie für einen unadditivierten Referenzfall sind in Abbildung 20 dargestellt. Abbildung 20 zeigt die modellierte Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumphosphat sowie für einen Referenzfall ohne Additiv. Für das Additiv Aluminiumhydroxid lässt sich sowohl für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% als auch für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% bis zum Erreichen einer Temperatur von 1250 °C eine gegenüber dem unadditivierten Referenzfall geringere Gasphasenkonzentration des Elements K finden. Der auftretende Reduktionseffekt ist dabei für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Aluminiumhydroxid größer als für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Aluminiumhydroxid. Für eine Temperatur von 1300 °C überschreitet die Gasphasenkonzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K dann jene für den unadditivierten Referenzfall, während sich dieses Verhältnis für die höheren Temperaturen ab 1350 °C dann wieder umkehrt; d. h. für Temperaturen von 1350 °C bzw. 1400 °C liegt die Freisetzung des Elements K für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Aluminiumhydroxid unterhalb derer des Referenzfalls ohne Additiv. Anders als für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Aluminiumhydroxid zeigt der Additivgehalt von 2,0 ma.% Aluminiumhydroxid auch für Temperaturen oberhalb von 1250 °C eine reduzierte Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K gegenüber des unadditivierten Referenzfalls. Für eine Temperatur von 1400 °C überschreitet die Gasphasenkonzentration des Elements K jedoch jene Konzentration bei 0,5 ma.% Aluminiumhydroxid. Die Gasphasenkonzentrationen des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K betragen für eine Temperatur von 1400 °C entsprechend 94 mol.% für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Aluminiumhydroxid bzw. 91 mol.% für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Aluminiumhydroxid. Auch für das Additiv Aluminiumhydroxid lassen sich in diesem Zusammenhang deutliche Abhängigkeiten von dem Additivgehalt bzw. der betrachteten Temperatur hinsichtlich der erzielbaren Reduktionseffekt auf die gasförmige Freisetzung des Elements K ableiten. Das Additiv Calciumphosphat zeigt dagegen keine bis marginale Änderungen in der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K gegenüber des unadditivierten Referenzfalls. Lediglich für die Temperaturbereiche von 1050 °C bis 1250 °C bzw. 1350 °C bis 1400 °C lassen sich reduzierte Gasphasenkonzentration des Elements K für Additivgehalte von 0,5 ma.% Calciumphosphat und 2,0 ma.% Calciumphosphat identifizieren. Während die Reduktionswirkung zwischen 1050 °C und 1250 °C für beide Additivgehalte annähernd identisch ausfällt, führt ein höherer Additivgehalt von 2,0 ma.% Calciumphosphat im Temperaturbereich von 1350 °C bis 1400 °C zu einer reduzierten gasförmigen Freisetzung des Elements K gegenüber eines Additivgehalts von 0,5 ma.% Calciumphosphat bzw. des unadditivierten Referenzfalls. Für eine Temperatur von 1400 °C betragen die Gasphasenkonzentrationen des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für Additivgehalte von 0,5 ma.% Calciumphosphat bzw. 2,0 ma.% Calciumphosphat entsprechend ca. 94 mol.% bzw. 81 mol.%.

Während das Additiv Aluminiumhydroxid für niedrige Temperaturbereiche ähnliche Minderungswirkungen bzgl. der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K wie die Additive Titandioxid und Calciumsilikat (vgl. Abbildung 19) zeigt, bleibt es für höhere Temperaturen deutlich hinter den anderen analysierten Additiven zurück. Für das Additiv Calciumphosphat lassen sich anhand der temperaturabhängigen Modellierung dagegen keine signifikanten Reduktionseffekte hinsichtlich des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K erkennen; d. h. unabhängig von dem gewählten Additivgehalt sowie der betrachteten Temperatur tritt kaum eine Reduktion der Gasphasenkonzentration des Elements K gegenüber des unadditivierten Referenzfalls auf.

Die Analysen mittels der temperaturabhängigen Modellierung haben gezeigt, dass es in Abhängigkeit des verwendeten Additivgehalts bzw. in Abhängigkeit der untersuchten Temperatur zu teils deutlich unterschiedlichen Ergebnissen für die verschiedenen Additive kommen kann. Um den experimentellen Aufwand zu reduzieren bzw. aus ökonomischen Sichtpunkten, bietet es sich an, die Auswahl auf einen festen Additivgehalt zu beschränken. Zu diesem Zweck wurden die Modellierungsergebnisse in einer anderen Form ausgewertet.

Abbildung 21 zeigt die erzielte Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase bezogen auf den unadditivierte Referenzfall in Abhängigkeit von dem gewählten Additivgehalt (0,5 ma.%, 1,0 ma.%, 1,5 ma.% sowie 2,0 ma.%) für Temperaturen von 1000 °C und 1200 °C. Die Auswahl der beiden Temperaturniveaus geht auf die typischen Betriebstemperaturen von holzbeschickten Kleinfeuerungsanlagen zurück [40].

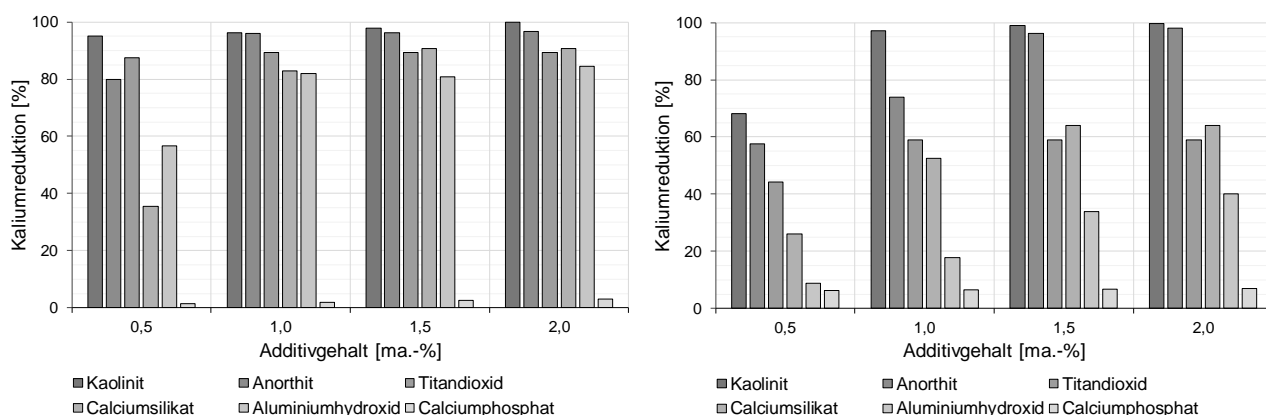


Abbildung 21: Modellierte Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase in Abhängigkeit des Additivgehalts für die Temperaturen 1000 °C (links) und 1200 °C (rechts).

Abbildung 21 zeigt für das Additiv Kaolinit bei einer Temperatur von 1000 °C unabhängig von dem gewählten Additivgehalt eine ausgeprägte Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase. Zwar nimmt die Reduktionswirkung des Additivs Kaolinit mit steigendem Additivgehalt zu, durch die bereits anfänglich hohe Reduktion des Elements K in der Gasphase für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Kaolinit fällt die weitere Steigerung der Reduktionswirkung für die Additivgehalte 1,0 ma.%, 1,5 ma.% sowie 2,0 ma.% jedoch sehr moderat aus. Für die betrachtete Temperatur von 1000 °C beträgt die Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase bei einem Additivgehalt von 0,5 ma.% Kaolinit 95 % gegenüber dem unadditivierten Referenzfall; für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Kaolinit steigt dieser Wert dann auf ca. 100 %, d. h. es kommt zu einer vollständigen Unterdrückung der gasförmigen Freisetzung des Elements K. Verglichen mit Kaolinit zeigt das Additiv Anorthit insbesondere für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% bei einer Temperatur von 1000 °C eine deutlich schwächere Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in Gasphase. Für höhere Additivgehalte, d. h. für 1,0 ma.% Anorthit, 1,5 ma.% Anorthit bzw. 2,0 ma.% Anorthit, lassen sich dann vergleichbare - wenn auch minimal geringere - Reduktionswirkungen hinsichtlich Kaolinit für das Additiv Anorthit bei einer Temperatur von 1000 °C finden. Dabei beträgt die Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Anorthit bei einer Temperatur von 1000 °C noch etwa 80 %, wohingegen unter identischen Temperaturbedingungen (1000 °C) für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Anorthit bereits eine Reduktionswirkung von knapp 97 % erreicht wird. Für das Additiv Titandioxid deutet Abbildung 21 daraufhin, dass eine Steigerung des Additivgehalts nicht zu einem deutlichen Anstieg der Reduktion des gasförmigen Elements K bei einer Temperatur von 1000 °C führt. Während für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Titandioxid

bei einer Temperatur von 1000 °C eine Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K um ca. 87 % in der Gasphase erreicht wird, beträgt die analoge Reduktion für die Additivgehalt 1,0 ma.% Titandioxid, 1,5 ma.% Titandioxid bzw. 2,0 ma.% Titandioxid jeweils etwa 89 %. Die beiden Additive Calciumsilikat und Aluminiumhydroxid weisen dagegen eine zunehmende Reduktionswirkung infolge eines steigenden Additivgehalts bei einer Temperatur von 1000 °C auf. Besonders ausgeprägt ist die relative Steigerung der Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K dabei für die Zunahme des Additivgehalts von 0,5 ma.% auf 1,0 ma.%. Mit steigendem Additivgehalt nimmt die Reduktionswirkung bei einer Temperatur von 1000 °C für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Calciumsilikat bzw. 0,5 ma.% Aluminiumhydroxid von etwa 34 % bzw. 57 % bis zum Erreichen eines Additivgehalts von 2,0 ma.% Calciumsilikat bzw. 2,0 ma.% Aluminiumhydroxid auf einen Wert von ca. 91 % bzw. 85 % zu. Anders als für die Additive Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat und Aluminiumhydroxid fällt die erzielbare Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase bei einer Temperatur von 1000 °C für das Additiv Calciumphosphat deutlich geringer bzw. vernachlässigbar aus (vgl. Abbildung 21). Die anfängliche Reduktionswirkung für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Calciumphosphat von ungefähr 1 % steigert sich mit zunehmenden Additivgehalt lediglich bis auf einen Wert von knapp 3 % (2,0 ma.% Calciumphosphat) für eine Temperatur von 1000 °C. Ein qualitativ ähnliches Verhalten der untersuchten Additive (Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumphosphat) wie bei einer Temperatur von 1000 °C lässt sich auch für eine Temperatur von 1200 °C identifizieren, obgleich die quantitativen Ergebnisse anders ausfallen (vgl. Abbildung 21). Für eine Temperatur von 1200 °C weist das Additiv Kaolinit - anders als bei einer Temperatur von 1000 °C - eine deutliche Zunahme der Reduktionswirkung bezüglich der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K zwischen den Additivgehalten von 0,5 ma.% Kaolinit und 1,0 ma.% Kaolinit auf. Ausgehend von einem Additivgehalt von 1,0 ma.% Kaolinit kommt es bei einer Temperatur von 1200 °C durch die weitere Steigerung des Additivgehalts (1,5 ma.% bzw. 2,0 ma.%) nur noch zu einem moderaten Zuwachs der Reduktionswirkung. D. h. für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Kaolinit beträgt die Reduktionswirkung hinsichtlich des gasförmigen Elements K bei einer Temperatur von 1200 °C etwa 68 %, während dieser Wert für einen Additivgehalt von 1,0 ma.% Kaolinit auf 97 % ansteigt. Durch die weitere Erhöhung des Additivgehalt kommt es dann lediglich noch zu einer marginalen Steigerung der Reduktionswirkung; für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Kaolinit bei einer Temperatur von 1200 °C wird ein Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase um fast 100 % erreicht. Auch für das Additiv Anorthit kommt es zwischen den Additivgehalten von 0,5 ma.% Anorthit und 1,5 ma.% Anorthit zu einer deutlichen Zunahme der Reduktionswirkung, während der Übergang von 1,5 ma.% Anorthit zu 2,0 ma.% Anorthit lediglich noch zu einer geringen Steigerung der Reduktion des Elements K in der Gasphase bei einer Temperatur von 1200 °C führt. Die anfängliche Reduktion um ca. 58 % für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Anorthit bei einer Temperatur von 1200 °C erhöht sich schließlich bis zu einem Additivgehalt von 2,0 ma.% Anorthit auf einen Wert von etwa 98 %. Das Additiv Titandioxid zeigt auch für eine Temperatur von 1200 °C ein Verhalten, bei dem es zwischen den Additivgehalten von 0,5 ma.% und 1,0 ma.% zu einer Zunahme der Reduktionswirkung kommt, während für die Additivgehalte 1,5 ma.% bzw. 2,0 ma.% - analog zur Temperatur von 1000 °C - keine weitere Steigerung der Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K im Vergleich zum Additivgehalt von 1,0 ma.% erzielt werden kann. Für eine Temperatur von 1200 °C steigt die Reduktion des Elements K in der Gasphase zwischen 0,5 ma.% Titandioxid und 1,0 ma.% Titandioxid von knapp 44 % auf 59 % an; für Additivgehalte von 1,5 ma.% Titandioxid bzw. 2,0 ma.% Titandioxid wird dann ebenfalls eine Reduktion um 59 % erreicht. Die Reduktionswirkung der Additive Calciumsilikat und Aluminiumhydroxid steigert sich für eine Temperatur von 1200 °C, ähnlich wie bei einer Temperatur von 1000 °C, in Abhängigkeit des Additivgehalts. Während bei einer Temperatur von 1200 °C die geringste

Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Gasphase für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Calciumsilikat bzw. 0,5 ma.% Aluminiumhydroxid von ca. 26 % bzw. 9 % gefunden wird, steigert sich die Reduktionswirkung für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Calciumsilikat bzw. 2,0 ma.% Aluminiumhydroxid schließlich auf einen Wert von knapp 64 % bzw. 40 %. Das Additiv Calciumphosphat zeigt auch für eine Temperatur von 1200 °C die geringste Reduktionswirkung bezüglich der gasförmigen Freisetzung des Elements K. Mit steigendem Additivgehalt kommt es für Calciumphosphat zu einem marginalen Anstieg der K-Reduktion bei einer Temperatur von 1200 °C. Von anfänglichen 6 % für einen Additivgehalt von 0,5 ma.% Calciumphosphat steigert sich die Reduktionswirkung des Additivs bei einer Temperatur von 1200 °C lediglich bis auf einen Wert von 7 % für einen Additivgehalt von 2,0 ma.% Calciumphosphat.

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung (vgl. Abbildung 21) für die analysierten Additive (Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumphosphat) bei Temperaturen von 1000 °C und 1200 °C auf eine gute bis sehr gute Reduktionswirkung der Additive Kaolinit und Anorthit hin. Die Additive Titandioxid, Calciumsilikat und Aluminiumhydroxid zeigen für moderater Temperaturen (1000 °C) gute Ergebnisse bezüglich ihrer Reduktionswirkung, während sie für höhere Temperaturen (1200 °C) etwas an Effektivität verlieren. Das Additiv Calciumphosphat zeigt sowohl für eine Temperatur von 1000 °C als auch 1200 °C eine eher unbefriedigende Reduktionswirkung.

Anhand der Ergebnisse in Abbildung 21 - insbesondere für das Additiv Kaolinit - wird sowohl aus laborpraktischen Überlegungen als auch aus ökonomischen Gesichtspunkten ein Additivgehalt von 1,0 ma.% für die experimentellen Untersuchungen festgelegt. Diese Festlegung des Additivgehalts deckt sich darüber hinaus mit bestehenden Untersuchungen in der Literatur [26].

Zwischenfazit: Anhand der temperaturabhängigen Modellierung konnte für ausgewählte Additive gezeigt werden, dass sich sowohl in Abhängigkeit des Additivgehaltes als auch der betrachteten Temperatur unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der Gasphasenkonzentration und damit der Reduktion des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K erzielen lassen. Die analysierten Additive zeigen dabei teils sehr unterschiedliches Verhalten. Aufbauend auf den erfolgten theoretischen Betrachtungen wird für die nachfolgende experimentelle Verifizierung der Additive ein Additivgehalt von 1,0 ma.% gewählt.

Arbeitspaket 4: Experimentelle Verifizierung der Biomasse-Additiv-Mischungen

In diesem Arbeitspaket werden die zuvor ausgewählten Additive - insbesondere zur Reduktion der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K - näher charakterisiert bzw. analysiert. Analog zu der untersuchten (reinen) Biomasse werden dazu u. a. thermogravimetrische Analysen der verschiedenen Biomasse-Additiv-Mischungen bzw. der jeweils resultierenden Aschen durchgeführt. Außerdem werden die Aschen der unterschiedlichen Biomasse-Additiv-Mischungen im Zuge der experimentellen Verifizierung ebenfalls einer chemischen Analyse unterzogen.

Arbeitspaket 4.1: Thermogravimetrische Analysen

Die experimentelle Verifizierung der Biomasse-Additiv-Mischungen mittels der TGA erfolgt analog zum Vorgehen bei der Verifizierung der eingesetzten Biomasse bzw. Holzhackschnitzel (vgl. *Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse*). Dazu werden in einem ersten Schritt die zu untersuchenden Biomasse-Additiv-Mischungen hergestellt, indem 1,0 ma.% eines jeden Additivs, d. h. Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat (vgl. *Arbeitspaket 3: Beeinflussung der Feinstaub- und Aschebildungsreaktionen durch Additive*), zu der Biomasse hinzugefügt werden. Die resultierenden Mischungen werden dann gemäß Norm DIN EN ISO 18122 [41] in einem Muffelofen bei 550 °C verascht. Anschließend werden jeweils etwa 5 - 10 mg der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) in einen Korundtiegel (Al_2O_3) mit einem Volumen von 150 μl eingewogen und der TGA zugeführt. Während der TGA werden die Proben bei einer Heizrate von 10 K/min unter einer Luftatmosphäre auf verschiedene Zieltemperaturen (700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) aufgeheizt. Die Änderung der Probenmasse wird dabei kontinuierlich mit einer Abtastrate von 1 Hz erfasst.

Abbildung 22 stellt die Masseänderung der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) für die Additive Kaolinit und Anorthit bei einer Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre im Vergleich zu unadditiverter Biomasseasche (550 °C) dar. Des Weiteren sind in Abbildung 22 sowohl die Veraschungstemperatur (550 °C) als auch die verschiedenen Zieltemperaturen (700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) dargestellt.

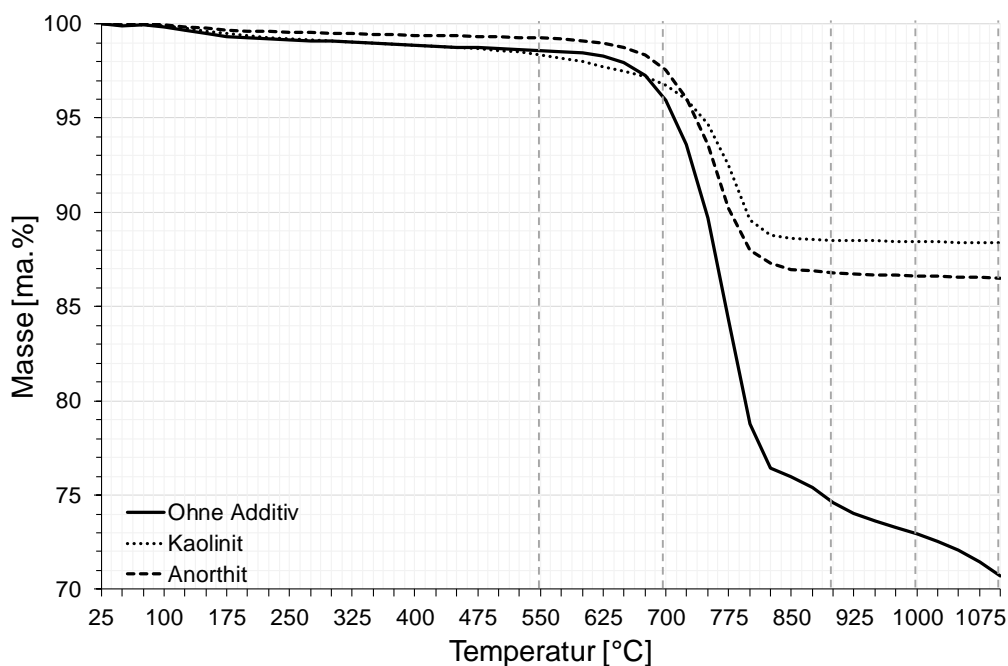


Abbildung 22: Thermogravimetrische Analyse der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) für die Additive Kaolinit und Anorthit im Vergleich zu unadditiverter Biomasseasche (550 °C) für eine Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre.

Die Ergebnisse der TGA zeigen für die Additive Kaolinit und Anorthit sowie für die unadditivierte Referenzprobe in Abbildung 22 bis zu einer Temperatur von 550 °C einen annähernd identischen Verlauf. Der auftretende

Masseverlust bis zu einer Temperatur von 550 °C von ca. 1 - 2 ma.% lässt sich dabei im Wesentlichen auf die Freisetzung von adsorbierten Wasser zurückführen. Zwischen den Temperaturen von 550 °C bis 700 °C kann es dann zu einer ersten Zersetzung von Carbonaten in den verschiedenen Aschen kommen (vgl. Tabelle 9 und Tabelle 10), welche sich ebenfalls durch eine Reduktion der Probemasse äußert. Der gesamte Masseverlust bis zu einer Temperatur von 700 °C liegt dabei für alle drei Proben unterhalb von 5 ma.% und ist damit verhältnismäßig gering. Für den Temperaturbereich von 700 °C bis 900 °C kommt es dann sowohl für die untersuchten Additive Kaolinit und Anorthit als auch für die unadditivierte Referenzprobe zum stärksten Masseverlust. Mit dem Erreichen einer Temperatur von 900 °C stellt sich für Kaolinit eine Probenmasse von ca. 89 ma.% bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Aschemenge (550 °C) ein, während der Rückstand für das Additiv Anorthit bei gleicher Temperatur (900 °C) immerhin noch etwa 87 ma.% beträgt. Im Vergleich zu den Additiven zeigt die unadditivierte Referenzprobe einen deutlich ausgeprägteren Masseverlust. Bei einer Temperatur von 900 °C beträgt die Masse der unadditivierten Referenzprobe lediglich noch ungefähr 75 ma.% der Ausgangsmasse (550 °C). Bei der Interpretation der in Abbildung 22 dargestellten Ergebnisse der TGA gilt es zu berücksichtigen, dass es durch die Beimischung der Additive zu einer deutlichen Erhöhung des Aschegehalts kommt, d. h. durch die Zugabe der Additive wird der inerte Anteil der Biomasse erhöht, wodurch sich konsequenterweise ein entsprechend geringerer Masseverlust während der TGA ergeben kann. Dennoch ist davon auszugehen, dass sich der auftretende Masseverlust zwischen den Temperaturen von 700 °C bis 900 °C größtenteils auf die Zersetzung von Carbonaten unter Freisetzung von CO₂ zurückführen lässt (vgl. Tabelle 9 und Tabelle 10). Zwischen Temperaturen von 900 °C bis 1000 °C bzw. 1100 °C zeigen die Proben für die Additive Kaolinit und Anorthit einen qualitativ anderen Verlauf als die unadditivierte Referenzprobe. Während es bei der Referenzprobe mit steigender Temperatur zu einer kontinuierlich steigenden Abnahme der Probenmasse kommt, stagniert der Masseverlust für Kaolinit und Anorthit; d. h. die Temperaturabhängigkeit der Probenmassen geht in einen horizontalen Verlauf über. Für eine Temperatur von 1100 °C beträgt die Masse der unadditivierten Referenzprobe schlussendlich 71 ma.% der Ausgangsmasse, während sich für die Additive Kaolinit und Anorthit deutlich größere Rückstände von etwa 88 ma.% bzw. 87 ma.% bei einer Temperatur von 1100 °C einstellen.

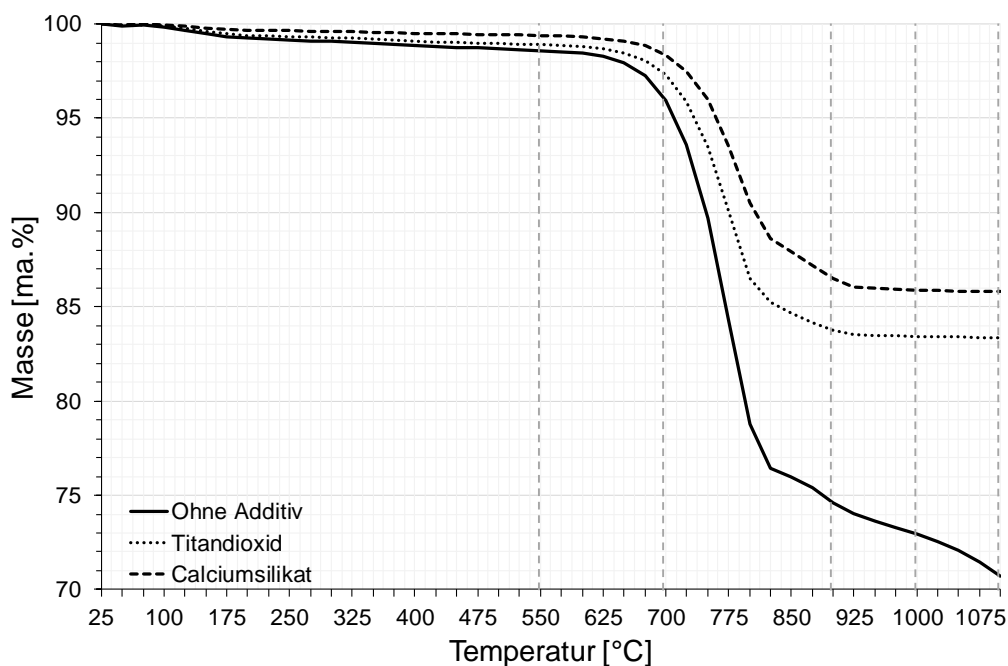


Abbildung 23: Thermogravimetrische Analyse der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat im Vergleich zu unadditivierter Biomasseasche (550 °C) für eine Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre.

Abbildung 23 zeigt die Masseänderung der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat im Vergleich zu einer unadditivierten Referenzprobe (550 °C) für eine Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre. Ergänzend dazu sind in Abbildung 23 die Veraschungstemperatur (550 °C) sowie die unterschiedlichen Zieltemperaturen (700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) dargestellt. Abbildung 23 zeigt für die unadditivierte Referenzprobe den gleichen Verlauf wie in Abbildung 22. Für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat lässt sich auch in Abbildung 23 bis zu einer Temperatur von 550 °C ein leichter Masseverlust feststellen, der sich wiederum mit der Freisetzung von adsorbierten Wasser erklären lässt. Für den Temperaturbereich von 550 °C bis 700 °C lassen sich für Titandioxid und Calciumsilikat dann ähnliche Ergebnisse wie für die Additive Kaolinit und Anorthit in Abbildung 22 finden. Mit dem Erreichen einer Temperatur von 700 °C liegen für Titandioxid bzw. Calciumsilikat nur noch 97 ma.% bzw. 98 ma.% der Ausgangsmasse vor; dies deutet auf erste Zersetzungs- bzw. Umwandlungsreaktionen in den untersuchten Biomasse-Additiv-Aschen hin (bspw. die Zersetzung erster Carbonatverbindungen unter Freisetzung von CO₂). Anschließend kommt es - analog zu den Additiven Kaolinit und Anorthit - zwischen den Temperaturen von 700 °C und 900 °C zum größten Masseverlust der Proben. Für eine Temperatur von 900 °C wird für das Additiv Titandioxid ein Rückstand von etwa 84 ma.% bezogen auf die eingesetzte Biomasse-Additiv-Asche (550 °C) detektiert, während sich die Probenmasse für das Additiv Calciumsilikat lediglich auf einen Wert von ca. 86 ma.% reduziert. Zwischen den Temperaturen von 900 °C und 1000 °C bzw. 1100 °C stellt sich anschließend ein annähernd horizontaler Verlauf der Probenmasse für die Additive Titandioxid und Calciumsilikat ein; d. h. anders als für die unadditivierte Referenzprobe nimmt die Probenmasse mit steigender Temperatur nicht mehr bzw. kaum noch weiter ab. Für eine Temperatur von 1100 °C beträgt die Probenmasse für das Additiv Titandioxid ca. 83 ma.%, während für das Additiv Calciumsilikat weiterhin ein Wert von etwa 86 ma.% erreicht wird. Damit weist Calciumsilikat einen vergleichbaren Masseverlust bis zum Erreichen einer Temperatur von 1100 °C wie die Additive Kaolinit und Anorthit auf. Für das Additiv Titandioxid fällt die Reduktion der Probenmasse während der TGA jedoch etwas stärker aus.

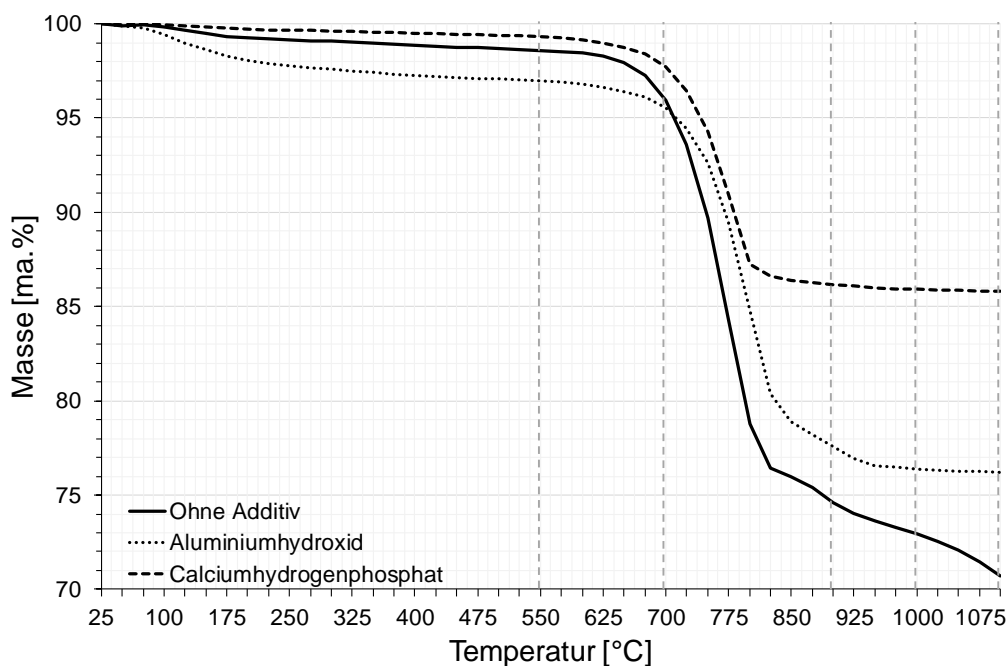


Abbildung 24: Thermogravimetrische Analyse der Biomasse-Additiv-Aschen (550 °C) für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat im Vergleich zu unadditivierter Biomasseasche (550 °C) für eine Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre.

Die Masseänderung der Biomasse-Additiv-Mischungen (550 °C) für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat im Vergleich zu unadditiverter Biomasseasche (550 °C) für eine Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre ist in Abbildung 24 dargestellt. Zusätzlich zeigt Abbildung 24 die Veraschungstemperatur (550 °C) sowie die verschiedenen Zieltemperaturen (700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C) der TGA. Das Verhalten der unadditivierten Referenzprobe bzw. Biomasseasche (550 °C) in Abbildung 24 entspricht den Ergebnissen in Abbildung 22 bzw. Abbildung 23. Im Vergleich zu der Referenzprobe sowie den anderen Additiven - Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat und Calciumhydrogenphosphat - zeigt das Additiv Aluminiumhydroxid in Abbildung 24 bis zum Erreichen einer Temperatur von 550 °C einen etwas stärker ausgeprägten Masseverlust. Mit einer Probenmasse von etwa 97 ma.% bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Biomasse-Additiv-Asche (550 °C), liegt Aluminiumhydroxid unterhalb der Ergebnisse der Referenz- bzw. der anderen Additivproben. D. h. es ist davon auszugehen, dass es für Aluminiumhydroxid zu einer stärkeren Adsorption von Wasser kommt, was sich im Zuge der TGA durch einen ausgeprägteren Masseverlust in den unteren Temperaturbereichen äußert. Zwischen den Temperaturen von 550 °C und 700 °C kommt es dann für alle betrachteten Aschen in Abbildung 24 zu einem leichten Masseverlust; ggf. infolge der Zersetzung erster Carbonatverbindungen (vgl. Abbildung 22 und Abbildung 23). Hierbei nähern sich insbesondere die Masseverläufe der unadditivierten Referenzprobe und des Additivs Aluminiumhydroxid wieder an. Die Massereduktion des Additivs Calciumhydrogenphosphat ist für eine Temperatur von 700 °C etwa weniger stark ausgeprägt als für Aluminiumhydroxid bzw. die Referenzprobe. Entsprechend der bisherigen Ergebnisse für die Additive Kaolinit, Anorthit, Titandioxid und Calciumsilikat (vgl. Abbildung 22 und Abbildung 23) lässt sich der stärkste Masseverlust für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat ebenfalls für den Temperaturbereich von 700 °C bis 900 °C finden. Einen maßgeblichen Anteil am Rückgang der Probenmasse dürfte dabei in der Zersetzung von Carbonaten unter Freisetzung von CO₂ begründet liegen. Mit dem Erreichen einer Temperatur von 900 °C beträgt die Masse für das Additiv Calciumhydrogenphosphat noch ca. 86 ma.%, während das Additiv Aluminiumhydroxid bzw. die unadditivierte Referenzprobe lediglich Werte von 78 ma.% bzw. 75 ma.% erreichen. Im Gegensatz zu den anderen Additiven geht die temperaturabhängige Reduktion der Probenmasse für das Additiv Aluminiumhydroxid ab einer Temperatur von 900 °C nicht unmittelbar in einen abgeflachten bzw. horizontalen Verlauf über. Erst ab einer Temperatur von 1000 °C lässt sich auch für Aluminiumhydroxid ein vergleichbarer Trend finden. Während der TGA reduziert sich die Probenmasse bis zum Erreichen einer Temperatur von 1100 °C für die Additive Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat auf Werte von 76 ma.% bzw. 86 ma.%. Damit lassen sich für Calciumhydrogenphosphat vergleichbare Ergebnisse wie für die Additive Kaolinit, Anorthit und Calciumsilikat finden, wohingegen die Ergebnisse des Additivs Aluminiumhydroxid zwischen den Resultaten des Additivs Titandioxid und der unadditivierten Referenzprobe bzw. Biomasseasche liegen.

Zwischenfazit: Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse zeigen für die untersuchten Biomasse-Additiv-Mischungen, dass es durch die Beigabe der Additive zu einer insgesamt verminderten Abnahme der Probenmasse gegenüber einer unadditivierten Referenzprobe während der Untersuchung kommt. D. h. die Zugabe von Additiven führt prinzipiell zu einer veränderten Aschezusammensetzung und in der Folge zu einem anderen Ascheverhalten (ggf. Einbindung von K-Verbindungen). Dennoch lassen sich auch für die Biomasse-Additiv-Mischungen temperaturabhängige Zersetzungs- bzw. Umwandlungsreaktionen in der Asche nachweisen, die mit einem teils deutlichen Masseverlust im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 900 °C verbunden sind. Aufgrund der bisherigen Untersuchungen sowie des direkten Vergleichs mit der unadditivierten Referenzprobe, ist davon auszugehen, dass dieser Masseverlust - wenigstens teilweise - auf

die Zersetzung von Carbonaten unter Freisetzung von gasförmigen CO_2 zurückzuführen ist. Der entscheidende Unterschied der Additive gegenüber der unadditivierten Biomasseasche zeichnet sich für höhere Temperaturen ab ca. 900 °C, ab denen es u. a. zu einer vermehrten Freisetzung von gasförmigen K-Verbindungen kommen sollte. Während die Probenmasse der unadditivierten Referenzprobe für diese Temperaturen stetig weiter abnimmt, kommt es infolge der Beimischung der Additive zu einer deutlichen Reduktion bzw. Inhibierung der Masseabnahme in diesem Temperaturbereich. Dieses Verhalten könnte daher auf eine erfolgreiche Einbindung von K durch die Additive in die Asche hindeuten. Im direkten Vergleich der untersuchten Additive zeigen Kaolinit, Anorthit, Calciumsilikat und Calciumhydrogenphosphat die geringsten Masseverluste bei der TGA, während Titandioxid und insbesondere Aluminiumhydroxid etwas schlechtere Ergebnisse liefern.

Arbeitspaket 4.2: Chemische Analysen der Verbrennungsprodukte

In Anlehnung an die experimentelle Verifizierung der unadditivierten Biomasse (vgl. *Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse*) werden nachfolgend die Aschen der Biomasse-Additiv-Mischungen (1 ma.% Additiv) für die Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C näher analysiert. In einem ersten Schritt soll dabei der Einfluss der verwendeten Additive (Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat) auf den Aschegehalt der entsprechenden Mischungen bewertet werden. Zu diesem Zweck wurde der Aschegehalt gemäß Norm DIN EN ISO 18122 [41] für alle Biomasse-Additiv-Mischungen neben der Norm-konformen Temperatur von 550 °C auch für die Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C bzw. 1100 °C bestimmt.

Abbildung 25 zeigt den Aschegehalt der Biomasse-Additiv-Mischungen für die Additive Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat sowie einer unadditivierten Biomasseprobe gemäß Norm DIN EN ISO 18122 [41] für die Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C bzw. 1100 °C.

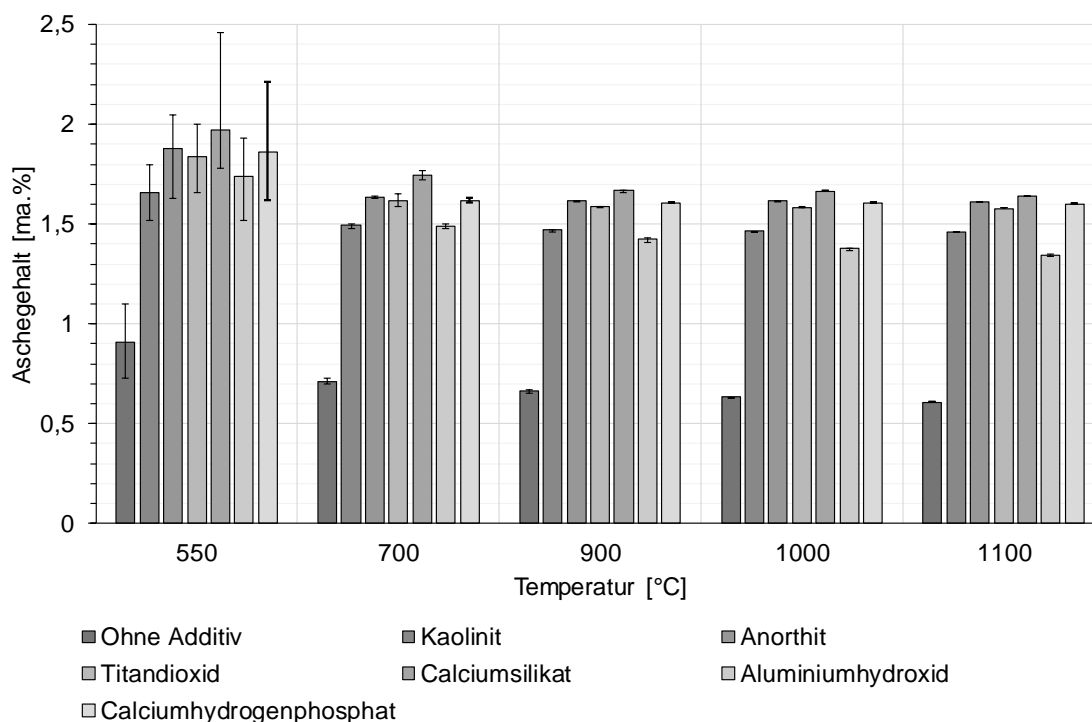


Abbildung 25: Aschegehalt der Biomasse-Additiv-Mischungen sowie einer unadditivierten Biomasseprobe für die Temperaturen 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C (in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 18122).

Abbildung 25 verdeutlicht, dass es für alle Additive (Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat) - ähnlich wie für die unadditivierte Biomasseprobe (vgl. *Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse*) - zu einer deutlich erkennbaren Reduktion des Aschegehalts zwischen den Temperaturen von 550 °C und 700 °C kommt. Außerdem ist zu erkennen, dass es durch die Zugabe der Additive im Umfang von je 1 ma.% ungefähr zu einer Verdopplung des Aschegehalts gegenüber der unadditivierten Probe für eine Temperatur von 550 °C kommt. Für die analysierten Additive Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat sinkt der Aschegehalt ausgehend von einem Wert von 1,66 ma.%, 1,88 ma.%, 1,84 ma.%, 1,97 ma.%, 1,74 ma.% bzw. 1,86 ma.% bei einer Temperatur von 550 °C für eine erhöhte Temperatur von 700 °C auf 1,49 ma.%, 1,63 ma.%, 1,62 ma.%, 1,74 ma.%, 1,49 ma.% bzw. 1,62 ma.%. Ein Teil dieser Reduktion lässt sich dabei durch die temperaturbedingten Zersetzung- bzw. Umwandlungsreaktionen der Biomasse - bspw. Zersetzung der enthaltenen Carbonate - erklären (vgl. *Arbeitspaket 2.1: Thermogravimetrische Analysen* und *Arbeitspaket 2.2: Chemische Analysen der Verbrennungsprodukte*), während die verwendeten Additive ggf. ebenso temperaturinduzierten Änderungen unterliegen können, welche zu einer Massereduktion beitragen. Mit zunehmender Temperatur, d. h. für die Temperaturen 900 °C, 1000 °C und 1100 °C, kommt es dann zu einer weiteren Reduktion des Aschegehalts für die betrachteten Additive. Mit dem Erreichen einer Temperatur von 1100 °C beträgt der Aschegehalt für die Additive Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat lediglich noch 1,46 ma.%, 1,61 ma.%, 1,58 ma.%, 1,64 ma.%, 1,34 ma.% bzw. 1,60 ma.%. Während sich der Aschegehalt im betrachteten Temperaturbereich zwischen 550 °C und 1100 °C für die unadditivierte Biomasse um ca. 33 % reduziert, fällt die Reduktion unter Beimischung der Additive Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid sowie Calciumhydrogenphosphat mit etwa 12 %, 14 %, 14 %, 17 %, 23 % bzw. 14 % teils deutlich geringer aus. Dieses Verhalten könnte für die Additive dabei auf eine erfolgreiche Einbindung von K in die Asche hindeuten. Um dieser Hypothese nachzugehen, wird in einem nächsten Schritt die Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in den unterschiedlichen Aschen (550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C) für die Biomasse-Additiv-Mischungen bestimmt.

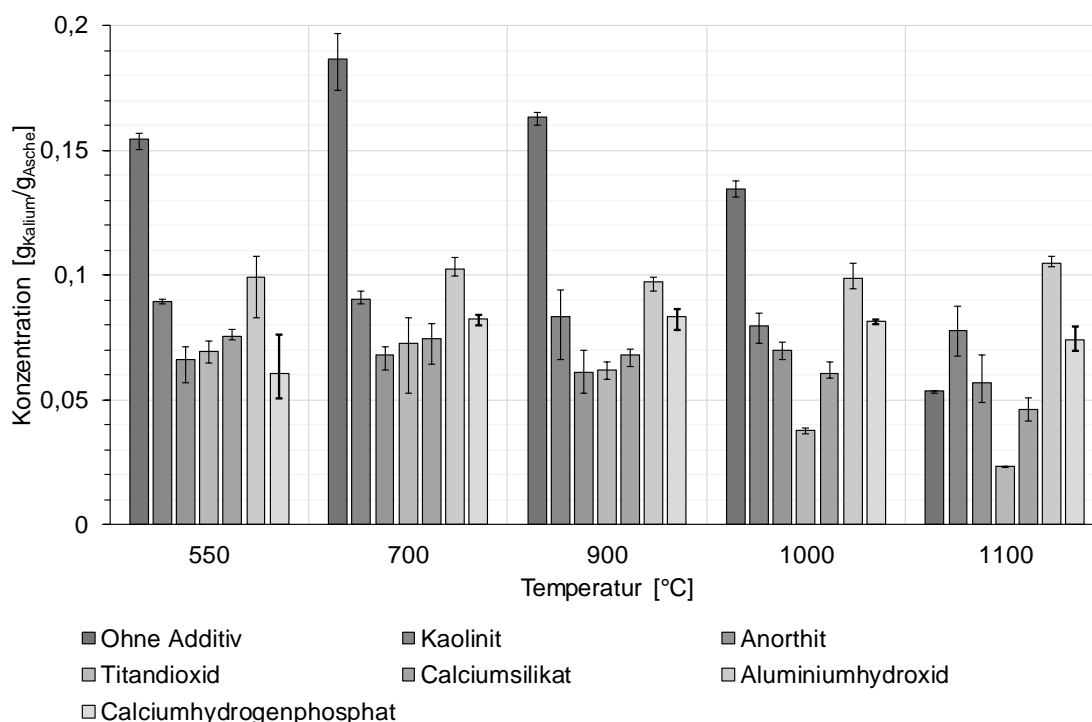


Abbildung 26: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen sowie eine unadditivierte Biomasseprobe.

Die Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen (Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat) sowie eine unadditivierte Referenzprobe ist in Abbildung 26 dargestellt. Die asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente Na, Zn, Ca und Mg sind in Abbildung 29 bis Abbildung 32 im *Anhang* dargestellt. Während die experimentelle Verifizierung der eingesetzten Biomasse (vgl. *Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse*) gezeigt hat, dass es nach einem Anstieg der Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche für eine Temperatur von 700 °C zu einer stetig fortschreitenden Reduktion der Konzentration mit zunehmender Temperatur kommt, weisen die Ergebnisse für die untersuchten Biomasse-Additiv-Mischungen (Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat) in Abbildung 26 teilweise deutlich andere Trends auf. So kommt es bspw. für das Additiv Kaolinit zwischen den Temperaturen von 550 °C und 700 °C nicht zu einer Anreicherung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K, vielmehr stellt sich hier eine konstante Konzentration von ca. 0,090 g/g_{Asche} ein. Die deutlich geringere Konzentration des Elements K für das Additiv Kaolinit gegenüber der unadditivierten Referenzprobe für die betrachteten Temperaturen von 550 °C bzw. 700 °C ergibt sich dabei durch den „Verdünnungseffekt“ der Asche aufgrund des zugefügten Additivs; d. h. durch die Beimischung des Additivs kommt es zu einer Erhöhung des Aschegehalts (vgl. Abbildung 25) bei gleichzeitig gleichbleibender Menge des Elements K in der Asche. Für die Temperaturen 900 °C, 1000 °C und 1100 °C sinkt die Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche für das Additiv Kaolinit schließlich auf Werte von 0,083 g/g_{Asche}, 0,080 g/g_{Asche} bzw. 0,078 g/g_{Asche}. Dabei weist die Asche bei einer Temperatur von 1100 °C für das Additiv Kaolinit selbst unter Berücksichtigung der angesprochenen Verdünnung eine höhere Konzentration des Elements K auf als die entsprechende Asche der unadditivierten Biomasseprobe. Dieses Verhalten deutet dabei auf eine - wenigstens teilweise - erfolgreiche Einbindung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in die Asche durch das Additiv Kaolinit hin. Ähnlich wie Kaolinit verhält sich auch das Additiv Anorthit. Beträgt die anfängliche Konzentration des Elements K in der Asche bei einer Temperatur von 550 °C noch ca. 0,066 g/g_{Asche}, lässt sich für eine Temperatur von 1100 °C schließlich ein Wert von 0,057 g/g_{Asche} finden. Auch für Anorthit lässt sich dabei verglichen mit der unadditivierten Referenzprobe eine deutlich reduzierte Fluktuation der Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche in Abhängigkeit von der Temperatur identifizieren. D. h. es ist für das Additiv Anorthit ebenfalls von einer erfolgreichen Einbindung des Elements K in die Asche auszugehen. Die Additive Titandioxid und Calciumsilikat zeigen für den unteren Temperaturbereich von 550 °C und 700 °C eine gewisse Konstanz bzgl. der Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche. Für die Temperaturen von 550 °C und 700 °C beträgt die Konzentration des Elements K für Titandioxid 0,069 g/g_{Asche} bzw. 0,072 g/g_{Asche}, während die entsprechenden Werte für das Additiv Calciumsilikat 0,076 g/g_{Asche} bzw. 0,075 g/g_{Asche} betragen. Für die höheren Temperaturen von 900 °C, 1000 °C und 1100 °C kommt es für die beiden Additive dann zu einer fortschreitenden Reduktion der Konzentration des Elements K in der Asche. Für das Additiv Titandioxid werden für die Temperaturen 900 °C, 1000 °C und 1100 °C Werte von 0,062 g/g_{Asche}, 0,038 g/g_{Asche} bzw. 0,023 g/g_{Asche} erreicht; d. h. mit steigender Temperatur kommt es für Titandioxid zu einer deutlichen Verminderung der Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche. Diese Ergebnisse deuten daher für Titandioxid lediglich auf eine moderate Einbindung des Elements K in die Asche hin (vgl. Abbildung 23). Für die folgenden Analysen kommt dem Additiv Titandioxid daher eine besondere Bedeutung zu, um differenziertere bzw. detailliertere Aussagen bzgl. der Tauglichkeit zur Einbindung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in die Asche durch dieses Additiv ableiten zu können. Auch für das Additiv Calciumsilikat kommt es zu einer fortschreitenden, wenn gleich weniger starken Abnahme der Konzentration

des Elements K in der Asche mit steigender Temperatur (900 °C, 1000 °C und 1100 °C). Für die Temperaturen von 900 °C, 1000 °C und 1100 °C lassen sich für das Additiv Calciumsilikat Konzentrationen des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche von 0,068 g/g_{Asche}, 0,061 g/g_{Asche} bzw. 0,046 g/g_{Asche} finden. Im Gegensatz zu den Additiven Titandioxid und Calciumsilikat kommt es bei der Beimischung von Aluminiumhydroxid nicht zu einer temperaturbedingten Abnahme der Konzentration des Elements K in der Asche, sondern es zeigt sich vielmehr ein konstantes bzw. temperaturunabhängiges Verhalten der Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K. Für das Additiv Aluminiumhydroxid beträgt die Konzentration des Elements K in der Asche bei den Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C dabei etwa 0,099 g/g_{Asche}, 0,102 g/g_{Asche}, 0,097 g/g_{Asche}, 0,099 g/g_{Asche} bzw. 0,105 g/g_{Asche}. Die Ergebnisse der Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche deuten damit für Aluminiumhydroxid auf eine erfolgreiche Einbindung des Elements K in der Asche hin. Abschließend zeigt das Additiv Calciumhydrogenphosphat für die Temperaturen von 550 °C, 700 °C und 900 °C eine leichte Zunahme der Konzentration des Elements K in der Asche, während die Konzentration anschließend für Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C wieder leicht rückläufig ist. Für Calciumhydrogenphosphat lässt sich bei den Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C eine Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche von 0,061 g/g_{Asche}, 0,082 g/g_{Asche}, 0,083 g/g_{Asche}, 0,082 g/g_{Asche} bzw. 0,074 g/g_{Asche} feststellen. Entsprechend der zuvor genannten Ergebnisse ist auch für das Additiv Calciumhydrogenphosphat von einer (grundsätzlich) erfolgreichen Einbindung des Elements K in die Asche auszugehen. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus Abbildung 26 - gerade auch im Hinblick auf die Resultate der TGA (vgl. Abbildung 22 bis Abbildung 24) - zu erhöhen bzw. um eine Einordnung gegenüber der unadditivierten Referenzprobe (vgl. *Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse*) vornehmen zu können, ist nachfolgend die Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für die verschiedenen Biomasse-Additiv-Mischungen sowie die unadditivierte Referenzprobe dargestellt.

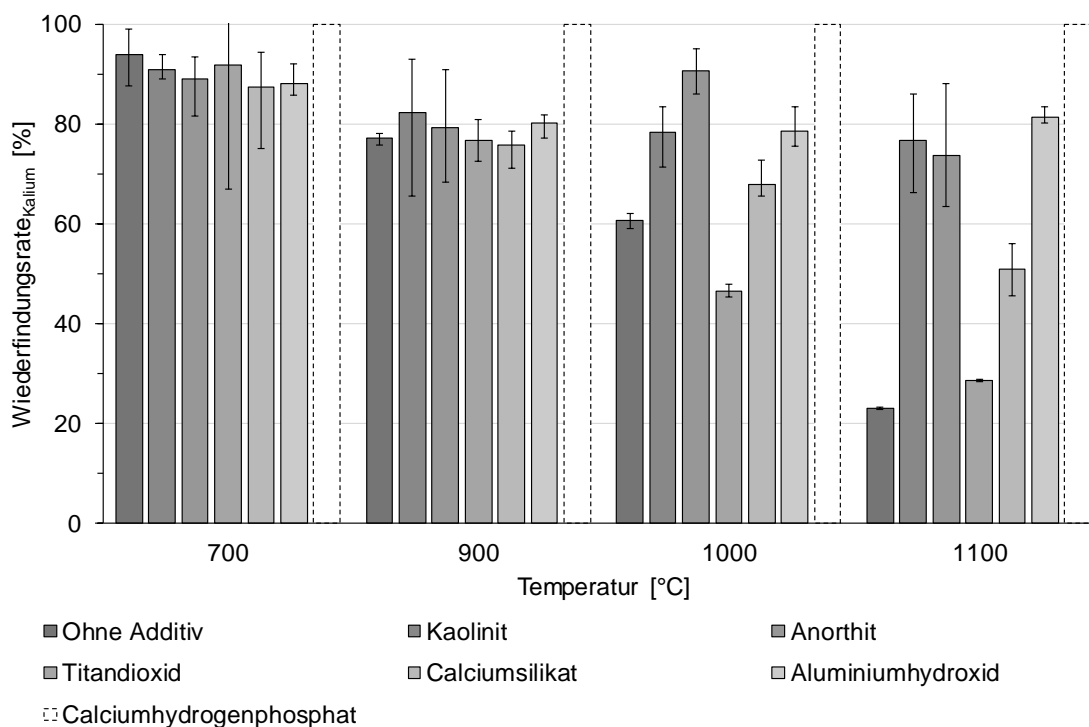


Abbildung 27: Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche bei Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C für die untersuchten Biomasse-Additiv-Mischungen und eine unadditivierte Biomasseprobe.

Abbildung 27 zeigt die Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche bei Temperaturen von 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die untersuchten Biomasse-Additiv-Mischungen (Kaolinit, Anorthit, Titandioxid, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid und Calciumhydrogenphosphat) sowie eine unadditivierte Biomasseprobe. Abbildung 27 zeigt - wie bereits zuvor erklärt (vgl. *Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse*) - eine stetig abnehmende Wiederfindungsrate für das asche- bzw. feinstaubbildende Element K über den betrachteten Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1100 °C im Falle der unadditivierten Referenzprobe. D. h. ohne die Gegenwart eines geeigneten Additivs in der Biomasse bzw. in der resultierenden Asche kommt es zu einer temperaturabhängigen Freisetzung des Elements K. Während die Wiederfindungsrate für die unadditivierte Biomasseprobe bei einer Temperatur von 700 °C noch einen Wert von ca. 94 % aufweist und damit vergleichbare Ergebnisse gegenüber den Biomasse-Additiv-Mischungen für diese Temperatur liefert, beträgt der entsprechende Wert für eine Temperatur von 1100 °C lediglich noch etwa 23 %. Für das Additiv Kaolinit lässt sich dagegen ein grundsätzlich anderes Verhalten bzgl. der Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K finden. So beträgt der anfängliche Wert der Wiederfindungsrate für Kaolinit bei einer Temperatur von 700 °C ungefähr 91 %. Auch für das Additiv Kaolinit kommt es dann mit steigender Temperatur zu einer Reduktion der Wiederfindungsrate, wobei dieser Effekt deutlich geringer ausgeprägt ist, als es für die unadditivierte Biomasse- bzw. Referenzprobe der Fall ist. Für die Temperaturen von 900 °C und 1000 °C werden für Kaolinit Wiederfindungsraten von ca. 82 % bzw. 78 % hinsichtlich des Elements K erreicht, bevor letztlich für eine Temperatur von 1100 °C ein Wert von etwa 77 % erzielt wird. Durch die Beigabe (1 ma.%) des Additivs Kaolinit kommt es zu einer deutlichen Steigerung der Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K gegenüber der unadditivierten Referenzprobe für höhere Temperaturen (1000 °C bzw. 1100 °C). Ein ähnliches Verhalten bzgl. der temperaturabhängigen Wiederfindungsrate des Elements K wie Kaolinit zeigt ebenfalls das Additiv Anorthit. Auch für Anorthit kommt es ausgehend von einer Wiederfindungsrate von etwa 89 % bei einer Temperatur von 700 °C zu einer Abnahme der mit steigender Temperatur, wobei für eine Temperatur von 1100 °C schließlich ein Wert von ca. 74 % erreicht wird. Damit zeigt Anorthit insgesamt vergleichbar gute Ergebnisse wie das Additiv Kaolinit. Anders als für die Additive Kaolinit und Anorthit kommt es für Titandioxid zu einer deutlich stärkeren Reduktion der Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für höhere Temperaturen von bspw. 1000 °C oder 1100 °C. Während für das Additiv Titandioxid bei Temperaturen von 700 °C und 900 °C mit Wiederfindungsraten von 92 % bzw. 77 % noch Ergebnisse erreicht werden, welche sowohl vergleichbar mit den anderen Biomasse-Additiv-Mischungen als auch der unadditivierten Referenzprobe sind, sinkt die Wiederfindungsrate des Elements K für Titandioxid bei Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C schließlich auf Werte von 47 % bzw. 29 %. Für eine Temperatur von 1000 °C unterschreitet die Wiederfindungsrate im Fall von Titandioxid sogar das entsprechende Ergebnis der unadditivierten Biomasseprobe, bevor der Wert der Wiederfindungsrate für Titandioxid bei einer Temperatur von 1100 °C schließlich wieder leicht oberhalb des Ergebnisses für die Referenzprobe liegt. Insgesamt scheint es durch die Verwendung von Titandioxid nicht zu einer signifikanten Steigerung der Einbindung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in die Asche zu kommen (vgl. Abbildung 25). Für das Additiv Calciumsilikat werden in Abhängigkeit der Temperatur, d. h. für die Temperaturen 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C, Wiederfindungsraten von etwa 88 %, 76 %, 68 % bzw. 51 % erreicht. Gerade für die höheren Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C liegt die Wiederfindungsrate des Elements K für Calciumsilikat dabei etwas unterhalb der Ergebnisse von Kaolinit bzw. Anorthit; d. h. die Einbindung des Elements K in die Asche bzw. die Minderung der gasförmigen Freisetzung des Elements K durch das Additiv Calciumsilikat ist als moderat einzustufen. Die Ergebnisse der Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für das Additiv Aluminiumhydroxid zeigen vergleichbar gute Werte wie für Kaolinit bzw. Anorthit. Dabei

kommt es für Aluminiumhydroxid zwischen den Temperaturen von 700 °C und 1100 °C zu einer leichten Abnahme der Wiederfindungsrate, bei der ausgehend von einem Wert von ca. 88 % bei einer Temperatur von 700 °C eine Wiederfindungsrate von etwa 81 % für eine Temperatur von 1100 °C erreicht wird. Die Auswertung der Wiederfindungsrate für das Additiv Calciumhydrogenphosphat lieferte keine plausiblen Ergebnisse, weshalb an dieser Stelle auf eine explizite Darstellung in Abbildung 27 verzichtet wird. Nichtsdestotrotz deuten die ermittelten Werte für die Wiederfindungsrate - gerade auch im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Abbildung 24 bis Abbildung 26 - auf eine gute bis moderate Einbindung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K durch Calciumhydrogenphosphat in die Asche hin. Weitere Erkenntnisse könnten diesbezüglich durch die Analyse der kristallinen Phase der Asche gewonnen werden.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung (vgl. *Arbeitspaket 3: Beeinflussung der Feinstaub- und Aschebildungsreaktionen durch Additive*) lassen sich einige Erkenntnisse bzw. Aussagen aus den Messwerten in Abbildung 27 ableiten. Sowohl die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung als auch die Ergebnisse der experimentellen Verifizierung der Biomasse-Additiv-Mischungen für die Additive Kaolinit und Anorthit deuten auf eine gute Einbindung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in die Asche hin, obgleich die experimentell bestimmten Effekte etwas hinter den modellierten Erwartungen zurückbleiben. Für Titandioxid lässt sich dagegen ein deutlicher Unterschied zwischen der Modellierung und den experimentellen Ergebnissen feststellen. Während die modellierten Daten eine moderate Reduktionswirkung des Additivs Titandioxid auf die gasförmige Freisetzung des Elements K suggerieren, kann diese Hypothese durch die labortechnischen Untersuchungen nicht gestützt werden. Bei der experimentellen Verifizierung zeigt Titandioxid die schlechtesten Ergebnisse unter allen Biomasse-Additiv-Mischungen. Im Gegensatz zu Titandioxid lässt sich für das Additiv Calciumsilikat eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und realen Ergebnissen feststellen. In beiden Fällen wird Calciumsilikat eine moderate Einbindungs- bzw. Reduktionswirkung hinsichtlich des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K zugeschrieben. Anders als bei dem Additiv Titandioxid legen die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung für Aluminiumhydroxid nahe, dass das Additiv nur bedingt geeignet zur Reduktion der gasförmigen Freisetzung des Elements K ist, während die experimentelle Verifizierung der entsprechenden Biomasse-Additiv-Mischung zeigt, dass eine durchaus akzeptable Einbindung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in die Asche erreicht werden kann. Die Ergebnisse der labortechnischen Untersuchung lassen für das Additiv Aluminiumhydroxid sogar die Vermutung zu, dass sich ähnliche gute Resultate wie für die Additive Kaolinit und Anorthit erzielen lassen. Hinsichtlich des Additivs Calciumhydrogenphosphat deuten die Ergebnisse der experimentellen Verifizierung auf eine - wenigstens teilweise - erfolgreiche Einbindung des Elements K in die Asche hin. Die fehlende Eignung des Additivs Calciumhydrogenphosphat, welche sich aus der temperaturabhängigen Modellierung ergibt, lässt sich durch die labortechnischen Untersuchungen nicht bestätigen. Zur weiteren Untersuchung bzw. Verifizierung der betrachteten Additive sind nachfolgend die Ergebnisse der kristallinen Phasenanalyse für die unterschiedlichen Aschen dargestellt.

Tabelle 9: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Kaolinit.

	550 °C	700 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
KAISiO ₄			x	x	x
KAISi ₃ O ₈		x			
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	x				
NaAlSiO ₄		x			
NaSi ₃ AlO ₈				x	
CaO		x	x		
CaCO ₃	x				
CaSO ₄		x	x		
CaAl ₂ Si ₂ O ₈					x
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇				x	x
MgO	x	x	x	x	x

Tabelle 9 zeigt die kristallinen Komponenten der Aschen bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C für das Additiv Kaolinit. Hinsichtlich des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K lässt sich feststellen, dass es zwischen den Temperaturen von 550 °C und 700 °C zu einer Zersetzung von Carbonaten (u. a. K₂Ca(CO₃)₂) kommt, welche in ähnlicher Form ebenfalls für die unadditivierte Biomasse- bzw. Referenzprobe beobachtet werden konnte (vgl. *Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse*) und welche mit steigender Temperatur fortschreiten sollte (vgl. Abbildung 22). Während für die unadditivierte Biomasseprobe bei höheren Temperaturen (1000 °C und 1100 °C) nahezu keine stabilen (kristallinen) Verbindungen mehr in den entsprechenden Aschen nachgewiesen werden konnten (vgl. *Arbeitspaket 2: Experimentelle Verifizierung der Biomasse*), deuten die Aschen für das Additiv Kaolinit auf das Vorhandensein von hochschmelzenden K-Al-Silikaten (KAISiO₄) und damit eine erfolgreiche Einbindung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K hin. Dieses Ergebnis deckt sich dabei mit den Beobachtungen aus der TGA bzw. der chemischen Analyse (vgl. Abbildung 22 und Abbildung 25) und daher als Ursache für die positiv zu bewertenden Eigenschaften des Additivs verstanden werden (vgl. Abbildung 27).

Tabelle 10: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Anorthit.

	550 °C	700 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
KAISiO ₄		x	x	x	x
KAISi ₃ O ₈			x		
CaO		x	x		
CaCO ₃	x				
CaAl ₂ O ₄				x	x
CaAl ₂ Si ₂ O ₈		x			
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇				x	x
Ca ₃ Al ₂ O ₆	x				
MgO		x	x	x	

Die kristallinen Komponenten der Aschen bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Anorthit sind in Tabelle 10 dargestellt. Auch für das Additiv Anorthit lässt sich im unteren

Temperaturbereich (550 °C und 700 °C) eine Zersetzung von Carbonaten (CaCO_3) feststellen, welche mit den vorherigen Untersuchungen in Einklang steht (vgl. Abbildung 22 und Abbildung 25). Für hohe Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C konnten während der Röntgendiffraktometrie - ähnlich wie bei Kaolinit - hochtemperatur-stabile K-Verbindungen (KAlSiO_4) nachgewiesen werden. Entsprechend lassen sich daher auch für das Additiv Anorthit die positiven Ergebnisse bzgl. der Wiederfindungsrate bzw. der Einbindung des Elements K auf das Vorhandensein stabiler K-Al-Silikate in der Asche zurückführen (vgl. Abbildung 27).

Tabelle 11: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Titandioxid.

	550 °C	700 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	x				
K_2TiO_3					x
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$			x	x	
Na_2SO_4		x			
$\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$					x
CaO		x	x	x	x
CaCO_3	x				
CaSiO_3			x		
CaTiO_3		x	x	x	x
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	x				
Ca_2SiO_4				x	x
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$		x	x		
MgO		x	x	x	
TiO_2	x				

Tabelle 11 zeigt die kristallinen Komponenten der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C für das Additiv Titandioxid. Auch für das Additiv Titandioxid lassen sich für den höheren Temperaturbereich (1000 °C und 1100 °C) stabile Verbindungen in den Aschen identifizieren. Anders als bei den Additiven Kaolinit und Anorthit handelt es sich im Fall des Titandioxids jedoch nicht um K-Al-Silikate, sondern entsprechend des eingesetzten Additivs um K-Titanate (K_2TiO_3 bzw. $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). Grundsätzlich kann also auch für die Biomasse-Additiv-Mischung unter Einsatz von Titandioxid eine positive Einbindungswirkung bzgl. des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K vermutet werden, welche jedoch im Widerspruch zu den zuvor erfolgten und dargelegten Untersuchungen steht. Unter Beachtung der vorherigen Resultate (vgl. Abbildung 25 und Abbildung 27) ist vielmehr davon auszugehen, dass nur eine unzureichende Einbindung des Elements K in die Asche durch das Additiv Titandioxid stattgefunden hat. An dieser Stelle sei nochmals ausdrücklich darauf verwiesen, dass die Röntgendiffraktometrie lediglich ein qualitatives Ergebnis liefert; d. h. das bloße Vorhandensein einer kristallinen Komponente (vgl. Tabelle 11) ermöglicht keine Aussage hinsichtlich der absolut erfolgten Einbindung des Elements K.

Tabelle 12: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Calciumsilikat.

	550 °C	700°C	900 °C	1000 °C	1100 °C
K ₂ SO ₄					x
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	x	x			
CaO		x	x	x	
CaCO ₃	x				
CaSiO ₃	x	x	x	x	
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇				x	
Ca ₃ Al ₂ O ₆			x	x	
Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈					x
MgO			x		

In Tabelle 12 sind die kristallinen Aschekomponenten bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Calciumsilikat dargestellt. Während die Ergebnisse bzgl. der Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K (vgl. Abbildung 27) auf eine moderate Ascheeinbindung durch das Additiv Calciumsilikat hindeuten, lässt die ergänzende, qualitative Ascheanalyse mittels der Röntgendiffraktometrie keine bzw. kaum Rückschlüsse zu. D. h. lediglich für eine Temperatur von 1100 °C kann eine kristalline K-Verbindung in der Asche nachgewiesen werden; mit K₂SO₄ handelt es sich hierbei jedoch um eine volatile Verbindung, die darüber hinaus auch als essentieller Bestandteil des anorganischen Feinstaubes bei der Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen (bspw. Holz) angesehen wird. Die zuvor ermittelte Wiederfindungsrate hinsichtlich des Elements K unter Beimischung von Calciumsilikat lässt daher vermuten, dass es insbesondere durch den erhöhten Si-Gehalt in den resultierenden Aschen zur Ausbildung von K-reichen Schmelzen bzw. Schlacken für höhere Temperaturen kommen kann (vgl. Abbildung 33 und Abbildung 34 im *Anhang*), welche - wenigstens teilweise - die Einbindung des Elements K begünstigen und aufgrund ihrer amorphen Natur nicht mittels Röntgendiffraktometrie identifiziert werden können.

Tabelle 13: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Aluminiumhydroxid.

	550 °C	700°C	900 °C	1000 °C	1100 °C
KAlSiO ₄				x	
K ₂ SO ₄		x			
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	x	x			
K ₄ CaSi ₃ O ₉			x		
NaAlSi ₃ O ₈			x		
CaO		x	x	x	x
CaCO ₃	x				
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	x				
Ca ₂ SiO ₄				x	
Al ₂ O ₃					x
MgO		x	x	x	x
MgAl ₂ O ₄					x

Die kristallinen Aschekomponenten bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Aluminiumhydroxid sind in Tabelle 13 dargestellt. Auffällig ist, dass entgegen der positiven Ergebnisse hinsichtlich der Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für das Additiv Aluminiumhydroxid (vgl. Abbildung 27) keine kristallinen K-Verbindungen für die Asche bei einer Temperatur von 1100 °C gefunden werden konnten. Während sich mittels der Röntgendiffraktometrie bei einer Temperatur von 1000 °C noch K-Al-Silikate in der Asche identifizieren lassen, gibt es keinen Hinweis für eine erfolgreiche Einbindung des Elements K durch das Additiv Aluminiumhydroxid in die kristallinen Phasen der Asche bei einer Temperatur von 1100 °C. Anders als für das Additiv Calciumsilikat ist bei der Beimischung von Aluminiumhydroxid jedoch nicht von der Bildung amorpher Schmelzen bzw. Schlacke auszugehen (vgl. Abbildung 33 und Abbildung 34).

Tabelle 14: Kristalline Komponenten der Asche gemäß der Röntgendiffraktometrie bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für das Additiv Calciumhydrogenphosphat.

	550 °C	700°C	900 °C	1000 °C	1100 °C
KCaPO ₄				x	
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	x				
K ₂ CaP ₂ O ₇		x			
K ₂ MgSi ₅ O ₁₂	x				
K ₄ CaSi ₃ O ₉					x
CaO		x	x		x
CaCO ₃	x				
Ca ₃ (PO ₄) ₂	x	x	x		
Ca ₃ Al ₂ O ₆				x	
Ca ₄ P ₂ O ₉					x
Ca ₉ MgK(PO ₄) ₇				x	
Ca ₁₀ K(PO ₄) ₇			x		
MgO	x				
Mg ₂ P ₂ O ₇		x	x		

Tabelle 14 zeigt die kristallinen Komponenten der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C für das Additiv Calciumhydrogenphosphat. In Anbetracht der zuvor durchgeführten Analysen bzw. Untersuchungen - insbesondere hinsichtlich des Aschegehalts (vgl. Abbildung 25) - und unter Berücksichtigung der Ungewissheiten bzgl. der Wiederfindungsrate des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K für das Additiv Calciumhydrogenphosphat liefert die Röntgendiffraktometrie wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der Eignung des betrachteten Additivs. Für den höheren Temperaturbereich (1000 °C und 1100 °C) lassen sich kristalline, K-haltige Phosphat- (KCaPO₄ bzw. Ca₉MgK(PO₄)₇) bzw. Silikatverbindungen (K₄CaSi₃O₉) in den entsprechenden Aschen finden, welche auf eine positive, d. h. moderate bis gute, Einbindung des Elements K in die Asche durch das Additiv Calciumhydrogenphosphat hindeuten (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 25).

Zwischenfazit: Die Ergebnisse der chemischen Analyse für die Verbrennungsprodukte bzw. Aschen der unterschiedlichen Biomasse-Additiv-Mischungen bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C sowie 1100 °C haben u. a. gezeigt, dass es durch die Beimischung der Additive zu einer Erhöhung des Aschegehalts gegenüber einer unadditivierten Biomasse- bzw. Referenzprobe kommt. Aus der Erhöhung des Aschegehalts ergibt sich dabei für die Biomasse-Additiv-Mischungen in der Folge und sofern das asche- bzw.

feinstaubbildende Element K kein Bestandteil des eingesetzten Additivs ist, eine Reduktion der Konzentration des Elements K in den resultierenden Aschen verglichen mit der unadditvierten Referenzprobe. Da die Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in der Asche nur bedingt Aussagen zur Beurteilung bzw. Bewertung der untersuchten Additive zulässt, wird zusätzlich die Wiederfindungsrate für das Element K herangezogen. Die Wiederfindungsrate gibt dabei Aufschluss über die vorhandene Menge des Elements K in den Aschen der Temperaturen 700 °C, 900 °C, 1000 °C bzw. 1100 °C, bezogen auf die absolut vorhandene Menge des Elements K in der anfänglichen Asche bei einer Temperatur von 550 °C bzw. in der ursprünglich eingesetzten Biomasse der jeweiligen Biomasse-Additiv-Mischung. Während die Wiederfindungsrate für das asche- bzw. feinstaubbildende Element K für die unadditvierte Referenzprobe mit steigender Temperatur stetig abnimmt, d. h. mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer fortschreitenden Freisetzung des Elements K, lassen sich für die Biomasse-Additiv-Mischungen deutlich geringere bzw. stagnierende Reduktionseffekt bzgl. der Wiederfindungsrate nachweisen. So deuten etwa die Wiederfindungsraten für die Additive Kaolinit, Anorthit sowie Aluminiumhydroxid auf eine gute Einbindung des Elements K - auch für höhere Temperaturen von bspw. 1000 °C bzw. 1100 °C - in die Asche hin. Für das Additiv Calciumsilikat sind die Ergebnisse anhand der Wiederfindungsrate eher als moderat zu bezeichnen, während das Additiv Titandioxid nur marginale Unterschiede zur unadditvierten Referenzprobe aufweist; d. h. Titandioxid scheint aufgrund der chemischen Analyse eher ungeeignet zu sein. Für das Additiv Calciumhydrogenphosphat konnten schließlich nur bedingt plausible Ergebnisse bzgl. der Wiederfindungsrate ermittelt werden. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, welche durch ihren qualitativen Charakter eine eher ergänzende Funktion erfüllen, aber dennoch wichtige Erkenntnisse liefern können, deuten für Calciumhydrogenphosphat jedoch ebenfalls auf moderate bis gute Ergebnisse hinsichtlich der Einbindung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K in die Asche hin.

Arbeitspaket 5: Entwicklung eines Bewertungssystems

In diesem abschließenden Arbeitspaket wird nun folgend eine Bewertung der untersuchten Additive vorgenommen. Ziel soll es hierbei sein, eine Empfehlung hinsichtlich der Verwendung und der Entscheidung für eines der verwendeten Additive abzugeben. Die Kriterien basieren auf ökonomischen und ökologischen Eigenschaften, die im Folgenden kurz erläutert werden. Innerhalb jedes Kriteriums wird jedem Additiv eine Bewertung von (++) (sehr gut) bis (--) (sehr schlecht) zugeordnet. Die Zwischenschritte sind der folgenden Tabelle 15 zu entnehmen. Es ergeben sich insgesamt fünf Bewertungsstufen.

Tabelle 15: Bewertungsstufen der Kriterien.

(++)	Sehr gut
(+)	Gut
(o)	Neutral
(-)	Schlecht
(--)	Sehr schlecht

Preis: Die Beurteilung des Preises wird auf den aktuellen Einkaufspreis des Additivs im (Online-) Handel bezogen. Der angegebene Preisbereich dient dabei als Richtwert und kann selbstverständlich infolge einer Kooperation/Großbestellung/o. Ä. beim Großhändler bzw. Produzenten deutlich unterschritten werden. Bei der Preisermittlung des Additivs wurde stets die größte angebotene Einheit (Bereich 5 kg bis 200 kg) als Referenz herangezogen und der Preis auf 1 kg Additiv heruntergerechnet. Nicht mit einbezogen sind hierbei die Versandkosten.

Tabelle 16: Preisspanne der untersuchten Additive im Onlinehandel und Berechnung der Additivkosten für 15 kg Hackschnitzel (Annahme: 1 ma.-%).

Additiv	Preis	Quelle	Kosten von 1 ma.-% Additiv in 15 kg Hackschnitzel	Bewertung
	[€/kg]		[€/15 kg]	
Kaolinit	38,50	[45]	11,55	(--)
Anorthit	2,80 - 4,40	[46,47]	0,42 - 0,66	(+)
Titandioxid	11,00 - 18,00	[48,49]	1,65 - 2,7	(-)
Calciumhydrogenphosphat	23,20	[50]	3,48	(-)
Calciumsilikat	1,40 – 2,45	[51,52]	0,21 - 0,75	(++)
Aluminiumhydroxid	2,00 - 4,50	[53,54]	0,30 - 0,37	(+)

Die Recherche hat ergeben, dass Anorthit, Calciumsilikat und Aluminiumhydroxid mit einem Preisbereich von 1,50 bis 4,50 €/kg am günstigsten sind und ihnen damit eine Bewertungsspanne von (+) bis (++) zugeordnet wird. Titandioxid weist mit 11,00 bis 18,00 €/kg neben Calciumhydrogenphosphat (23,20 €/kg) einen deutlich höheren Einkaufspreis auf. Diesbezüglich ist darauf hinzuweisen, dass bei Calciumhydrogenphosphat nur ein Anbieter ermittelt werden konnte, wohingegen bei den anderen Additiven drei bis fünf Verkäufer gefunden wurden. Kaolinit ist mit einem Einkaufspreis von 38,50 €/kg das teuerste Additiv und erhält dementsprechend die Bewertung (--). Bei Kaolinit handelt es sich um den Hauptbestandteil von dem Gestein Kaolin und es

stellt damit die Reinform des Kaolins ohne Verunreinigungen dar. In einer vorangegangenen Studie konnten bei Kaolin Spuren von u. a. HCl, Cl und SO₄ nachgewiesen werden. Diese summieren sich auf lediglich 1,15 ma.-% und es ist davon auszugehen, dass aufgrund der geringen Größenordnung keine signifikanten Auswirkungen auf die Ascheeigenschaften zu erwarten sind [19]. Kaolin ist hingegen zu einem deutlich günstigeren Preis von 9,00 bis 11,00 €/kg [55,56] im Handel erhältlich, welches lediglich in einem Kostenaufschlag von 1,35-1,65 € pro 15 kg Hackschnitzel resultiert. In weiterführenden Arbeiten kann entsprechend der Einsatz von Kaolin getestet werden, sodass Aussagen über den Einfluss der Verunreinigungen auf den Verbrennungsprozess und auf die K-Einbindung getroffen werden können.

Verfügbarkeit: Dieser Abschnitt soll eine generelle Auskunft darüber geben, wie und wo das jeweilige Additiv hergestellt und abgebaut wird. Des Weiteren sind die alternativen Märkte der unterschiedlichen Stoffe angegeben, sodass die aktuelle Verwendung in Konkurrenzprodukten ersichtlich wird. Dadurch lässt sich einschätzen, in wie fern die Verfügbarkeit auf dem Weltmarkt gegeben ist und/oder ob es sich ggf. um ein Nischenprodukt handelt.

Tabelle 17: Vorkommen, Herstellung und die alternativen Märkte der verwendeten Additive (Teil1).

Additiv	Verfügbarkeit / Vorkommen / Abbau	Alternative Märkte	Bewertung
Kaolinit	<p>Kaolin-Verbrauch 2003: 45 Mio. t, Fördermenge 2003: 45,6 Mio. t [57]</p> <p>Lagerstätten sind selten: nennenswerte in Deutschland, England, USA, Japan, China, Indien [57]</p> <p>Größte Produzenten: Kolumbien, USA, Brasilien, Usbekistan, GUS, Deutschland (deutsche Quarzwerke: Marktanteil 1,1 %) [57]</p> <p>Weltweite Vorräte 14,2 Mrd. t, reicht für 300 Jahre [57]</p>	Papierherstellung, Porzellanbereitung, Bestandteil Pudergrundlagen, Streichfarben, Boden- und Wandfliesen [57]	(+)
Anorthit	<p>Einer der häufigsten vorkommenden Minerale [58]</p> <p>Fundstätten in Italien (Mone Somma, Cyclophen-Inseln), Japan (Miyake), Antarktis, Finnland, Schweden, Russland [59], Indien (Madras) [60]</p> <p>Weitere Fundstätte: Skandinavien, Frankreich, Deutschland, Schweiz, Österreich, Tschechien, Slowakei, Ukraine, Türkei, Kongo, Angola, Madagaskar, China, Australien, Neuseeland, Argentinien, Paraguay, Brasilien, Mexiko, Kanada, USA [58]</p>	Herstellung Glas und Porzellan [58]	(+)
Titandioxid	<p>Künstliche Herstellung aus Titan-Erzen (Rutilform weist bessere Qualität auf) [61]</p> <p>Drei verschiedene Kristallstrukturen in der Natur: Brookit, Anatas, Rutil [61]</p> <p>Wichtigste Lagerstädte in Europa: Norwegen (Ekersund-Soggedal), Finnland, IImengebirge im südlichen Ural, Kanada, USA, Australien [61]</p> <p>Weltproduktion > 4 Mio. t [61]</p>	<p>Rutil-Form als Weißpigment in Wandfarben, Druckfarben und Färbung von Kunststoffen; Anatas-Form in Textilindustrie [61]</p> <p>Vielfache Anwendung in Lippenstiften, Cremes, Schminken, Pudern; Herstellung von Perlglanzpigmenten [61]</p> <p>In Lebensmitteln wie Schokolade, Kaugummi, Käse; Als Photokatalysator in Farben, Zement, Fenstern, Fliesen [62]</p>	(+)

Tabelle 18: Vorkommen, Herstellung und die alternativen Märkte der verwendeten Additive (Teil 2).

Additiv	Verfügbarkeit / Vorkommen / Abbau	Alternative Märkte	Bewertung
Calciumhydrogenphosphat	<p>Simultane Zugabe zweier wässriger Lösungen von Dinatriumhydrogen-/ Kaliumdihydrogenphosphat sowie Calciumchlorid/ Kaliumdihydrogenphosphat zu einer Kaliumdihydrogenphosphatlösung [63]</p> <p>Synthese aus dem Dihydrat Bruschit [63]</p> <p>Herstellung aus Calciumphosphat [64]</p> <p>Synthetisch hergestellt als Säuerungsmittel in Lebensmittelindustrie [65]</p>	<p>Große Bedeutung als Futtermittelzusatz; dient als Putz- und Polierkörper in Zahncremes; Verwendung in Glas- und Porzellanindustrie [66]</p> <p>Pharmazeutische Produktion, Kosmetischer Rohstoff [67]</p>	(+)
Calciumsilikat	<p>Zahlreiche Fundorte [68]</p> <p>Wird zur industriellen Verwendung abgebaut [68]</p> <p>Hauptproduzent (2005) China (350.000 t), Indien (128.285 t), USA (120.000 t), Mexiko (27.123 t), Finnland (15.950 t) [68]</p> <p>Weitere Fundorte: Deutschland (Sachsen), Rumänien, Italien, USA [68]</p>	<p>Keramikindustrie, Asbestfasern, Schweißelektroden, Dämmstoffen (Calcium-Silikat-Platten), feuerfeste Schutzkleidung, Füllstoff in Thermoplasten [68]</p>	(+)
Aluminiumhydroxid	<p>Zwischenprodukt bei der Aluminiumgewinnung [69]</p>	<p>Weltweit bedeutendste mineralische Brandschutzmittel (hohe Umweltfreundlichkeit, effektives Rauchgasunterdrückungsmittel), Phosphatbinder bei Dialysepatienten, Adjuvans bei Toxoidimpfstoffen [69]</p>	(+)

Die Verfügbarkeit und die aktuelle Verwendung auf dem Weltmarkt scheinen bei allen Additiven gegeben und vielseitig zu sein. Kaolin zeichnet sich mit Vorräten von 14,2 Mrd. t aus, die noch für schätzungsweise 300 Jahre reichen. Deutschland gilt hier als eine der nennenswertesten Lagerstätten. Aus dem Kaolin könnte entsprechend Kaolinit, als Hauptbestandteil von Kaolin (Verunreinigungen von 1-2 ma.-% [19]), gewonnen werden. Anorthit ist eines der am häufigsten vorkommenden Minerale mit weltweiten Fundstätten, wodurch die Versorgung als sichergestellt gilt. Titandioxid mit Vorkommen u. a. in Skandinavien (Norwegen, Finnland) und einer Weltproduktion über 4 Mio. t, findet weitreichende Anwendung in der Farb- und Kosmetikindustrie. Synthetisch hergestelltes Calciumhydrogenphosphat wird in der Industrie als Polierkörper in Zahncremes oder in der Glas- und Porzellanindustrie verwendet und hat zudem eine große Bedeutung als Futtermittelzusatz. Calciumsilikat weist weltweit zahlreiche Fundorte auf und findet in den Bereichen der Dämmstoffe und der Keramikindustrie Anwendung. Aluminiumhydroxid fällt als Zwischenprodukt bei der Aluminiumgewinnung an und hat eine weltweit bedeutende Stellung als Brandschutzmittel.

Es lässt sich zusammenfassen, dass alle verwendeten Additive heutzutage in der Industrie verwendet werden und bereits in den verschiedensten Bereichen eingesetzt werden. Aufgrund der Begrenztheit der zugänglichen Daten stellt sich eine Einordnung bzgl. der Verfügbarkeit als schwierig heraus, sodass hier alle Additive mit einem (+) bewertet werden.

Toxizität: Die Toxizität des Reinstoffes (Additivs) soll einen Hinweis darauf geben, welche negativen Auswirkungen bei einer theoretischen Verwendung des Additivs zu erwarten sind. Hierbei sind bestenfalls sowohl die anschließende Entsorgung der Asche als auch die toxischen Wirkungen der Abgase/Feinstäube mit einzubeziehen. Allerdings sind diese Auswirkungen noch weitestgehend unerforscht und die Literatur liefert keine weitreichenden Ergebnisse über die entstehenden Produkte bei einer Verbrennung als Additiv in einer Biomassefeuerung.

Tabelle 19: Toxizität der untersuchten Additive als Reinstoff.

Additiv	Toxizität des Reinstoffes	Bewertung
Kaolinit	keine; Staubbildung vermeiden	(+)
Anorthit	keine; Staubbildung vermeiden	(+)
Titandioxid	keine; Staubbildung vermeiden	(+)
Calciumhydrogenphosphat	keine; Staubbildung vermeiden	(+)
Calciumsilikat	keine; Staubbildung vermeiden	(+)
Aluminiumhydroxid	keine; Staubbildung vermeiden	(+)

Wiederfindungsrate: Die Wiederfindungsrate stellt ein indirektes Maß für die Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K während der thermochemischen Konversion der eingesetzten Biomasse dar. Eine geringe Wiederfindungsrate bzw. eine hohe Freisetzung von K deutet in diesem Zusammenhang potenziell auf eine erhöhte Feinstaubbildung hin. Auf diese Weise soll die potenzielle Wirksamkeit des Additivs einbezogen werden. Zum Vergleich werden hier die Wiederfindungsraten bei 1100°C herangezogen. Diese Temperaturstufe wurde ausgewählt, weil dort signifikante Unterschiede bei der Einbindung von K zu erkennen sind und sich darüber hinaus die Verbrennungstemperaturen entsprechender Feuerungsanlagen in diesem Bereich bewegen. Für die Ergebnisse der anderen Temperaturstufen sei auf das *Arbeitspaket 4: Experimentelle Verifizierung der Biomasse-Additiv-Mischungen* verwiesen.

Tabelle 20: Wiederfindungsrate der untersuchten Additive.

	Wiederfindungsrate bei 1100 °C	Bewertung
	[%]	
Ohne Additiv	23	
Kaolinit	78	(+)
Anorthit	74	(+)
Titandioxid	29	(-)
Calciumhydrogenphosphat	105	(+ +)
Calciumsilikat	51	(o)
Aluminiumhydroxid	81	(+ +)

In der unadditivierten Probe verbleibt bei 1100 °C ca. 23 % des K in der Asche zurück. Der Einsatz von Titandioxid erwies sich mit einer Wiederfindungsrate von etwa 29 % als nicht geeignet und liegt lediglich mit ca. 6 % über dem Referenzfall. Eine Bewertung von (- -) wurde nur vergeben, wenn sich das Additiv negativ auf die Wiederfindungsrate ausgewirkt hat. Entsprechend ergibt sich damit für Titandioxid die Beurteilung von (-). Durch den Einsatz von Calciumsilikat konnte im Vergleich zu der unadditivierten Probe mehr als die doppelte Menge an K eingebunden werden (51 %). In Relation zu den anderen getesteten Additiven ist dieser

ermittelte Wert als neutral (o) einzustufen. Mit einer Wiederfindungsrate von ca. 78 % bzw. 74 % konnte eine deutlich höhere Menge des Elements K durch Kaolinit bzw. Anorthit eingebunden werden. Diese Additive erhalten daher eine identische Bewertung von (+). Einzig Aluminiumhydroxid konnte mit etwa 81% eine noch größere Menge an K binden und wird entsprechend mit der höchsten Stufe (+ +) bewertet.

Vergleich der Additive: In der untenstehenden Tabelle 21 werden alle Bewertungen der untersuchten Additive zusammengeführt und ausgewertet. Daraus ergibt sich die dargestellte Rangfolge. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass alle Additive in der Kategorie „Verfügbarkeit“ und „Toxizität“ jeweils die beste Bewertung von (+) erhalten haben. Dies ist der Tatsachen geschuldet, dass zum einen die Verfügbarkeit anhand der vorliegenden Informationen schwer zu bewerten war, zum anderen jedes der verwendeten Additive bereits in verschiedenen industriellen Sektoren eingesetzt wird und dadurch auf dem Weltmarkt verfügbar ist. Die Auswirkungen beim Einsatz der jeweiligen Additive in einer Biomasseverbrennung auf die Toxizität der entstehenden Verbrennungsprodukte (Asche/Partikel) ist derzeit noch weitestgehend unerforscht. Folglich basiert die Rangfolge auf dem jeweiligen Preis des Additives und der Einbindungsfähigkeit bzgl. des hauptfeinstaubbildenden Elementes K (Wiederfindungsrate). Als Ergebnis dieser Studie lässt sich folgern, dass Titandioxid und Calciumsilikat aufgrund der unzureichenden Fähigkeit, K zu binden, als Additiv bei Hackschnitzelfeuerungen nicht zu bevorzugen ist. Wenn allerdings eine geringe Reduzierung der Feinstaubemissionen erwünscht ist, ist Calciumsilikat mit dem niedrigsten ermittelten Einkaufspreis ggf. dennoch zu empfehlen. Anorthit und Kaolinit sind in Bezug auf die Wiederfindungsrate als annähernd gleich zu bewerten, obwohl Kaolinit eine um ca. 4 % bessere Einbindung aufzeigt. Kaolinit ist allerdings mit einem ermittelten Einkaufspreis 38,50 €/kg das teuerste Additiv und wurde somit als (- -) bewertet. Wie bereits beschrieben, kann auch das Additiv Kaolin mit der Hauptkomponente Kaolinit zu einem günstigeren Preis von 9,00-11,00 €/kg bezogen werden. Es muss allerdings mit Verunreinigungen zu einem geringen Teil gerechnet werden. Inwiefern sich diese auf den Verbrennungsprozess und die K-Einbindung auswirken, sollte in weiterführenden Studien untersucht werden. Insgesamt schneidet Kaolinit neben Anorthit (+) schlechter ab und wird daher dem Rang 3 zugeordnet. Aluminiumhydroxid zeigt mit der besten Wiederfindungsrate und einem guten Preis die erfolversprechendsten Resultate und erhält damit Rang 1. Calciumhydrogenphosphat wurde aus der Wertung aufgrund der ermittelten Wiederfindungsraten von über 100 % teilweise herausgenommen. Mögliche Ursachen und eine Diskussion ist dem *Arbeitspaket 4: Experimentelle Verifizierung der Biomasse-Additiv-Mischungen* zu entnehmen. Wenn sich dieser Effekt bestätigen lässt, ist dieses Additiv u. U. ebenfalls für weitere Untersuchungen in einer realen Hackschnitzelfeuerungsanlage zu empfehlen.

Tabelle 21: Vergleichende Bewertung der Additive.

	Preis	Verfügbarkeit	Toxizität	Wiederfindungsrate	Summierung					Rangfolge
					(+ +)	(+)	(o)	(-)	(--)	
Kaolinit	(--)	(+)	(+)	(+)	0	3	0	0	1	3
Anorthit	(+)	(+)	(+)	(+)	0	4	0	0	0	2
Titandioxid	(-)	(+)	(+)	(-)	0	2	0	2	0	5
Calciumhydrogenphosphat	(-)	(+)	(+)	(+ +)	(1)	2	0	1	0	?
Calciumsilikat	(+ +)	(+)	(+)	(o)	1	2	1	0	0	4
Aluminiumhydroxid	(+)	(+)	(+)	(+ +)	1	3	0	0	0	1

Insgesamt sollte jedoch beachtet werden, dass es sich bei der vorliegenden Studie um eine Laboranalyse handelt, welche eine Untersuchung der Effekte hinsichtlich der verwendeten Additive in einem Verbrennungsprozess in einer realen Hackschnitzelfeuerung nicht ersetzt. Es lässt sich also schlussfolgern, dass die Additive Aluminiumhydroxid, Kaolinit und Anorthit die besten Ergebnisse erzielt haben und im nächsten Schritt in einer realen Feuerungsanlage getestet werden sollten. Calciumhydrogenphosphat zeigte des Weiteren zum Teil unplausibel Wiederfindungsraten; es bietet sich hier entsprechend an, dieses Additiv weiter zu untersuchen, um ggf. die Ergebnisse in einer realen Hackschnitzelfeuerung zu validieren. Titandioxid und Calciumsilikat wiesen zwar die geringsten Wiederfindungsraten auf, sollten aber bei vorhandenen Kapazitäten dennoch detaillierter getestet werden.

2. Verwertung

Die Ergebnisse des vorliegenden Vorhabens deuten darauf hin, dass es durch die Verwendung geeigneter Additive bzw. Zuschlagstoffe bei der vollständigen thermochemischen Umwandlung (Verbrennung) von Holzhackschnitzeln zu einer deutlichen Reduktion der gasförmigen Freisetzung des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements K kommen kann. Unter der Voraussetzung der Übertragbarkeit der gewonnenen labortechnischen Erkenntnisse auf den realen Anwendungsfall ist davon auszugehen, dass sich insbesondere im Bereich der kleinen bis mittleren Feuerungsanlagen deutliche Reduktionseffekte hinsichtlich der (anorganischen) Feinstaubemissionen erzielen lassen. Um diesbezüglich jedoch belastbare Aussagen treffen zu können, gilt es in zukünftigen Vorhaben das Feinstaubemissionsverhalten realer Hackschnitzel-feuerungsanlagen unter Zuhilfenahme der hier identifizierten Additive näher zu untersuchen. In diesem Kontext sollte der Fokus der angestrebten Untersuchungen neben der Feinstaubminderung u. a. auch auf der konstruktiven Umsetzung der Additivzuführung bzw. -dosierung sowie auf der simultanen Reduktion weiterer Stör- bzw. Schadstoffe im Abgas liegen, welche sich ggf. durch die Verwendung der hier benannten Additive ergibt. Zu diesem Zweck sollte eine ganzheitliche Analyse der skizzierten Thematik angestrebt werden; d. h. neben ökologischen Kriterien, wie bspw. der Minderung von grenzwertbelegten Schadstoffen im Abgasstrom der Feuerungsanlage oder der Entsorgung bzw. Verwendung der anfallenden Aschen, sollten auch techno-ökonomische Aspekte (z. B. Kosten für die Additivierung, Kosten für das modifizierte Anlagendesign etc.) detaillierter betrachtet werden. Die allgemein geringen Kosten für die Beschaffung der Additive sowie die verhältnismäßig einfache Handhabung der Zuschlagstoffe lassen an dieser Stelle die Entwicklung marktfähiger bzw. -gängiger Anlagenkonzepte für Neuanlagen sowie modulare Ergänzungslösungen für Bestandsanlagen denkbar. Insgesamt würde sich so ein wesentlicher Beitrag zur umweltfreundlichen und nachhaltigen Bereitstellung von Wärme (und/oder Strom) durch die Verwendung biogener Festbrennstoffe - hier insbesondere Holzhackschnitzel - realisieren lassen.

3. Erkenntnisse von Dritten

Zum Zeitpunkt der Berichtserstellung liegen dem Zuwendungsempfänger keine neuen Erkenntnisse auf dem Gebiet des Vorhabens seitens anderer bzw. dritter Stellen vor.

4. Veröffentlichungen

Ausgewählte (Zwischen-) Ergebnisse des Vorhabens wurden im Rahmen des 22. Arbeitskreistreffens Holzfeuerung bzw. des Kombiprogramms TFZ/FNR „Herausforderungen und Lösungen für moderne Holzheizungen“ im Juni 2018 einem ausgewählten Publikum aus Forschung und Industrie präsentiert.

Im Zuge der selbstaufgelegten Berichterstattungspflicht des Zuwendungsempfängers erfolgte zudem die Ausrichtung eines Vorhaben-bezogenen Statusseminars am 14. Februar 2019 in Anwesenheit eines Vertreters des Zuwendungsgebers am Standort der Technischen Universität Hamburg im Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft.

Es ist geplant, ausgewählte Ergebnisse des Vorhabens in Form einer englischsprachigen Veröffentlichung („Potential additives for small-scale wood chip combustion - Laboratory-scale estimation of the possible inorganic particulate matter reduction potential“) in der Zeitschrift *Fuel* für das interessierte Fachpublikum zugänglich zu machen.

Anhang

Anhang: Analyseverfahren bei der CFA

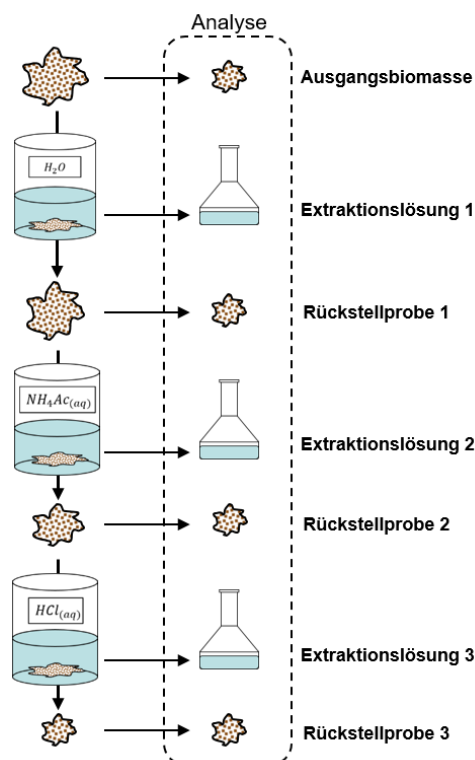


Abbildung 28: Analyseverfahren bei der CFA.

Anhang: Konzentration der asche- bzw. feinstaubbildenden Elemente

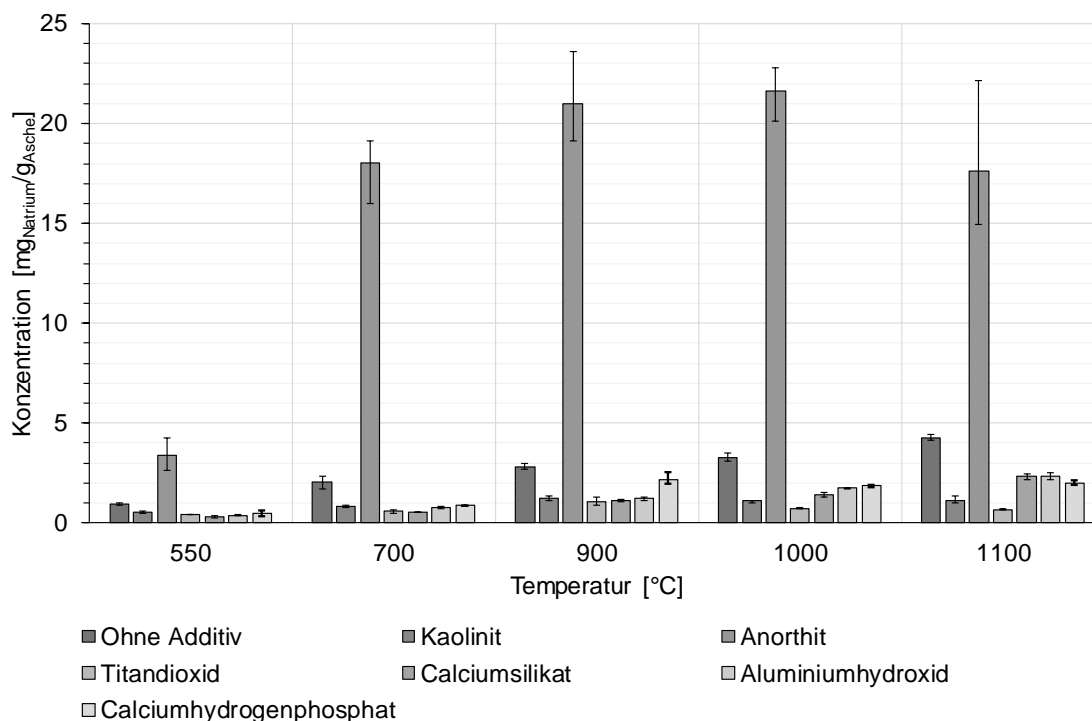


Abbildung 29: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Na in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen sowie eine unadditivierte Biomasseprobe.

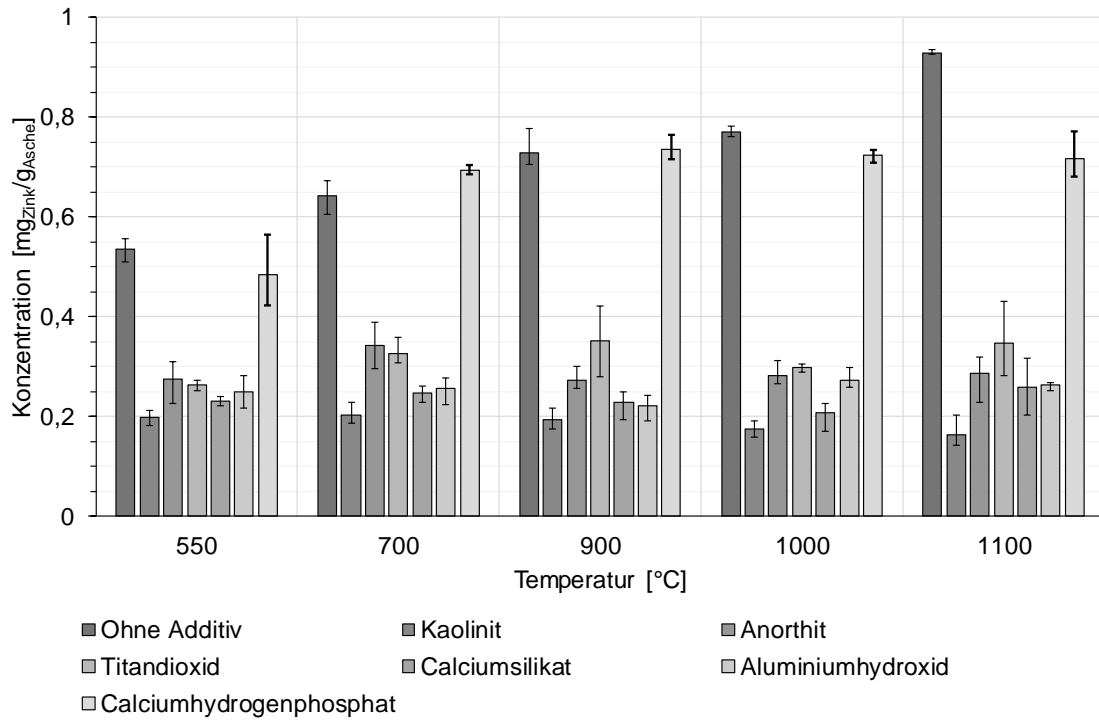


Abbildung 30: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Zn in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse- Additiv-Mischungen sowie eine unadditvierten Biomasseprobe.

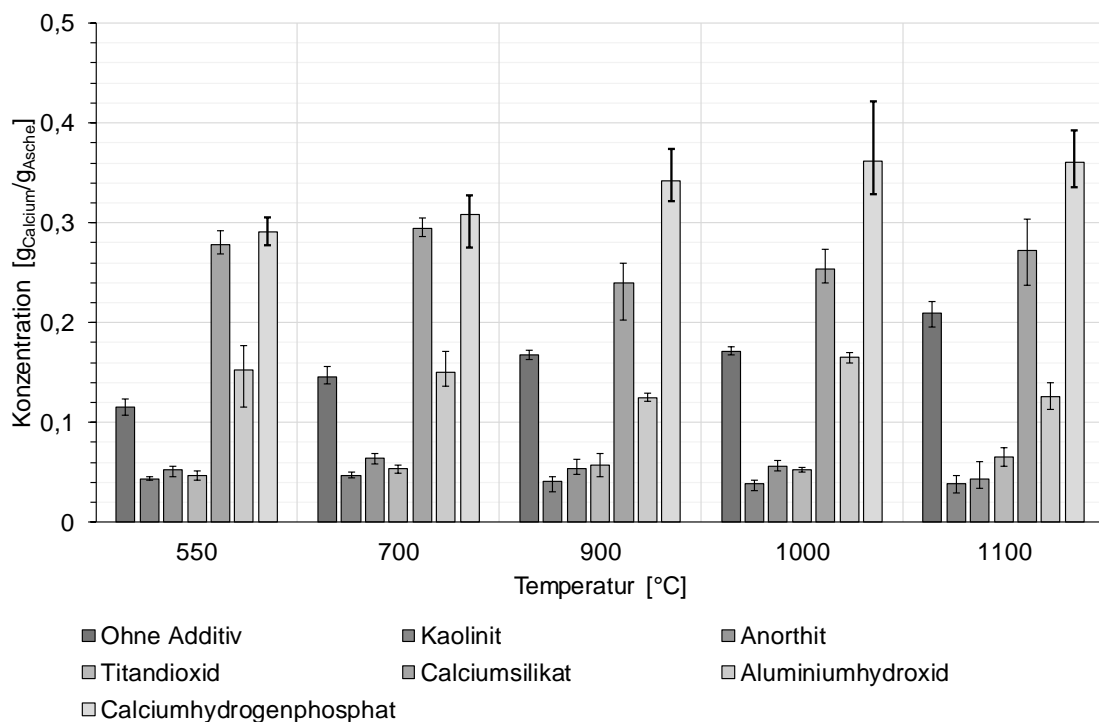


Abbildung 31: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Ca in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen sowie eine unadditvierten Biomasseprobe.

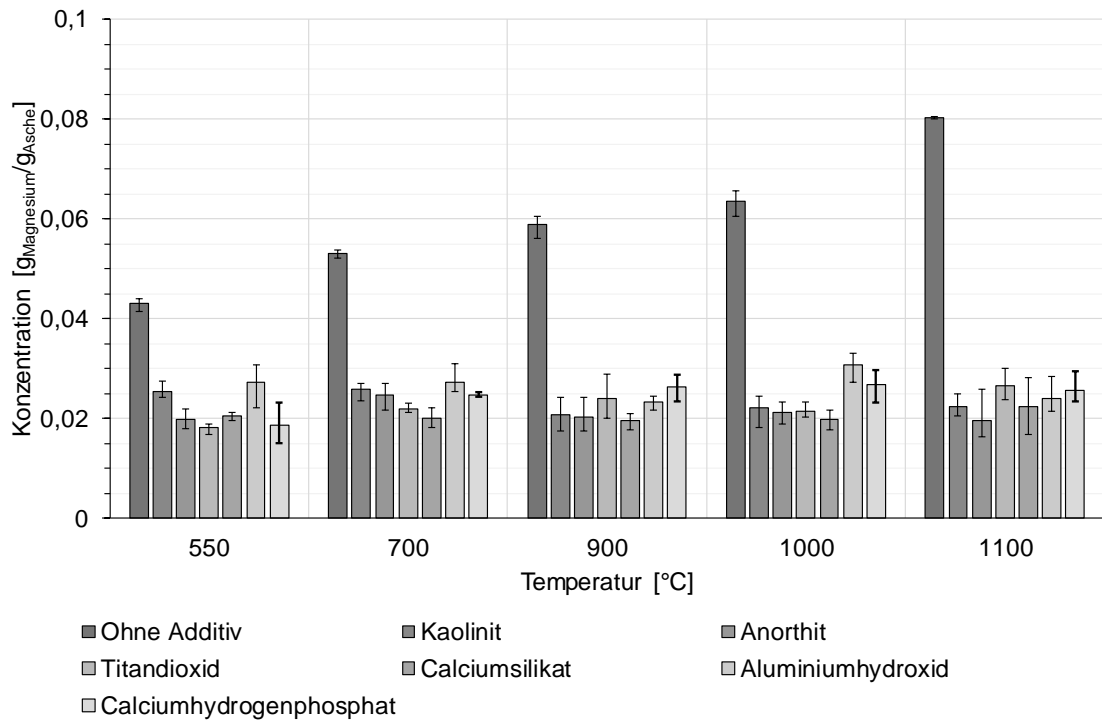


Abbildung 32: Konzentration des asche- bzw. feinstaubbildenden Elements Mg in der Asche bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für die Biomasse-Additiv-Mischungen sowie eine unadditiven Biomasseprobe.

Anhang: Aschen der Biomasse-Additiv-Mischungen bei einer Temperatur von 1100 °C



Abbildung 33: Aschen der Biomasse-Additiv-Mischungen für die Additive Kaolinit (links), Anorthit (mittig) und Titandioxid (rechts) bei einer Temperatur von 1100 °C.



Abbildung 34: Aschen der Biomasse-Additiv-Mischungen für die Additive Calciumsilikat (links), Aluminiumhydroxid (mittig) und Calciumhydrogenphosphat (rechts) bei einer Temperatur von 1100 °C.

Anhang: Toxizität der verwendeten Additive

Toxizität von Kaolin [70]

- Einstufung: kein gefährlicher Stoff entsprechend Verordnung (EG) 1272/2008
- Bildung luftübertragenen kristallinen Siliziumdioxids möglich
- Einatmen der Feinfraktion von kristallinem Siliziumdioxid kann Staublungenkrankheit (Silikose) verursachen
- Die Handhabung mit besonderer Vorsicht erfolgen, Staubbildung vermeiden
- Toxizität: Nicht relevant.
- Persistenz und Abbaubarkeit: Nicht relevant.
- Bioakkumulationspotential: Nicht relevant.
- Mobilität im Boden: Vernachlässigbar

Toxizität von Anorthit [71]

- wird nach der Direktive 67/548/EEC als nicht gefährlich klassifiziert.
- Staub kann alveolengängiges kristallines Siliziumdioxid enthalten
- Langandauerndes und/oder sehr intensives Einatmen von kristallinen Quarzstaub kann Lungenfibrose, allgemein als Silikose bezeichnet, verursachen.
- Das Produkt ist nicht brennbar. Keine gefährlichen Rückstände.
- Kontrollen bei Freisetzung in die Umwelt: Keine spezifischen Erfordernisse

Toxizität von Titandioxid [72]

- Das Produkt ist nicht als Gefahrstoff im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 und der Richtlinie 67/548/EG sowie der Richtlinie 1999/45/EG klassifiziert
- Umweltschutzmaßnahmen: Staubverbreitung in der Umgebung vermeiden. Staub kann die Umgebung weiß färben. Nicht in Kanalisation oder Gewässer gelangen lassen.
- Bioakkumulationspotential: Das Produkt ist praktisch unlöslich in Wasser und biologisch abbaubar
- Kein gefährlicher Abfall gemäß Art. 1.4 91/689/EWG. Eine Entsorgung muss entsprechend den örtlichen behördlichen Bestimmungen durchgeführt werden

Toxizität von Calciumhydrogenphosphat [73]

- Besondere Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt: Kein gefährlicher Stoff im Sinne der EU Chemikaliengesetzgebung
- Aquatische Toxizität: Bei sachgemäßer Handhabung und Verwendung sind keine ökologischen Probleme zu erwarten. Phosphate können zur Überdüngung von Gewässern beitragen
- Wassergefährdungsklasse: 1 (Selbsteinstufung): schwach wassergefährdend.
- Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen: Staubentwicklung vermeiden.

Toxizität von Calciumsilikat (Wollastonit) [74]

- Das Produkt ist kein gefährlicher Stoff entsprechend Verordnung (EG) 1272/2008 und 67/548/EG.
- Toxizität: Nicht relevant.
- Persistenz und Abbaubarkeit: Nicht relevant.
- Bioakkumulationspotenzial: Nicht relevant.

- Mobilität im Boden: Vernachlässigbar.
- Ergebnisse der PBT- und vPvBBeurteilung: Nicht relevant.
- Andere schädliche Wirkungen: Keine spezifischen nachteiligen Wirkungen bekannt.
- Gefahren für die Umwelt: Wollastonit ist ein in der Natur auftretendes Mineral. Falls es nicht bei der Anwendung kontaminiert wird, verhält sich das Produkt umweltneutral.
- Die Handhabung des Produkts sollte mit besonderer Vorsicht erfolgen, um Staubbildung zu vermeiden
- Besondere vom Stoff oder Gemisch ausgehende Gefahren: Nicht brennbar. Keine gefährliche thermische Zersetzung
- Umweltschutzmaßnahmen: Keine besonderen Anforderungen.

Toxizität von Tonerdehydrat [75]

- Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit: Vermutlich nicht akut toxisch. Umweltschädigende Wirkungen: Keine bekannt.
- Handhabung Staubbildung vermeiden. Die beim Umgang mit Chemikalien üblichen Vorsichtsmaßnahmen sind zu beachten.
- Ökotoxizität: Aquatische Toxizität ist auf Grund der Schwerlöslichkeit unwahrscheinlich.

Referenzen

- [1] Vicente ED, Alves CA. An overview of particulate emissions from residential biomass combustion. *Atmospheric Research* 2018;199:159–85.
- [2] McDonald JD, Zielinska B, Fujita EM, Sagebiel JC, Chow JC, Watson JG. Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion. *Environ. Sci. Technol.* 2000;34(11):2080–91.
- [3] Pražnikar Z, Pražnikar J. The effects of particulate matter air pollution on respiratory health and on the cardiovascular system. *Slovenian Journal of Public Health* 2012;51(3):190–9.
- [4] Naeher LP, Brauer M, Lipsett M, Zelikoff JT, Simpson CD, Koenig JQ et al. Woodsmoke health effects: a review. *Inhal Toxicol* 2007;19(1):67–106.
- [5] Umweltbundesamt. Feinstaub-Emissionen (PM10) aus Kleinf Feuerungsanlagen; Available from: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/strategien-zur-emissionsminderung-von/emissionsminderung-bei-kleinf Feuerungsanlagen#textpart-1>.
- [6] Bundesministerium der Justiz und Verbraucherschutz. Erste Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen) - 1. BImSchV; 2010.
- [7] Schmidl C, Luisser M, Padouvas E, Lasselsberger L, Rzaca M, Ramirez-Santa Cruz C et al. Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems. *Atmospheric Environment* 2011;45(39):7443–54.
- [8] Obernberger I, Brunner T, Bärnthaler G. Fine particulate emissions from modern Austrian small-scale biomass combustion plants. Berlin; 2007.
- [9] Johansson LS, Tullin C, Leckner B, Sjövall P. Particle emissions from biomass combustion in small combustors. *Biomass and Bioenergy* 2003;25(4):435–46.
- [10] Johansson LS, Leckner B, Gustavsson L, Cooper D, Tullin C, Potter A. Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. *Atmospheric Environment* 2004;38(25):4183–95.
- [11] Obaidullah M, Bram S, Verma VK, Ruyck JD. A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion. *International Journal of Renewable Energy Research* 2012;2(1):147–59.
- [12] Leskinen J, Tissari J, Uski O, Virén A, Torvela T, Kaivosoja T et al. Fine particle emissions in three different combustion conditions of a wood chip-fired appliance – Particulate physico-chemical properties and induced cell death. *Atmospheric Environment* 2014;86:129–39.
- [13] Boström, D., Skoglund, N., Grimm, A., Boman, C., Öhman, M., Broström, M., Backman, R. Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass. *Energy & Fuels* 26 2012:85–93.
- [14] Schmitt, V.E., Kaltschmitt, M. Effect of straw proportion and Ca- and Al-containing additives on ash composition and sintering of wood–straw pellets 2013:551–8.

- [15] Lenz V. Wärme aus Holz – Feinstaubemissionen: Brennstoffeinfluss, Nutzer, Feuerungs-Wettbewerb, Sekundärmaßnahmen, Charakterisierung und Toxizität; 2012.
- [16] Lamberg H, Tissari J, Jokiniemi J, Sippula O. Fine Particle and Gaseous Emissions from a Small-Scale Boiler Fueled by Pellets of Various Raw Materials. *Energy Fuels* 2013;27(11):7044–53.
- [17] Wiinikka H. High temperature aerosol formation and emission minimisation during combustion of wood pellets [Doctoral Thesis]. Luleå: Luleå University of Technology; 2005.
- [18] Sippula O, Hytönen K, Tissari J, Raunemaa T, Jokiniemi J. Effect of Wood Fuel on the Emissions from a Top-Feed Pellet Stove. *Energy Fuels* 2007;21(2):1151–60.
- [19] Schmitt V. Brennstofftechnische Eigenschaften fester Biomassepellets - Charakterisierung, Beeinflussung, Vorhersage [Dissertation]: Technische Universität Hamburg-Harburg; 2014.
- [20] van Lith SC, Jensen PA, Frandsen FJ, Glarborg P. Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition. *Energy Fuels* 2008;22(3):1598–609.
- [21] Knudsen JN, Jensen PA, Dam-Johansen K. Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass. *Energy Fuels* 2004;18(5):1385–99.
- [22] Kassman H, Båfver L, Åmand L-E. The importance of SO₂ and SO₃ for sulphation of gaseous KCl – An experimental investigation in a biomass fired CFB boiler. *Combustion and Flame* 2010;157(9):1649–57.
- [23] Öhman M, Nordin A. The Role of Kaolin in Prevention of Bed Agglomeration during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels. *Energy Fuels* 2000;14(3):618–24.
- [24] Wang, L., Skjevrak, G., Hustad, J.E., Grønli, M.G. Effects of Sewage Sludge and Marble Sludge Addition on Slag Characteristics during Wood Waste Pellets Combustion. *Energy & Fuels* 25 2011:5775–85.
- [25] Gehrig M, Wöhler M, Pelz S, Steinbrink J, Thorwarth H. Kaolin as additive in wood pellet combustion with several mixtures of spruce and short-rotation-coppice willow and its influence on emissions and ashes. *Fuel* 2019;235:610–6.
- [26] Huelsmann T, Mack R, Kaltschmitt M, Hartmann H. Influence of kaolinite on the PM emissions from small-scale combustion. *Biomass Conv. Bioref.* 2018;16:3867.
- [27] Sommersacher P, Brunner T, Obernberger I, Kienzl N, Kanzian W. Application of Novel and Advanced Fuel Characterization Tools for the Combustion Related Characterization of Different Wood/Kaolin and Straw/Kaolin Mixtures. *Energy Fuels* 2013;27(9):5192–206.
- [28] Pettersson A, Åmand L-E, Steenari B-M. Chemical fractionation for the characterisation of fly ashes from co-combustion of biofuels using different methods for alkali reduction. *Fuel* 2009;88(9):1758–72.
- [29] Alonso, M., Rodriguez, N., Gonzalez, B., Arias, B., Abanades, J.C. Capture of CO₂ during low temperature biomass combustion in a fluidized bed using CaO. Pro-cess description, experimental results and economics. *Energy Procedia* 4 2011:795–802.

- [30] Partanen, J., Backman, P., Backman, R., Hupa, M. Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part I. *Fuel* 84 2005:1664–73.
- [31] Steenari B-M, Lindqvist O. High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite. *Biomass and Bioenergy* 1998;14(1):67–76.
- [32] Steenari B-M, Lundberg A, Pettersson H, Wilewska-Bien M, Andersson D. Investigation of Ash Sintering during Combustion of Agricultural Residues and the Effect of Additives. *Energy Fuels* 2009;23(11):5655–62.
- [33] Wang L, Hustad JE, Skreiberg Ø, Skjevraak G, Grønli M. A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications. *Energy Procedia* 2012;20:20–9.
- [34] Höfer I, Kaltschmitt M. Effect of additives on particulate matter formation of solid biofuel blends from wood and straw. *Biomass Conv. Bioref.* 2017;7(1):101–16.
- [35] Wang L, Skjevraak G, Hustad JE, Skreiberg Ø. Investigation of Biomass Ash Sintering Characteristics and the Effect of Additives. *Energy Fuels* 2013;28(1):208–18.
- [36] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Decterov SA, Eriksson G, Gheribi AE et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad* 2016;54:35–53.
- [37] Werkelin J, Skrifvars B-J, Zevenhoven M, Holbolm B, Hupa M. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel* 89 2010:481–93.
- [38] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. DIN EN ISO 17225 - 1. Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Berlin: Beuth-Verlag:1–66; 2014.
- [39] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method: Part 3: Moisture in general analysis sample;75.160.10(DIN EN ISO 18134-3:2015-12). Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2015.
- [40] Kaltschmitt M, Hartmann H, Hofbauer H. *Energie aus Biomasse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2016.
- [41] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Solid biofuels - Determination of ash content;75.160.10(DIN EN ISO 18122:2015-03). Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2016.
- [42] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Solid biofuels - Determination of calorific value;75.160.40(DIN EN ISO 18125:2017-08). Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2017.
- [43] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. DIN EN ISO 17225 - 4. Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 4: Klassifizierung von Holzhackschnitzeln. Berlin: Beuth-Verlag:1–16; 2014.

- [44] Gollmer C, Höfer I, Kaltschmitt M. Additives as a fuel-oriented measure to mitigate inorganic particulate matter (PM) emissions during small-scale combustion of solid biofuels. *Biomass Conv. Bioref.* 2019;9(1):3–20.
- [45] Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Kaolinite. [May 28, 2019]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/03584?lang=de®ion=DE>.
- [46] GLASUR-Labor Dr. Thomas Butters. Anorthit. [May 28, 2019]; Available from: https://www.glasur-labor.eu/epages/61220292.sf/de_DE/?ObjectPath=/Shops/61220292/Products/RS-1000.
- [47] Andrea Wolbring GmbH & Co.KG. Anorthit. [May 28, 2019]; Available from: <https://shop.keramikbedarf-online.de/Anorthit>.
- [48] S u. K Hock GmbH. Trockenpigment weiß Titandioxid reinweiss Pigment 5 kg. [May 28, 2019]; Available from: <https://www.harzspezi.de/Trockenpigment-weiss-Titandioxid-reinweiss-Pigment-5-kg>.
- [49] Andrea Wolbring GmbH & Co.KG. Titandioxid. [May 28, 2019]; Available from: https://shop.keramikbedarf-online.de/epages/keramikbedarf-online_de_shop.sf/de_DE/?ObjectID=2013569.
- [50] Carl Roth GmbH + Co. KG. Calciumhydrogenphosphat Dihydrat. [May 28, 2019]; Available from: https://www.carlroth.com/de/de/Chemikalien/A-Z-Chemikalien/C/Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat/Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat/p/0000000a000069ca00020023_de.
- [51] GLASUR-Labor Dr. Thomas Butters. Wollastonit. [May 28, 2019]; Available from: <https://www.glasur-labor.eu/Wollastonit>.
- [52] Andrea Wolbring GmbH & Co.KG. Wollastonit. [May 28, 2019]; Available from: https://shop.keramikbedarf-online.de/epages/keramikbedarf-online_de_shop.sf/de_DE/?ObjectID=2013572.
- [53] Rantzauer Töpferbedarf. Tonerdehydrat 276 Aluminiumhydroxid Al₂O₃ - 3H₂O. [May 28, 2019]; Available from: <https://www.toepferspass.de/index.php/Masse-+und+Glasurrohstoffe-7/product-Tonerdehydrat+276+Aluminiumhydroxid+Al2O3+--+3H2O@1119>.
- [54] Andrea Wolbring GmbH & Co.KG. Tonerdehydrat. [May 28, 2019]; Available from: https://shop.keramikbedarf-online.de/epages/keramikbedarf-online_de_shop.sf/de_DE/?ObjectID=2013571.
- [55] doc bestendonk. Weiße Tonerde Koalin Pulver. [May 28, 2019]; Available from: https://www.doc-bestendonk.de/index_details.html?_filterartnr=13889506.
- [56] Johannes Gerstaecker Verlag GmbH. Kaolin/China-Ton. [May 28, 2019]; Available from: <https://www.gerstaecker.de/Kaolin-China-Ton.html>.
- [57] LUMITOS AG. Kaolin. [May 29, 2019]; Available from: <https://www.chemie.de/lexikon/Kaolin.html>.

- [58] acquimedia. Anorthit - Eigenschaften, Entstehung und Verwendung. [May 29, 2019]; Available from: <http://www.steine-und-minerale.de/atlas.php?f=2&l=A&name=Anorthit>.
- [59] LUMITOS AG. Anorthit. [May 29, 2019]; Available from: <https://www.chemie.de/lexikon/Anorthit.html>.
- [60] Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH. Anorthit. [May 29, 2019]; Available from: <https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/anorthit/745>.
- [61] Seilnacht T. Titandioxid. [May 29, 2019]; Available from: <https://www.seilnacht.com/Lexikon/Titandi.htm>.
- [62] TDMA. Was ist Titandioxid? [May 29, 2019]; Available from: <https://tdma.info/de/was-ist-titandioxid/>.
- [63] Bangert K. Herstellung und Charakterisierung von Calciumorthophosphaten für die Anwendung als Knochenersatzwerkstoffe [Dissertation]. Würzburg: Universität Würzburg; 2015.
- [64] DE WAAL, C., Jan, 7150 Gordons Bay, ZA. HERSTELLUNG VON DICALCIUMPHOSPHAT ODER MONOCALCIUMPHOSPHAT AUS CALCIUMPHOSPHAT(1115654); 1998.
- [65] LUMITOS AG. Calciumhydrogenphosphat. [May 29, 2019]; Available from: <https://www.chemie.de/lexikon/Calciumhydrogenphosphat.html>.
- [66] Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH. Calciumphosphate: Lexikon der Chemie. [May 29, 2019]; Available from: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/calciumphosphate/1475>.
- [67] MERCK. Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006: Calciumhydrogenphosphat. [June 12, 2019].
- [68] LUMITOS AG. Wollastonit. [May 29, 2019]; Available from: https://www.chemie.de/lexikon/Wollastonit.html#_note-0/.
- [69] LUMITOS AG. Aluminiumhydroxid. [May 29, 2019]; Available from: <https://www.chemie.de/lexikon/Aluminiumhydroxid.html>.
- [70] Carl Jäger Tonindustribedarf GmbH. Sicherheitsdatenblatt in Übereinstimmung mit den Verordnungen (EG) 1907/2006, (EG) 1727/2008 und (EG) 453/2010: Kaolin 233/. Hilgert; 2015.
- [71] Carl Jäger Tonindustribedarf GmbH. Sicherheitsdatenblatt in Übereinstimmung mit der REACH Verordnung EC 1907/2006: Feldspat Ca 429 (Anorthit). Hilgert; 2016.
- [72] Carl Jäger Tonindustribedarf GmbH. Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) 1907/2006 und 1727/2008: Titandioxid 88/. Hilgert; 2015.
- [73] Caesar & Loretz GmbH. Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) 1907/2006 (REACH): Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat. Hilden; 2018.
- [74] Carl Jäger Tonindustribedarf GmbH. Sicherheitsdatenblatt entsprechend REACH Vorschrift (EG) Nr. 1907/2006/EG, (EG) Nr. 1272/2008 und (EG) Nr. 453/2010: Wollastonit MM 81. Hilgert; 2016.

- [75] Carl Jäger Tonindustriebedarf GmbH. Sicherheitsdatenblatt nach Verordnung (EG) Nr. 1907/2006:
Tonerdehydrat 276/. Hilgert; 2012.