

Technische Universität Hamburg (TUHH)
Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (IUE)

Entwicklung, Erprobung und Untersuchung eines innovativen Verfahrens zur Additivierung von Hackschnitzeln zwecks Reduzierung der Emissionen aus Holzfeuerungen

Abschlussbericht über ein technisch orientiertes Vorhaben gefördert
unter dem Az.: 32975/02 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt
(DBU)

von

Prof. Dr.-Ing. Martin Kaltschmitt, Dr. rer. nat. Isabel Höfer &
Christian Gollmer, M. Sc.

März 2022

I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis	II
II.	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	III
III.	Abkürzungsverzeichnis	V
IV.	Zusammenfassung	VII
1.	Einleitung.....	1
2.	Hauptteil	4
2.1.	Technische Planung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung.....	4
2.1.1.	Methodisches Vorgehen.....	4
2.1.2.	Ergebnisse und Diskussion	5
2.2.	Technische Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung.....	8
2.2.1.	Voruntersuchungen - Additivierbarkeit von Holzhackschnitzeln	8
2.2.2.	Auswahl Hackschnitzelfeuerungsanlage	21
2.3.	Prüfstandmessungen und Analyse der Verbrennungsprodukte	23
2.3.1.	Versuchsreihe 1 - Einfluss der Kaolinmenge	24
2.3.2.	Versuchsreihe 2 - Einfluss der Kaolinsorte	29
2.3.3.	Versuchsreihe 3 - Vergleich Brennstoffadditivierung und Partikelabscheider ..	36
2.4.	Bewertung und Analyse der Ergebnisse.....	41
2.4.1.	Methodisches Vorgehen.....	41
2.4.2.	Ergebnisse und Diskussion	42
3.	Fazit und Ausblick.....	46
4.	Literaturverzeichnis.....	48

II. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Kaolinsorten und Holz hackschnitzel für die Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung	10
Abbildung 2.2: Partikelgrößenverteilungen der zur Untersuchung der Additivierbarkeit von Holz hackschnitzeln eingesetzten Kaolinsorten.....	13
Abbildung 2.3: Partikelgrößenverteilungen der zur Untersuchung der Additivierbarkeit von Holz hackschnitzeln eingesetzten Holz hackschnitzelsortimente.	14
Abbildung 2.4: Aschegehalt in Abhängigkeit der Rotationsdauer bei der Additivierung bzw. Vermischung von Holz hackschnitzeln und 3 Ma% Kaolin A.....	15
Abbildung 2.5: Aschegehalt der unadditivierten und mit Kaolin A bzw. Kaolin R additivierten Buchenholz hackschnitzel BH1 und BH2.....	16
Abbildung 2.6: Aschegehalt der unadditivierten und mit Kaolin A bzw. Kaolin R additivierten Eichenholz hackschnitzel EH1 und EH2.....	16
Abbildung 2.7: Wiederfindungsrate des asche- und feinstaubbildenden Alkalielements Kalium für die unadditivierten und mit Kaolin A bzw. Kaolin R additivierten Buchenholz hackschnitzel BH1 und BH2	17
Abbildung 2.8: Wiederfindungsrate des asche- und feinstaubbildenden Alkalielements Kalium für die unadditivierten und mit Kaolin A bzw. Kaolin R additivierten Eichenholz hackschnitzel EH1 und EH2	18
Abbildung 2.9: Verbrennungsmessstand.....	22
Abbildung 2.10: Einfluss der Kaolinmenge (Kaolin A) auf die mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen bei der Verbrennung additivierter Holz hackschnitzel.	26
Abbildung 2.11: Einfluss der Kaolinmenge (Kaolin A) auf die chemische Zusammensetzung der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen bei der Verbrennung additivierter Holz hackschnitzel.....	27
Abbildung 2.12: Einfluss der Kaolinmenge (Kaolin A) auf die Summenverteilung der mittleren Feinstaubemissionen bei der Verbrennung additivierter Holz hackschnitzel.....	28
Abbildung 2.13: Partikelgrößenverteilungen der zur Untersuchung des Einflusses der Additiveigenschaften bzw. Partikelgröße eingesetzten Kaolinsorten.....	30
Abbildung 2.14: Einfluss der Kaolinsorte (0,5 Ma%) auf die mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen bei der Verbrennung additivierter Holz hackschnitzel.	32
Abbildung 2.15: Einfluss der Kaolinsorte (0,5 Ma%) auf die chemische Zusammensetzung der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen bei der Verbrennung additivierter Holz hackschnitzel.....	33
Abbildung 2.16: Einfluss der Kaolinsorte (0,5 Ma%) auf die Summenverteilung der mittleren Feinstaubemissionen bei der Verbrennung additivierter Holz hackschnitzel.....	34
Abbildung 2.17: Vergleich der Brennstoffadditivierung (1,0 Ma% Kaolin FP) und eines elektrostatischen Partikelabscheiders hinsichtlich der mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen bei der Verbrennung von Holz hackschnitzeln.	38
Abbildung 2.18: Vergleich der Brennstoffadditivierung (1,0 Ma% Kaolin FP) und eines elektrostatischen Partikelabscheiders hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen bei der Verbrennung von Holz hackschnitzeln.....	39

Abbildung 2.19: Vergleich der Brennstoffadditivierung (1,0 Ma% Kaolin FP) und eines elektrostatischen Partikelabscheiders hinsichtlich der Summenverteilung der mittleren Feinstaubemissionen bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln..... 40

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Bewertung der technischen Zuführungsoptionen für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in eine handelsübliche Holzhackschnitzelfeuerung (Teil 1).....	5
Tabelle 2.2: Bewertung der technischen Zuführungsoptionen für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in eine handelsübliche Holzhackschnitzelfeuerung (Teil 2).....	6
Tabelle 2.3: Bewertung der technischen Zuführungsoptionen für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in eine handelsübliche Holzhackschnitzelfeuerung (Teil 3).....	7
Tabelle 2.4: Bewertung der technischen Zuführungsoptionen für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in eine handelsübliche Holzhackschnitzelfeuerung (Teil 4).....	7
Tabelle 2.5: Chemische Zusammensetzung der aluminiumsilikat-basierten Additive Kaolin A und Kaolin R	9
Tabelle 2.6: Chemische Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften der feinen bzw. groben Buchen- sowie Eichenholzhackschnitzel	10
Tabelle 2.7: Biomasse-Additiv-Proben für die Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung	11
Tabelle 2.8: Ausgewählte kristalline Phasen bzw. Verbindungen in den Aschen der Biomasse-Additiv-Proben für die Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung	20
Tabelle 2.9: Anlagentechnische Merkmale der Hackschnitzelfeuerungsanlage	22
Tabelle 2.10: Chemische Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften der Kiefernholzhackschnitzel KH1	25
Tabelle 2.11: Biomasse-Additiv-Proben für die erste Versuchsreihe der Prüfstandmessungen	25
Tabelle 2.12: Chemische Zusammensetzung des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin FP.....	30
Tabelle 2.13: Chemische Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften der Kiefernholzhackschnitzel KH2	31
Tabelle 2.14: Biomasse-Additiv-Proben für die zweite Versuchsreihe der Prüfstandmessungen.....	31
Tabelle 2.15: Ausgewählte kristalline Phasen bzw. Verbindungen in den Feuerraumaschen der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen	35
Tabelle 2.16: Chemische Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften der Kiefernholzhackschnitzel KH3	37
Tabelle 2.17: Biomasse-Additiv-Proben für die dritte Versuchsreihe der Prüfstandmessungen	37
Tabelle 2.18: Ausgewählte kristalline Phasen bzw. Verbindungen in den Feuerraumaschen der dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen.....	41

III. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	Meta-Kaolinit
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinit
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Mullit
BH1	Feines Buchenholzhackschnittelsortiment
BH2	Grobes Buchenholzhackschnittelsortiment
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
Ca ²⁺	Calciumkation
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anorthit
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Gehlenit
CaO	Calciumoxid
Cl	Chlor
EH1	Feines Eichenholzhackschnittelsortiment
EH2	Grobes Eichenholzhackschnittelsortiment
Fe	Eisen
Fe ₂ O ₃	Eisenoxid
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
K	Kalium
KAlSiO ₄	Kalsilit
KAlSi ₂ O ₆	Leucit
KAlSi ₃ O ₈	Orthoklas
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	Fairchildit
KCl	Kaliumchlorid
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
KH1	Erstes Kiefernholzhackschnittelsortiment
KH2	Zweites Kiefernholzhackschnittelsortiment
KH3	Drittes Kiefernholzhackschnittelsortiment
K ₂ O	Kaliumoxid
KOH	Kaliumhydroxid
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
Mg	Magnesium
Mg ²⁺	Magnesiumkation
MgO	Magnesiumoxid
MIM	Multi-Instrument Manager
Mn	Mangan

Abkürzung	Erklärung
N	Stickstoff
Na	Natrium
Na ₂ O	Natriumoxid
n. b.	Nicht bestimmbar
O	Sauerstoff
OPS	Optical Particle Sizer
P	Phosphor
Pb	Blei
PM _{0,1}	Ultrafeine Feinstaubpartikel ≤ 0,1 µm
PM ₁₀	Feinstaubpartikel ≤ 10 µm
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
S	Schwefel
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TiO ₂	Titandioxid
tr.	Bezogen auf getrocknete Biomasse bzw. Holzhackschnitzel
unb.	Bezogen auf unbehandelte Biomasse bzw. Holzhackschnitzel
13 Vol% O ₂	Bezogen auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 13 Vol% im Rauchgas
XRD	Röntgendiffraktometrie
Zn	Zink

IV. Zusammenfassung

Häusliche Holzheizungen gelten als Verursacher von Partikelemissionen, die zur allgemeinen Staubbelastung der Atmosphäre beitragen. Hinsichtlich des Emissionsverhaltens kommt dabei u. a. der Brennstoffqualität eine bedeutende Relevanz zu, sodass zukünftig eine gesteigerte Nachfrage nach Brennstoffen mit emissionsoptimierten Eigenschaften erwartet wird. Ein vielversprechender Ansatz der (primären) brennstoffseitigen Emissionsminderung ist die (Brennstoff-)Additivierung, d. h. die Zugabe sogenannter Additive zu dem einzusetzenden Brennstoff. Um dem Problem der (anorganischen) Staubbildung zu begegnen, haben sich insbesondere aluminiumsilikat-basierte Additive (z. B. Kaolin) als vielversprechend erwiesen. Daher zielt dieses durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Vorhaben (Az.:32975/02) darauf ab, u. a. den Minderungseffekt des Additivs Kaolin auf die Staubemissionen in einer handelsüblichen Holzhackschnitzelfeuerungsanlage umzusetzen und messtechnisch zu erfassen. Hierbei sollen Aussagen abgeleitet werden, ob und unter welchen Bedingungen dies eine technisch, ökonomisch und ökologisch sinnvolle Option zur (primären) brennstoffseitigen Staubreduktion darstellen kann. Das Projektkonsortium besteht aus dem Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (IUE) der Technischen Universität Hamburg (TUHH) sowie der Heizomat - Gerätebau + Energiesysteme GmbH. Im Zuge des Vorhabens konnte die Zuführung des Kaolins mit dem Brennstoffmassenstrom als Vorzugsvariante für die Additiveinbringung identifiziert werden. Dabei weisen durchgeführte Laboruntersuchungen darauf hin, dass es auch durch den Einfluss mechanischer Einwirkungen nicht zu einer relevanten Entmischung von Kaolin und Holzhackschnitzeln kommt. Der aus der (Brennstoff-)Additivierung resultierende erhöhte Aschegehalt der Holzhackschnitzel stellt anlagentechnisch kein Hemmnis dar, da die eingesetzte Feuerungsanlage markttypisch über einen aktiven Ascheaustrag verfügt. Durch die Verwendung einer geeigneten Menge (z. B. 1 Ma% Additivgehalt) sowie Sorte (z. B. Kaolin FP) des Kaolins konnten mittlere (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen von lediglich $17 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ bzw. $10 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ erreicht werden, d. h. gegenüber der Verbrennung von Holzhackschnitzeln ohne Additiv wurden die (Gesamt-)Staubemissionen um 55 % und die Kohlenstoffmonoxidemissionen um 87 % reduziert. Im Vergleich dazu zeigte die Verwendung eines elektrostatischen Partikelabscheiders zwar ebenfalls eine deutliche Reduktion der (Gesamt-)Staubemissionen, jedoch kam es zu keiner Abnahme der Kohlenstoffmonoxidemissionen. Dennoch lassen die Ergebnisse vermuten, dass den zwei Minderungsmaßnahmen, d. h. (Brennstoff-)Additivierung und Partikelabscheider, tendenziell unterschiedliche Wirkmechanismen zugrunde liegen, sodass sich für zukünftige Untersuchungen eine kombinierte Betrachtung als vielversprechend herausstellen könnte. Abschließend kann festgehalten werden, dass die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln mittels Kaolin an einer handelsüblichen Feuerungsanlage technisch ohne Weiteres umsetzbar ist, sich aus dieser Umsetzung verschiedene ökologische Vorteile hinsichtlich der Emissionen aus der Verbrennung von Holzhackschnitzeln ergeben (u. a. Minderung der (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen) und die resultierenden Kosten aufgrund des verhältnismäßig geringen Additivbedarfs einen vertretbaren ökonomischen Aufwand im Vergleich zur sekundären Minderungsmaßnahme in Form eines elektrostatischen Partikelabscheiders darstellen.

1. Einleitung

In den vergangenen Jahren konnte eine Zunahme der automatisch beschickten Feuerungsanlagen, welche mit Holzhackschnitzeln betrieben werden, verzeichnet werden [1]. Während der Holzverbrennung gerade bei der Nutzung geringerwertigen, dünnen Holzes (z. B. Durchforstung, Restholz) eine gewisse Klimafreundlichkeit sowie ein Beitrag zur Versorgungssicherheit bzw. lokalen Wertschöpfung zugeschrieben wird [2], gelten häusliche Holzheizungen dennoch als Verursacher von Partikelemissionen, die zur allgemeinen Feinstaubbelastung der Atmosphäre beitragen [3]. So entfielen für das Jahr 2019 beispielsweise 8 % der deutschlandweiten PM₁₀-Emissionen auf Holzfeuerungen, während z. B. der Straßenverkehr zeitgleich für etwa 14 % dieser Emissionen verantwortlich war [4]. Um die Umweltbelastung durch Holz- bzw. Biomassefeuerungen zu reduzieren, wurde bereits am 22. März 2010 die Erste Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen - 1. BImSchV) novelliert [1]. Mit dem Inkrafttreten der 2. Stufe der 1. BImSchV Anfang 2015 sehen sich moderne Holzfeuerungen nun hohen umweltrechtlichen Anforderungen, insbesondere vor dem Hintergrund stark reduzierter Grenzwerte für Staub und Kohlenstoffmonoxid, gegenüber [5]. So müssen etwa nach dem 01. Januar 2015 errichtete Zentralheizungsanlagen mit automatischer Brennstoffzufuhr reduzierte Grenzwerte für Staub von $20 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ und für Kohlenstoffmonoxid von $400 \text{ mg/m}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ im Rauchgas einhalten [1]. Hinsichtlich des Emissionsverhaltens kommt dabei neben anlagenseitigen Faktoren insbesondere der Brennstoffqualität (z. B. bei der energetischen Nutzung von Holzhackschnitzeln) eine bedeutende Relevanz zu, sodass zukünftig eine gesteigerte Nachfrage nach Brennstoffen mit emissionsoptimierten Brennstoffeigenschaften erwartet wird [5].

Ein vielversprechender Ansatz der emissionsbezogenen Brennstoffoptimierung bzw. der (primären) brennstoffseitigen Emissionsminderung ist die Brennstoffadditivierung, d. h. die Zugabe sogenannter Additive zu den einzusetzenden Brennstoffen. Diese Additive beschreiben dabei Mineralien oder chemische Verbindungen, die bei der Holz- bzw. Biomasseverbrennung in der Lage sind die Aschechemie zu verändern, die Konzentration problematischer Elemente bzw. Verbindungen (z. B. Staub, Kohlenstoffmonoxid) zu reduzieren und/oder die Ascheschmelztemperatur zu erhöhen [6]. Gerade für moderne (Klein-)Feuerungsanlagen, die eine nahezu vollständige Verbrennung des Brennstoffs realisieren, entstammen insbesondere die (Fein-)Staubemissionen den anorganischen Bestandteilen des Holzes bzw. der Biomasse [7–9], mit denen wiederum die verwendeten Additive in Reaktion bzw. Wechselwirkung treten können [6]. Unter den anorganischen Holzbestandteilen kommt dabei dem asche- und feinstaubbildenden Alkalienelement Kalium eine zentrale Bedeutung zu [10–13]. Bei der Holzverbrennung wird Kalium abhängig von der Brennstoffzusammensetzung sowie den Verbrennungsbedingungen hauptsächlich als volatile, gasförmige Verbindungen (z. B. Kaliumhydroxid (KOH), -chlorid (KCl), -sulfat (K_2SO_4) bzw. -carbonat (K_2CO_3)) ausgetragen [14–16], die nach anschließender Resublimation den Hauptteil der anorganischen (Fein-)Staubemissionen im Rauchgas ausmachen [17]. Um diesem Problem der (anorganischen) (Fein-)Staubbildung zu begegnen, haben sich aluminiumsilikat-basierte Additive (z. B. Kaolin, Kaolinit) als sehr zielführend erwiesen, da sie in der Lage sind, das Kalium aus dem Brennstoff in Form hochtemperaturstabiler Verbindungen (z. B. Kalsilit (KAlSiO_4), Leucit (KAlSi_2O_6) und/oder Orthoklas (KAlSi_3O_8)) in der Asche einzubinden und so die gasförmige (Kalium-)Freisetzung zu unterdrücken [6, 18–20]. Das Tongestein Kaolin besteht als aluminiumsilikat-basiertes Additiv hauptsächlich aus dem Mineral Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [15]. Ab Temperaturen von 450 °C

wird Kaolinit in Meta-Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) umgewandelt, welches die gasförmigen, feinstaubbildenden Kaliumverbindungen (z. B. KOH, KCl, K_2SO_4) schließlich über heterogene Reaktionen als hochtemperaturstabile Aschebestandteile einbinden kann [15, 16, 21]. Die Verwendung der Additive Kaolin bzw. Kaolinit wurden dabei bereits sehr umfangreich im Rahmen der Verbrennung von (Holz-)Pellets in Kleinfeuerungsanlagen untersucht [10, 22–26]. Die Einbringung der Additive erfolgt hierbei i. d. R. während der Brennstoffherstellung (z. B. im Zuge des Pelletierprozesses), durch die Vermischung mit dem Brennstoff (z. B. durch Zudosierung bei der Brennstoffförderung) oder über die direkte Zugabe in die Feuerungsanlage (z. B. mittels Sprühsystemen) [6]. Verglichen mit (Holz-)Pellets liegen für die Brennstoffadditivierung bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln in entsprechenden (Klein-)Feuerungsanlagen nur sehr begrenzte Erkenntnisse hinsichtlich der Emissionsminderung (z. B. Staub, Kohlenstoffmonoxid) vor. Jedoch bedingt eine optimale Nutzung von Holzhackschnitzeln als Energieträger im Kontext der aktuellen staatlichen umwelt- und energiepolitischen Zielvorgaben, die potenziell gesundheitsschädlichen Emissionen bei der Verbrennung dieser Brennstoffart möglichst weitgehend zu minimieren. Deshalb sollten die Grundlagen dafür erarbeitet werden, wie sowohl bereits bestehende als auch neue zu errichtende (Hackschnitzel-)Feuerungsanlagen kostengünstig so modifiziert werden können, um gegenwärtige aber auch zukünftig verschärfte (Emissions-)Grenzwerte technisch effizient und betriebssicher einhalten zu können. Als mögliche Ziel- bzw. Interessensgruppe treten hier nicht nur private Betreiber entsprechender Feuerungsanlagen auf, sondern auch Brennstoffhersteller bzw. -lieferanten sowie Energieversorger.

Vorrangiges Ziel des nachfolgend dargestellten technisch-orientierten Vorhabens „Entwicklung, Erprobung und Untersuchung eines innovativen Verfahrens zur Additivierung von Holzhackschnitzeln zwecks Reduzierung der Emissionen aus Holzfeuerungen“ (Az.:32975/02) ist es, den Minderungseffekt des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin bzw. Kaolinit auf die (Fein-)Staubbildung in einer handelsüblichen Holzhackschnitzelfeuerungsanlage im kleinen Leistungsbereich durch entsprechende technische Modifikationen umzusetzen und den jeweils erzielten Effekt messtechnisch zu erfassen. Ausgehend von diesen Untersuchungen sollen Aussagen abgeleitet werden, ob und unter welchen Bedingungen dies eine technisch, ökonomisch und ökologisch sinnvolle sowie im praktischen Betrieb umsetzbare Option zur (primären) brennstoffseitigen (Gesamt-)Staubreduktion darstellen kann. Zusammen mit dem Feuerungsanlagenhersteller Heizomat - Gerätebau + Energiesysteme GmbH soll dieses Forschungsvorhaben zu einer kommerziell umsetzbaren Minderung der (Gesamt-)Staubemissionen aus Hackschnitzelfeuerungen in Deutschland beitragen. Dieses Gesamtziel kann dabei in die nachfolgend dargestellten Arbeitsziele unterteilt werden:

- Arbeitsziel 1: Theoretische Überlegungen und Voruntersuchungen für die Additivzuführung unter Betrachtung mehrerer möglicher Einbringungsoptionen.
- Arbeitsziel 2: Technische Umsetzung der (Vorzugs-)Maßnahme(n) an einer handelsüblichen Hackschnitzelfeuerungsanlage in enger Zusammenarbeit mit dem Kooperationspartner.
- Arbeitsziel 3: Untersuchung der Wirkungen des eingesetzten Additivs hinsichtlich der (Gesamt-)Staubemissionen sowie der Rauchgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Additivmenge bzw. -eigenschaften; inkl. Analyse und Auswertung der festen Verbrennungsprodukte Asche und Staub bezüglich der chemischen Zusammensetzung.

- Arbeitsziel 4: Erarbeitung einer technischen, ökologischen und ökonomischen Bewertung der gesamten Forschungsergebnisse.

Im Rahmen der technischen Planung für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung werden verschiedene Zuführungsoptionen identifiziert, analysiert und schließlich bewertet. Im Sinne eines wirtschaftlichen, ressourcenschonenden sowie letztlich wirksamen Einsatzes des Kaolins gilt es bei der Betrachtung der unterschiedlichen Konzepte auch auf eine möglichst homogene Vermischung von Holzhackschnitzeln und Additiv zu achten. Mittels entsprechender Bewertungsgrößen sind u. a. die konzeptionelle Ausgestaltung der verschiedenen Zuführungsoptionen und deren potenzielle konstruktive Umsetzung zu untersuchen, um letztlich eine Vorzugsvariante aus den unterschiedlichen Konzepten identifizieren zu können.

Während der technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung soll die zuvor festgelegte Vorzugsvariante der Zuführungsoptionen in geeigneter Weise am Beispiel einer handelsüblichen Hackschnitzelfeuerungsanlage implementiert werden. Entsprechende Anforderungen an die Eigenschaften des eingesetzten Kaolins (z. B. Menge, Partikelgröße), die sich ggf. durch das gewählte Konzept ergeben, können dabei in verschiedenen Vorversuchen bzw. Tests untersucht werden. Diese im Vorfeld durchzuführenden Untersuchungen dienen darüber hinaus auch dazu, die Erhöhung der anfallenden Aschemenge als Folge der Brennstoffadditivierung abschätzen zu können, um die Notwendigkeit für eine konstruktive Anpassung der Feuerungsanlage beurteilen zu können.

Für die ausgewählte Vorzugsvariante der Additiv- bzw. Kaolineinbringung werden schließlich entsprechende Prüfstandmessungen bzw. Verbrennungsversuche anhand einer handelsüblichen Hackschnitzelfeuerungsanlage unter praktischen Bedingungen im Technikumsmaßstab durchgeführt und die anfallenden Verbrennungsprodukte (z. B. Rauchgas, Staub, Asche) analysiert. Die Bestimmung der freigesetzten (Fein-)Staubemissionen erfolgt dabei beispielsweise in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 [27]. Weiterhin soll untersucht werden, wie sich der Einsatz von Kaolin als Additiv auf die Partikelgrößenverteilung der (Fein-)Staubemissionen im Rauchgas auswirkt. Während der Verbrennungsversuche werden sowohl unadditivierte Holzhackschnitzel als auch Holzhackschnitzel unter Zugabe des aluminiumsilikatbasierten Additivs Kaolin verbrannt. Dabei wird neben der Menge auch die mittlere Partikelgröße des Kaolins variiert, um die entsprechenden Einflüsse untersuchen zu können.

Abschließend erfolgt eine technische, ökologische und ökonomische Bewertung bzw. Analyse der gesammelten Forschungsergebnisse unter besonderer Beachtung der ggf. notwendigen Anpassungen handelsüblicher Hackschnitzelfeuerungen in Anbetracht der untersuchten Zuführungsoption des Additivs bzw. Kaolins. Zudem sollen Aussagen abgeleitet werden, die die (primäre) brennstoffseitige Emissionsminderungsmaßnahme der Brennstoffadditivierung in Relation zu herkömmlichen Sekundärmaßnahmen, wie beispielsweise elektrostatischen Partikelabscheidern, beurteilen.

2. Hauptteil

Nachfolgend sind das methodische Vorgehen sowie die zentralen Ergebnisse des vorliegenden Vorhabens (Az.:32975/02) dargestellt. Die Darstellung orientiert sich dabei an der Struktur des durchgeführten Vorhabens. Dabei bildet die technische Planung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung in Kapitel 2.1 den ersten Arbeitsschritt. In Kapitel 2.2 werden anschließend die Ergebnisse der technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringungen näher dargestellt und erläutert. Kapitel 2.3 zeigt die angewendeten Methoden und die resultierenden Ergebnisse für die Prüfstandmessungen sowie die Analysen der entsprechenden Verbrennungsprodukte. Abschließend erfolgt in Kapitel 2.4 die technische, ökologische und ökonomische Bewertung der gesammelten Forschungsergebnisse des Vorhabens.

2.1. Technische Planung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung

Die technische Planung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung zielt darauf ab, verschiedene Zuführungsoptionen zu identifizieren, die anschließend hinsichtlich unterschiedlicher Kriterien bewertet sowie miteinander verglichen werden. Auf diese Weise soll aus der Menge der verschiedenen Konzepte eine Vorzugsvariante abgeleitet werden, die im weiteren Verlauf des Projektes näher untersucht wird; d. h. praktische Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung inkl. entsprechender Verbrennungsversuche.

2.1.1. Methodisches Vorgehen

Basierend auf entsprechenden Vorgesprächen mit dem Kooperationspartner Heizomat - Gerätebau + Energiesysteme GmbH (nachfolgend Heizomat) wurden insgesamt vier Zuführungsoptionen für das Additiv Kaolin in die Feuerungsanlage identifiziert:

- (1) Zuführung des Additivs mit dem Primärluftstrom
- (2) Zuführung des Additivs mit dem Brennstoffmassenstrom
- (3) Zuführung des Additivs direkt in die Verbrennungszone
- (4) Zuführung des Additivs mit dem Sekundärluftstrom

Grundsätzlich wäre darüber hinaus auch noch eine Kombination mehrerer der genannten Konzepte denkbar. Um die verschiedenen Zuführungsoptionen bewerten und vergleichen zu können, wurden insgesamt drei (Bewertungs-)Kriterien definiert:

- Technisch: Voraussetzungen, die die Feuerungsanlage und/oder das einzusetzende Additiv mitbringen muss/müssen, um eine Einbringung des Kaolins entsprechend des anvisierten Konzeptes realisieren zu können.
- Betrieblich: Anforderungen, die sich durch die konzeptkonforme Umsetzung der Kaolineinbringung im regulären bzw. laufenden Betrieb der Feuerungsanlage ergeben würden.
- Ökonomisch: Aufwendungen, die mit der konstruktiven Realisation der zu bewertenden Zuführungsoptionen einhergehen würden.

Die Bewertung der drei Kriterien erfolgte für jede der vier zu analysierenden Zuführungsoptionen anhand eines einfachen binären Systems. Dabei kann eine positive Bewertung

(d. h. ☑) als Indiz für die grundsätzliche Umsetzbarkeit der jeweiligen Zuführungsoption verstanden werden, während eine negative Bewertung (d. h. ☒) eines entsprechenden Kriteriums als Hemmnis für die Realisierung interpretiert werden kann. Ausgehend von diesem Vorgehen wurde diejenige Zuführungsoption als Vorzugsvariante für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung festgelegt, die über alle drei (Bewertungs-)Kriterien hinweg die meisten positiven Bewertungen erfahren hat.

2.1.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Bewertung für die vier identifizierten Zuführungsoptionen des Additivs Kaolin; d. h. Zuführung des Additivs mit dem Primärluftstrom (1), mit dem Brennstoffmassenstrom (2), direkt in die Verbrennungszone (3) sowie mit dem Sekundärluftstrom (4), sind in Tabelle 2.1 bis Tabelle 2.4 dargestellt. Im Austausch zwischen den Kooperationspartnern, d. h. dem Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (nachfolgend IUE) der Technischen Universität Hamburg und der Firma Heizomat, hat sich gezeigt, dass die Zuführung des Additivs bzw. Kaolins mit dem Primärluftstrom für allen drei (Bewertungs-)Kriterien negativ beurteilt werden muss (vgl. Tabelle 2.1). Ein besonderes Hemmnis für die Umsetzung dieser Zuführungsoption ergibt sich hierbei aus dem notwendigen luftgetragenen bzw. pneumatischen Transport des Kaolins in die Feuerungsanlage. Dabei müsste die Primärluft bzw. ein Teilstrom der Primärluft stets so geführt und geregelt werden, dass das Kaolin zu jeder Zeit bedarfsgerecht (z. B. brennstoffabhängig) in die Feuerungsanlage gelangt. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass die Primärluft einen zentralen Einfluss auf die Verbrennung bzw. Prozessführung der Feuerungsanlage hat. Entsprechend aufwendig dürfte eine regelungstechnische Steuerung sein, die den beiden Aspekten, d. h. Kaolineinbringung und optimale Verbrennungsbedingungen, in geeigneter Weise Rechnung trägt.

Tabelle 2.1: Bewertung der technischen Zuführungsoptionen für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in eine handelsübliche Holzhackschnitzelfeuerung (Teil 1) (☑: positive Bewertung des Kriteriums; ☒: negative Bewertung des Kriteriums).

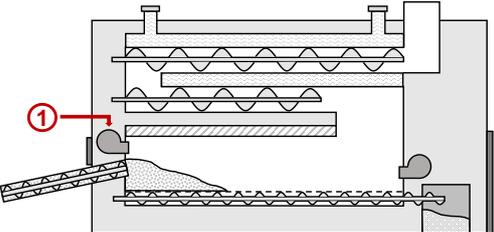
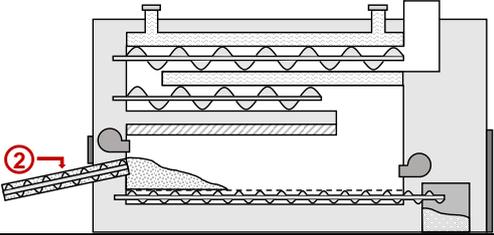
Option	Beschreibung
<p>(1) Zuführung des Additivs mit dem Primärluftstrom</p> 	<p>Das Additiv bzw. Kaolin könnte über den Primärluftstrom bzw. einen Teilvolumenstrom der Primärluft als Additiv-Luft-Gemisch in die Feuerungsanlage eingebracht werden, um sich dort mit dem Brennstoff bzw. den Holzhackschnitzeln zu vermischen und entsprechend während der Verbrennung zu reagieren.</p>
Bewertung	
<p>Technisch: Die Einbringung des Additives über die Primärluft setzt eine entsprechend hohe Strömungsgeschwindigkeit der Luft bzw. eine geeignete (homogene) Partikelgröße des eingesetzten Kaolins voraus, um eine pneumatische Förderung realisieren zu können.</p>	☑/☒ ☒
<p>Betrieblich: Die regelungstechnischen Anforderungen dieses Konzeptes scheinen recht hoch, da die Primärluftzufuhr zugleich sowohl eine optimale Verbrennungsführung als auch einen adäquaten Additiveintrag bedingen muss. Ablagerungen des Additivs bzw. Kaolins sind ggf. gesondert zu betrachten.</p>	☒
<p>Ökonomisch: Zusatzkosten entstehen hier ggf. durch die anspruchsvollere Regelungstechnik bzw. durch eine zusätzliche Primärluftführung für den Kaolineintrag.</p>	☒

Tabelle 2.2: Bewertung der technischen Zuführungsoptionen für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in eine handelsübliche Holz hackschnitzelfeuerung (Teil 2) (☑: positive Bewertung des Kriteriums; ☒: negative Bewertung des Kriteriums).

Option	Beschreibung	
<p>(2) Zuführung des Additivs mit dem Brennstoffmassenstrom</p> 	<p>Das Additiv bzw. Kaolin könnte - eine adäquate Anhaftung des Additivs am Brennstoff bzw. an den Holz hackschnitzel vorausgesetzt - über die Brennstoffzuführung in die Feuerungsanlage eingebracht und dabei möglichst homogen mit dem Brennstoff vermischt werden.</p>	
Bewertung		☑/☒
Technisch:	Das Kaolin könnte den Holz hackschnitzeln bereits im Vorratsbehälter bzw. während der Brennstoffzuführung zugegeben werden. Dabei ist sicherzustellen, dass eine möglichst vollständige Durchmischung zwischen Additiv und Brennstoff erreicht wird.	☑
Betrieblich:	Wird das Additiv direkt in die Brennstoffzuführung eingetragen, gilt es dessen Dosierung auf den Brennstoffmassenstrom abzustimmen, sofern dieser zeitlich veränderlich ist. Der Additiveintrag in den Vorratsbehälter der Holz hackschnitzel könnte diesen Mehraufwand ggf. umgehen.	☑
Ökonomisch:	Zusätzliche Kosten lassen sich ggf. auf die Notwendigkeit einer zusätzlichen konstruktiven Maßnahme für die Durchmischung von Additiv und Brennstoff zurückführen.	☑

Für die Zuführung des Kaolins mit dem Brennstoffmassenstrom ergab sich für alle drei (Bewertungs-)Kriterien eine positive Einschätzung (vgl. Tabelle 2.2). Die Einbringung des Kaolins könnte dabei entweder direkt in den Brennstoffbunker oder auf dem Weg der Holz hackschnitzel in die Feuerungsanlage erfolgen. Hierbei muss jedoch eine adäquate Durchmischung zwischen Additiv und Brennstoff sichergestellt werden, welche allerdings grundsätzlich durch die entsprechende Austragsvorrichtung im Brennstoffbunker bzw. durch die Förderschnecken zwischen Brennstoffbunker und Feuerungsanlage begünstigt werden könnte. Grundvoraussetzung hierbei ist, dass das Kaolin überhaupt an der Oberfläche der Holz hackschnitzel anhaftet und trotz mechanischer Beanspruchung in ausreichendem Maße dort verbleibt. Eine bedarfsgerechte Zugabe des Kaolins in Abhängigkeit des Brennstoffmassenstroms ließe sich ggf. durch die Synchronisation mit dem Steuerungsprofil der Förder- bzw. Stokerschnecke realisieren.

Das Konzept der Zuführung des Kaolins direkt in die Verbrennungszone wurde nach entsprechender Evaluation durch die Kooperationspartner, d. h. IUE und Heizomat, hinsichtlich der drei (Bewertungs-)Kriterien mehrheitlich negativ beurteilt (vgl. Tabelle 2.3). Zwar birgt diese Zuführungsoption den Vorteil, dass die Additiv- bzw. Kaolineinbringung weitestgehend von der regulären Verbrennungsführung der Feuerungsanlage entkoppelt werden kann, anders als dies ggf. bei der Zuführung des Additivs mit dem Primärluftstrom der Fall wäre (vgl. Tabelle 2.1), allerdings bestehen begründete Zweifel, dass durch dieses Konzept eine adäquate bzw. homogene Durchmischung von Additiv und Brennstoff in der Verbrennungszone erreicht werden kann. Zudem zeigen Erfahrungen der Firma Heizomat, dass die Auswahl eines geeigneten Werkstoffes zur Umsetzung dieser Zuführungsoption nicht nur hinsichtlich der Materialeigenschaften (z. B. thermische Beständigkeit), sondern auch unter Kostengesichtspunkten als sehr schwierig eingeschätzt bzw. angesehen werden kann.

Tabelle 2.3: Bewertung der technischen Zuführungsoptionen für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in eine handelsübliche Holzhackschnitzelfeuerung (Teil 3) (☑: positive Bewertung des Kriteriums; ☒: negative Bewertung des Kriteriums).

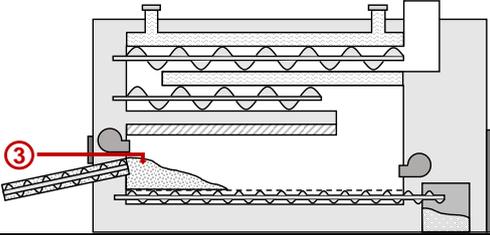
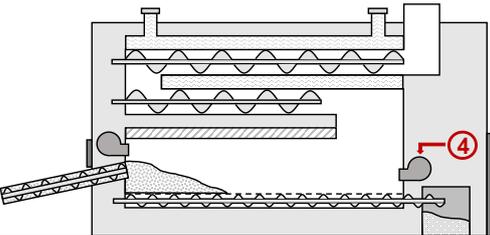
Option	Beschreibung	
<p>(3) Zuführung des Additivs direkt in die Verbrennungszone</p> 	<p>Das Additiv bzw. Kaolin könnte durch eine konstruktive Maßnahme - bspw. durch eine thermisch stabile Lanze - direkt in die Verbrennungszone eingebracht werden. Ein entsprechendes Konzept sollte neben dem Eintrag des Additivs auch die Durchmischung mit dem Brennstoff bzw. Glutbett berücksichtigen.</p>	
<p>Bewertung</p>		<p>☑/☒</p>
<p>Technisch:</p>	<p>Das Kaolin könnte den Holzhackschnitzeln in der Verbrennungszone gezielt, d. h. in Abhängigkeit des Brennstoffmassenstroms, zudosiert werden. Herausfordernd sind hierbei die Auswahl eines geeigneten Werkstoffs sowie die konstruktive Ausgestaltung des Konzepts zur homogenen Durchmischung von Additiv und Brennstoff.</p>	<p>☒</p>
<p>Betrieblich:</p>	<p>Die Additiveinbringung könnte weitestgehend von der regulären Verbrennungsführung entkoppelt werden; lediglich eine Abstimmung auf den möglicherweise betriebsbedingt variablen Brennstoffmassenstrom scheint ggf. notwendig.</p>	<p>☑</p>
<p>Ökonomisch:</p>	<p>Die Kosten für einen entsprechend temperaturbeständigen Werkstoff bzw. infolge des hohen Materialverschleißes machen dieses Konzept unwirtschaftlich.</p>	<p>☒</p>

Tabelle 2.4: Bewertung der technischen Zuführungsoptionen für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in eine handelsübliche Holzhackschnitzelfeuerung (Teil 4) (☑: positive Bewertung des Kriteriums; ☒: negative Bewertung des Kriteriums).

Option	Beschreibung	
<p>(4) Zuführung des Additivs mit dem Sekundärluftstrom</p> 	<p>Das Additiv bzw. Kaolin könnte über den Sekundärluftstrom bzw. einen Teilvolumenstrom der Sekundärluft als Additiv-Luft-Gemisch in die Feuerungsanlage eingebracht werden, um dort mit den gasförmigen Verbrennungsprodukten zu reagieren.</p>	
<p>Bewertung</p>		<p>☑/☒</p>
<p>Technisch:</p>	<p>Die Einbringung des Kaolins über die Sekundärluft setzt eine entsprechend hohe Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsluft bzw. eine geeignete (homogene) Partikelgröße des Additivs voraus, um eine pneumatische Förderung realisieren zu können.</p>	<p>☒</p>
<p>Betrieblich:</p>	<p>Der Additiveintrag bedingt erhebliche regelungstechnische Anforderungen sowie ggf. einen hohen Wartungsaufwand für die Instandhaltung der Sekundärluftführung. Darüber hinaus scheint die Einbringung des Kaolins in den gasförmigen Produktstrom der Verbrennung weniger zielführend.</p>	<p>☒</p>
<p>Ökonomisch:</p>	<p>Zusatzkosten entstehen hier ggf. durch die anspruchsvollere Regelungstechnik bzw. durch eine zusätzliche Sekundärluftführung für den Kaolineintrag.</p>	<p>☒</p>

Für die vierte Zuführungsoption, d. h. die Zuführung des Kaolins mit dem Sekundärluftstrom, führte die Beurteilung der drei (Bewertungs-)Kriterien ebenfalls zu einer ausschließlich negativen Einschätzung (vgl. Tabelle 2.4). Analog zum Konzept der Additiveinbringung mittels Primärluft (vgl. Tabelle 2.1) ergeben sich auch hier die gleichen Schwierigkeiten hinsichtlich des luftgetragenen bzw. pneumatischen Transports des Kaolins (z. B. hohe Anforderungen an die Kaolinqualität bzw. -eigenschaften, komplexe regelungstechnische Steuerung, ggf. höherer Wartungsaufwand durch Zusetzen der Sekundärluftführung durch das Additiv). Darüber hinaus ist ungewiss, ob die Einbringung des Kaolins in den gasförmigen Produktstrom innerhalb der Feuerungsanlage zu den gleichen Reduktionseffekten bezüglich der Emissionen führen kann, wie etwa die Zugabe in den Brennstoffmassenstrom (vgl. Tabelle 2.2) oder direkt in die Verbrennungszone (vgl. Tabelle 2.3).

Zwischenfazit. In Anbetracht der innerhalb der Tabelle 2.1 bis Tabelle 2.4 durchgeführten Bewertungen der vier identifizierten Zuführungsoptionen für die Einbringung des Additivs Kaolin in eine Hackschnitzelfeuerungsanlage, d. h. Zuführung des Additivs mit dem Primärluftstrom (1), mit dem Brennstoffmassenstrom (2), direkt in die Verbrennungszone (3) oder mit dem Sekundärluftstrom (4), konnte letztendlich das Konzept der Kaolineinbringung mittels des Brennstoff- bzw. Hackschnitzelmassenstrom (vgl. Tabelle 2.2) als Vorzugsvariante für die weiteren Untersuchungen im Rahmen des vorliegenden Vorhabens (Az.:32975/02) abgeleitet werden. Um in einem nächsten Arbeitsschritt jedoch die technische Umsetzung dieser Additiv- bzw. Kaolineinbringung realisieren zu können (vgl. Kapitel 2.2), bedurfte es zuvor jedoch noch einiger Voruntersuchungen, die sich u. a. mit dem Anhaftverhalten des Kaolins auf der Oberfläche von Holz hackschnitzeln beschäftigten, um ausschließen zu können, dass es bei der Zuführung des Kaolins mit dem Brennstoffmassenstrom nicht zu einer Entmischung von Additiv und Brennstoff, etwa infolge mechanischer Beanspruchung (z. B. durch Förder- und/oder Stokerschnecke), kommen könnte.

2.2. Technische Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung

Ziel der technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung ist es, die im vorherigen Arbeitsschritt festgelegte Vorzugsvariante der Kaolinzuführung, d. h. die Zuführung des Kaolins mit dem Brennstoffmassenstrom (vgl. Kapitel 2.1), an einer handelsüblichen Hackschnitzelfeuerungsanlage umzusetzen, um nachfolgend entsprechende Verbrennungsversuche durchführen zu können (vgl. Kapitel 2.3). Entsprechend galt es im Zuge des vorliegenden Vorhabens (Az.:32975/02) eine Feuerungsanlage aus dem Produktportfolio des Kooperationspartners Heizomat auszuwählen und diese für die durchzuführenden Prüfstandmessungen ggf. zu modifizieren. Zuvor sollten jedoch einige Voruntersuchungen durchgeführt werden, um zu ergründen, welchen Einfluss verschiedene Eigenschaften des Additivs Kaolin (z. B. Menge, Partikelgröße) auf die Additivierbarkeit von Holz hackschnitzeln haben bzw. ob eine (Brennstoff-)Additivierung von Hackschnitzeln mittels Kaolin in geeigneter Weise überhaupt möglich ist. Hierzu wurden entsprechende Untersuchungen im Technikum sowie in den Laboren des IUEs durchgeführt.

2.2.1. Voruntersuchungen - Additivierbarkeit von Holz hackschnitzeln

Nachfolgend werden die angewandten Methoden und Analysen im Zuge der durchgeführten Voruntersuchungen zur Additivierbarkeit von Holz hackschnitzeln näher beschrieben, bevor die zugehörigen Ergebnisse dargestellt und diskutiert werden.

2.2.1.1. Methodisches Vorgehen

Für die Voruntersuchungen zur Additivierbarkeit von Holzhackschnitzeln wurden die beiden nachfolgenden Kaolinsorten (vgl. Abbildung 2.1) der Firma Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG (nachfolgend Dorfner) eingesetzt:

- Kaolin A (Sprühgranulat, ca. 3 Ma% Feuchtigkeit)
- Kaolin R (Granulat, ca. 10 Ma% Feuchtigkeit)

Während sich die beiden genannten Kaolinsorten, d. h. Kaolin A und Kaolin R, kaum hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung unterscheiden (vgl. Tabelle 2.5), weisen die Additive deutliche Unterschiede bezüglich der jeweiligen Partikelgröße auf.

Tabelle 2.5: Chemische Zusammensetzung der aluminiumsilikat-basierten Additive Kaolin A und Kaolin R gemäß den Herstellerangaben der Firma Dorfner (unb.: bezogen auf unbehandeltes Additiv).

Komponente	Einheit	Kaolin A	Kaolin R
SiO ₂	[Ma%] _{unb.}	44,6	46,9
Al ₂ O ₃	[Ma%] _{unb.}	37,5	37,2
Fe ₂ O ₃	[Ma%] _{unb.}	2,0	0,9
TiO ₂	[Ma%] _{unb.}	1,1	0,4
K ₂ O	[Ma%] _{unb.}	< 0,1	1,0
Na ₂ O	[Ma%] _{unb.}	0,2	0,1
CaO	[Ma%] _{unb.}	< 0,1	< 0,1
MgO	[Ma%] _{unb.}	< 0,1	< 0,1
P ₂ O ₅	[Ma%] _{unb.}	0,2	0,1
H ₂ O	[Ma%] _{unb.}	14,3	13,3

Neben den beiden Kaolinsorten Kaolin A und Kaolin R kamen im Zuge der Voruntersuchungen auch die folgenden vier Holzhackschnitzelsortimente (vgl. Abbildung 2.1) zum Einsatz:

- BH1 (feine Buchenholzhackschnitzel)
- BH2 (grobe Buchenholzhackschnitzel)
- EH1 (feine Eichenholzhackschnitzel)
- EH2 (grobe Eichenholzhackschnitzel)

Die chemische Zusammensetzung wurde für jede der vier Hackschnitzelsorten anhand einer repräsentativen bzw. allgemeinen Analyseprobe gemäß DIN EN 14780 [31] bestimmt. Die Bestimmung der Hauptelemente erfolgte dabei mittels eines NCHS-Analysenmessgerätes Vario Macro Cube (Firma Elementar) nach DIN EN ISO 16948 [32]. Die Analyse der Neben- und Spurenelemente wurde gemäß DIN EN ISO 16967 [33] und DIN EN ISO 16968 [34] mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) nach DIN EN ISO 11885 [35] bzw. mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) nach DIN EN ISO 17294-2 [36] durchgeführt, wobei das ICP-OES-Spektrometer Optima 8300 DV (Firma Perkin Elmer) bzw. das ICP-Massenspektrometer NexION 300D (Firma Perkin Elmer) verwendet wurden. Die Bestimmung des Wassergehalts der vier Hackschnitzelsorten wurde gemäß DIN EN ISO 18134-1 [37] mittels eines Trockenschanks U80 (Firma Memmert) bei 105 ± 2 °C realisiert, während der Aschegehalt nach DIN EN ISO 18122 [38] für eine Temperatur von 550 °C in einem Kammerofen K 1251 (Firma Heraeus) bestimmt wurde. Die entsprechenden Ergebnisse der brennstoffspezifischen Analysen bzw. brennstofftechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 2.6 dargestellt.

Tabelle 2.6: Chemische Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften der feinen bzw. groben Buchen- sowie Eichenholzhackschnitzel (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; tr.: bezogen auf getrocknete Hackschnitzel; *: bestimmt durch Differenzbildung; BH1: feine Buchenholzhackschnitzel; BH2: grobe Buchenholzhackschnitzel; EH1: feine Eichenholzhackschnitzel; EH2: grobe Eichenholzhackschnitzel).

Parameter	Einheit	BH1	BH2	EH1	EH2
Wassergehalt	[Ma%] _{unb.}	9,5	10,1	9,5	9,3
Aschegehalt	[Ma%] _{tr.}	0,99	0,75	0,57	0,45
C	[Ma%] _{tr.}	44,5	44,7	45,0	45,5
H	[Ma%] _{tr.}	7,2	7,2	7,1	7,2
N	[Ma%] _{tr.}	0,1	0,1	0,1	0,1
S	[Ma%] _{tr.}	0,2	0,1	0,1	0,1
O*	[Ma%] _{tr.}	47,0	47,1	47,1	46,6
K	[mg/kg] _{tr.}	1 276	1 482	1 039	1 031
Na	[mg/kg] _{tr.}	< 20	< 20	< 20	< 20
Ca	[mg/kg] _{tr.}	1 556	1 269	1 054	1 074
Mg	[mg/kg] _{tr.}	440	312	168	160
P	[mg/kg] _{tr.}	59	69	47	40
Mn	[mg/kg] _{tr.}	73	69	47	41
Al	[mg/kg] _{tr.}	33	15	13	8
Fe	[mg/kg] _{tr.}	50	44	40	56
Zn	[mg/kg] _{tr.}	< 20	< 20	< 20	< 20
Si	[mg/kg] _{tr.}	172	133	110	117
Cl	[mg/kg] _{tr.}	16	19	10	10

Partikelgrößenverteilung Kaolin. Es wurde eine Siebanalyse gemäß DIN 66165-1 [28] bzw. DIN 66165-2 [29] für die beiden Kaolinsorten als disperse Systeme nach DIN 66160 [30] mittels einer Vibrationssiebmaschine ANALYSETTE 3 PRO (Firma Fritsch) durchgeführt, um die zugehörigen Partikelgrößenverteilungen bestimmen zu können.



Abbildung 2.1: Kaolinsorten und Holzhackschnitzel für die Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (Kaolin A (oben links), feine Eichenhackschnitzel (EH1) (oben mittig), feine Buchenhackschnitzel (BH1) (oben rechts), Kaolin R (unten links), grobe Eichenhackschnitzel (EH2) (unten mittig), grobe Buchenhackschnitzel (BH2) (unten rechts)).

Partikelgrößenverteilung Holz hackschnitzel. Analog zu den beiden Kaolinsorten wurde auch für die vier Holz hackschnitzelsortimente, d. h. BH1, BH2, EH1 sowie EH2, eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Anlehnung an DIN EN ISO 17827-2 [39] mittels vertikalem Rüttelsiebverfahren durchgeführt, wobei ebenfalls eine Vibrations-siebmaschine ANALY-SETTE 3 PRO (Firma Fritsch) verwendet wurde.

Analyse Rotationsdauer. Zur Untersuchung der Additivierbarkeit verschiedener Holz hackschnitzelsortimente (z. B. chemische Zusammensetzung, Partikelgrößenverteilung) sollten die vier vorliegenden Hackschnitzelsortimente jeweils mit unterschiedlichen Mengen (z. B. 1 bis 4 Ma%) der beiden verwendeten Kaolinsorten in einem rotierenden Acrylglas-Behälter vermischt werden. In einer ersten Versuchsreihe wurden dazu beispielhaft die beiden Buchenholz hackschnitzelsortimente BH1 und BH2 mit je 3 Ma% des Additivs Kaolin A für verschiedene Rotationsdauern, d. h. 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min und 60 min, des Acrylglas-Behälters vermischt. Die erhaltenen Biomasse-Additiv-Proben wurden anschließend nach DIN EN ISO 18134-1 [37] getrocknet und nachfolgend gemäß DIN EN ISO 18122 [38] verascht. Durch den Aschegehalt der Biomasse-Additiv-Proben in Abhängigkeit der Rotationsdauer konnten so u. a. die Versuchsparameter für die folgenden Versuche festgelegt werden. Tabelle 2.7 zeigt für alle vier Holz hackschnitzelsortimente, welche Biomasse-Additiv-Proben für welche Rotationsdauer weitergehend untersucht wurden.

Tabelle 2.7: Biomasse-Additiv-Proben für die Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; BH1: feine Buchenholz hackschnitzel; BH2: grobe Buchenholz hackschnitzel; EH1: feine Eichenholz hackschnitzel; EH2: grobe Eichenholz hackschnitzel).

Hackschnitzelsortiment [-]	Additiv [-]	Additivgehalt [Ma%] _{unb.}	Rotationsdauer [min]
BH1	ohne Additiv	-	10
	Kaolin A	1; 2; 3; 4	10
	Kaolin R	1; 2; 3; 4	10
BH2	ohne Additiv	-	10
	Kaolin A	1; 2; 3; 4	10
	Kaolin R	1; 2; 3; 4	10
EH1	ohne Additiv	-	10
	Kaolin A	1; 2; 3; 4	10
	Kaolin R	1; 2; 3; 4	10
EH2	ohne Additiv	-	10
	Kaolin A	1; 2; 3; 4	10
	Kaolin R	1; 2; 3; 4	10

Aschegehalt. Die in Tabelle 2.7 dargestellten Biomasse-Additiv-Proben wurden schließlich ebenfalls nach DIN EN ISO 18134-1 [37] getrocknet, bevor der jeweilige Aschegehalt nach DIN EN ISO 18122 [38] bestimmt wurde. Anhand der erwarteten Veränderung des Aschegehalts in Abhängigkeit der eingesetzten Kaolinsorte, d. h. Kaolin A oder Kaolin R, sowie der verwendeten Additivmenge sollten Aussagen hinsichtlich der Additivierbarkeit von Holz hackschnitzel abgeleitet werden. Dabei würde eine Zunahme des Aschegehalts einer entsprechenden Biomasse-Additive-Probe verglichen mit dem unadditivierten Referenzfall des jeweiligen Hackschnitzelsortiments für ein erfolgreiches Anhaften des jeweils genutzten Kaolins an der Oberfläche der Holz hackschnitzel sprechen. Nimmt der Aschegehalt für vergleichbare Biomasse-Additiv-Proben, d. h. identisches Hackschnitzelsortiment sowie gleiche Kaolinsorte,

dagegen durch die Erhöhung des Additivgehalts zu, wäre davon auszugehen, dass die Oberfläche der Holzhackschnitzel durch den geringeren Additivgehalt noch nicht vollständig behaftet war.

Wiederfindungsrate. Ziel der aluminiumsilikat-basierten Brennstoffadditivierung von Holzhackschnitzeln mittels Kaolin im Sinne des vorliegenden Vorhabens soll die Reduktion der (anorganischen) (Gesamt-)Staubemissionen während der Verbrennung sein. Hierzu soll eine Einbindung des asche- und feinstaubbildenden Alkalielements Kalium durch das Kaolin in die anfallende Asche erfolgen. Aus diesem Grund wurden die in Tabelle 2.7 dargestellten Biomasse-Additiv-Proben nicht nur hinsichtlich des Aschegehalts, sondern die anfallenden Aschen zusätzlich noch bezüglich der Kalium-Wiederfindungsrate untersucht. Die Kalium-Wiederfindungsrate beschreibt dabei für eine spezifische Biomasse-Additiv-Probe bzw. reine Biomasseprobe die absolute Menge des asche- und feinstaubbildenden Alkalielements Kalium in einer zugehörigen Asche für eine beliebige Temperatur (z. B. 1 100 °C) bezogen auf die absolute Menge des Kaliums in einer entsprechenden Ascheprobe für eine Temperatur von 550 °C [18, 40]. Damit stellt die Kalium-Wiederfindungsrate ein temperaturabhängiges Maß für die (gasförmige) Freisetzung des asche- und feinstaubbildenden Elements Kalium bzw. (indirekt) für das (anorganische) (Gesamt-)Staubbildungspotenzial dar. Zur Bestimmung der absoluten Menge des Kaliums werden der Aschegehalt gemäß bzw. in Anlehnung an DIN EN ISO 18122 [38] für die entsprechenden Temperaturen (z. B. 550 °C und 1 100 °C) sowie die Konzentration des Kaliums in den jeweiligen Aschen herangezogen. Die Analyse der Konzentration des Kaliums in den Aschen per Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) folgt dabei dem methodischen Vorgehen nach DIN EN ISO 16967 [33], wobei eine allgemeine Analyseprobe der Aschen in Anlehnung an DIN 22022-1 [41] mittels eines Säureaufschlusses durch Königswasser in einem Mikrowellenaufschlusssystem Multiwave GO Plus (Firma Anton Paar) behandelt wird. Die Aufschlusslösungen werden anschließend gemäß DIN 22022-3 [42] bzw. DIN 38406 Teil 13 [43] in einer Luft-Acetylen-Flamme eines Atomabsorptionsspektrometers contrAA 700 (Firma Analytik Jena) auf die Konzentration an Kalium analysiert.

Kristalline Phasenanalyse. Als Ergänzung zur Bestimmung der Kalium-Wiederfindungsrate wurden insbesondere die Aschen der untersuchten Biomasse-Additiv-Proben für höhere Temperaturen (z. B. 1 100 °C) noch auf das Vorliegen kristalliner Verbindungen hin untersucht. Die entsprechenden Analysen erfolgten dabei mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) gemäß DIN EN 13925-1 [44] anhand allgemeiner Analyse- bzw. Rückenstellproben der jeweiligen Aschen nach DIN EN 14780 [31]. Das methodische Vorgehen (d. h. Probenvorbehandlung bzw. Präparateherstellung) orientierte sich entsprechend an DIN EN 13925-2 [45]. Die zerstörungsfreie qualitative Phasenanalyse erfolgte schließlich mit einem Röntgendiffraktometer Siemens D500 (Firma Siemens), während die Auswertung der resultierenden Diffraktogramme, d. h. die Identifikation der kristallinen Verbindungen, mit der Software DIFFRAC.EVA (Firma Bruker) durchgeführt wurde.

2.2.1.2. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Partikelgrößenverteilungen der eingesetzten Kaolinsorten sowie Holzhackschnitzelsortimente, die Variation der Rotationsdauer bei der Additivierung, die Aschegehalte der hergestellten Biomasse-Additiv-Proben sowie die Kalium-Wiederfindungsrate und die kristalline Phasenanalyse der resultierenden Aschen dargestellt und diskutiert.

Partikelgrößenverteilung Kaolin. Abbildung 2.2 zeigt die Ergebnisse der Siebanalyse bzw. Partikelgrößenverteilungen der beiden aluminiumsilikat-basierten Additive Kaolin A und Kaolin R, die für die Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung genutzt wurden. Der Median der Partikelgrößenverteilung liegt für Kaolin A bei einem Wert von ca. 0,4 mm. Für Kaolin R weist dagegen die Hälfte der Additivpartikel einen Durchmesser $\leq 4,0$ mm auf. Während nahezu alle Partikel des Additivs Kaolin A einen Durchmesser $\leq 1,0$ mm aufweisen, beträgt der Anteil der Additivpartikel mit einem entsprechenden Durchmesser $\leq 1,0$ mm für Kaolin R nur etwa ein Viertel. Damit zeigen die Partikelgrößenverteilungen der beiden Additive Kaolin A und Kaolin R deutliche Unterschiede, wobei Kaolin A im Vergleich zu Kaolin R nachweislich deutlich kleinere Partikel aufweist. In Anbetracht einer annähernd identischen chemischen Zusammensetzung der beiden Kaolinsorten (vgl. Tabelle 2.5) könnten nachfolgend auftretende Unterschiede hinsichtlich der Additivierung der vier Holzhackschnittelsortimente (z. B. BH1, BH2, EH1 und/oder EH2), wie etwa die Einbindung des asche- und feinstaubbildenden Alkalielements Kalium in die Aschen der Biomasse-Additiv-Proben (z. B. Kalium-Wiederfindungsrate), ggf. auf die Beschaffenheit bzw. die Partikelgröße der verwendeten Kaolinsorten zurückgeführt werden. So könnten beispielsweise kleinere Additivpartikel (z. B. Kaolin A) aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche gewisse Vorteile gegenüber größeren Partikeln, wie etwa eine erleichterte Anhaftung an den Holzhackschnitzeln oder eine gesteigerte chemische Reaktivität, aufweisen.

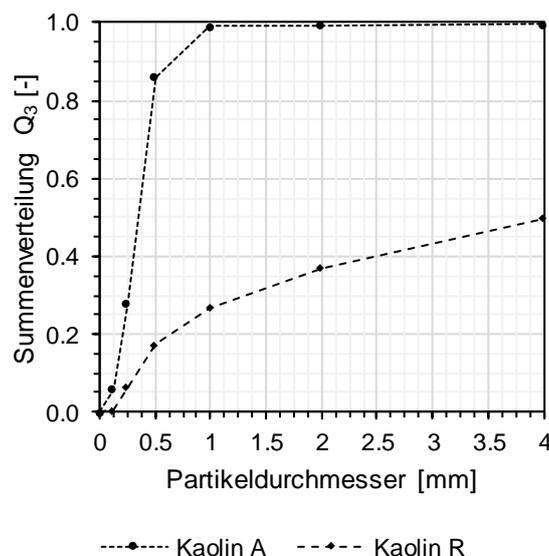


Abbildung 2.2: Partikelgrößenverteilungen der zur Untersuchung der Additivierbarkeit von Holzhackschnitzeln eingesetzten Kaolinsorten.

Partikelgrößenverteilung Holzhackschnitzel. Analog zu den beiden Kaolinsorten sind die Partikelgrößenverteilungen der vier Holzhackschnittelsortimente, d. h. feine Buchenholzhackschnitzel (BH1), grobe Buchenholzhackschnitzel (BH2), feine Eichenholzhackschnitzel (EH1) sowie grobe Eichenholzhackschnitzel (EH2), in Abbildung 2.3 dargestellt. Der Median der Partikelgrößenverteilung für die feinen Buchenholzhackschnitzel (BH1) weist einen Wert von ungefähr 2,3 mm auf, während der entsprechende Wert für die groben Buchenholzhackschnitzel (BH2) bei etwa 6,0 mm liegt. Für die feinen Eichenholzhackschnitzel (EH1) und die groben Eichenholzhackschnitzel (EH2) liegt der Median der Partikelgrößenverteilung bei näherungsweise 1,5 mm bzw. 6,0 mm. Während für die feinen Holzhackschnittelsortimente, d. h. BH1 und EH1, alle Brennstoffpartikel einen Durchmesser $\leq 4,0$ mm aufweisen, betragen die entsprechenden Anteile der groben Holzhackschnitzel, d. h. BH2 und EH2, lediglich knapp

5 %; entsprechend weisen etwa 95 % der groben Holzhackschnitzelsortimente einen Partikeldurchmesser $\geq 4,0$ mm auf. Durch die grundsätzlich reduzierten Partikeldurchmesser der feinen Holzhackschnitzelsortimente BH1 und EH1 gegenüber den groben Hackschnitzeln BH2 und EH2 ergeben sich für die feineren Hackschnitzel größere spezifische Oberflächen, wodurch wiederum die (Brennstoff-)Additivierung, d. h. das Anhaften der aluminiumsilikat-basierten Additive Kaolin A und Kaolin R an den Holzhackschnitzeln, begünstigt werden könnte.

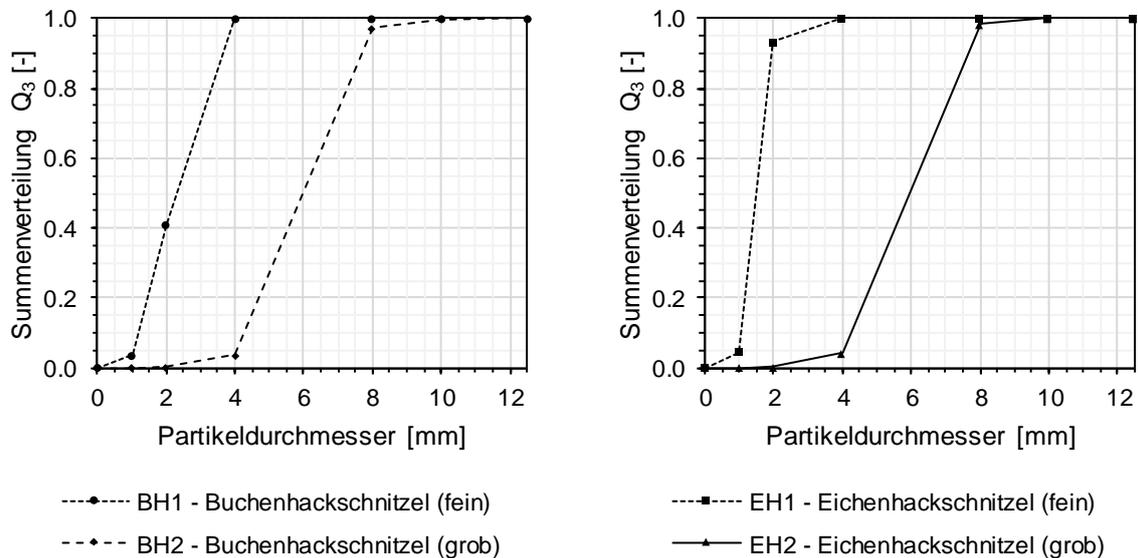


Abbildung 2.3: Partikelgrößenverteilungen der zur Untersuchung der Additivierbarkeit von Holzhackschnitzeln eingesetzten Holzhackschnitzelsortimente.

Analyse Rotationsdauer. Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Rotationsdauer auf die Additivierung im Zuge der Herstellung der Biomasse-Additiv-Proben sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Als Maß der Additivierungsgüte bzw. des Erfolgs der Additivierung wurde der Aschegehalt der entsprechenden Biomasse-Additiv-Proben, d. h. mit jeweils 3 Ma% Kaolin A additivierte Buchenholzhackschnitzel BH1 und BH2, für variierende Rotationsdauern während der Vermischung von Additiv und Holzhackschnitzeln bestimmt. Insgesamt lassen sich in Abbildung 2.4 ansatzweise drei Bereiche identifizieren, für die der Aschegehalt der untersuchten Biomasse-Additiv-Proben ein unterschiedliches Verhalten in Anhängigkeit der Rotationsdauer zeigt. Ausgehend von einer Rotationsdauer bzw. Zeit der Durchmischung von 1 min nimmt der Aschegehalt beider Holzhackschnitzelsortimente, d. h. BH1 und BH2, für steigende Rotationsdauern von 2 min, 5 min sowie 10 min immer weiter zu. Für eine Rotationsdauer von 10 min erreicht der Aschegehalt der feinen Buchenholzhackschnitzel (BH1) dann ein Maximum, während der entsprechende Wert für die groben Buchenholzhackschnitzel (BH2) bei einer Dauer von 20 min vorliegt. Für Rotationsdauern oberhalb von 20 min, d. h. 30 min, 40 min sowie 60 min, nimmt der Aschegehalt beider Holzhackschnitzelsortimente dann wieder zunehmend ab, wobei sich ein vergleichsweise asymptotisches Verhalten zeigt. Mit Blick auf die Festlegung einer Rotationsdauer für die Voruntersuchungen zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolinzuführung (vgl. Tabelle 2.7) schien insbesondere der Bereich der maximalen Aschegehalte, d. h. 10 min bis 20 min, von Interesse zu sein. Da davon auszugehen ist, dass der Transport von Holzhackschnitzeln durch das Austragssystem des Brennstoffbunkers sowie die Förder- und Stokerschnecke in einer realen Feuerungsanlage - als Analogie zu den hier durchgeführten Untersuchungen mittels eines rotierenden Acrylglas-Behälters - tendenziell eher eine kürzere Dauer in Anspruch nimmt, wurde für die folgenden Voruntersuchungen eine Rotationsdauer von 10 min zur Herstellung der Biomasse-Additiv-Proben festgelegt. Während die Ergebnisse in Abbildung 2.4 zeigen,

dass für lange Rotationsdauern bzw. dadurch bedingte längere mechanische Belastungen nur geringe Entmischungserscheinung für die untersuchten Biomasse-Additiv-Proben auftreten, kann der starke Anstieg des Aschegehalts für sehr kurze Rotationsdauern (z. B. 1 min, 2 min und 5 min) als Indiz interpretiert werden, dass die Additiv- bzw. Kaolinzufuhr in einer realen Feuerungsanlage ggf. schon im Brennstoffbunker vorteilhaft wäre, um durch die anschließende Förderung bis in die Brennkammer noch eine (zusätzliche) Durchmischung zwischen Holzhackschnitzeln und Additiv zu erreichen.

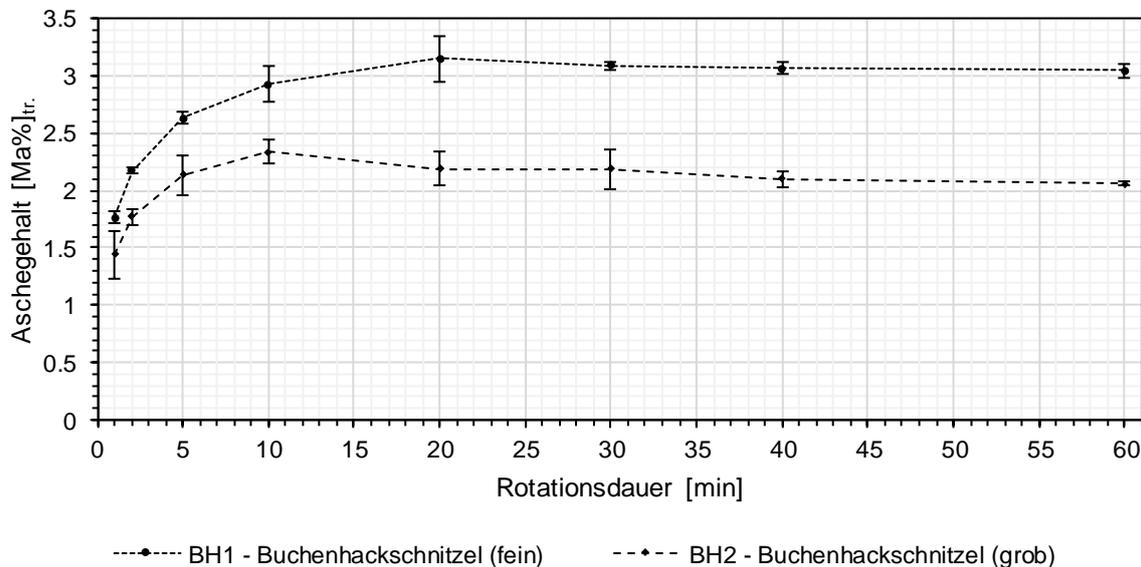


Abbildung 2.4: Aschegehalt in Abhängigkeit der Rotationsdauer bei der Additivierung bzw. Vermischung von Holzhackschnitzeln und 3 Ma% Kaolin A (tr.: bezogen auf getrocknete Hackschnitzel).

Aschegehalt. Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6 zeigen die Aschegehalte für die im Rahmen der Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung hergestellten Biomasse-Additiv-Proben (vgl. Tabelle 2.7) für eine Temperatur von 550 °C. Hierbei führt sowohl die Verwendung von Kaolin A als auch Kaolin R für alle vier Holzhackschnitzelsortimente, d. h. BH1, BH2, EH1 und EH2, und über alle verwendeten Additivgehalte hinweg zu einer Steigerung des jeweiligen Aschegehalts verglichen mit der unadditvierten Referenzprobe. Entsprechend kann angenommen werden, dass die (Brennstoff-)Additivierung bzw. das Anhaften des Additivs an der Oberfläche der Holzhackschnitzel in allen Fällen erfolgreich war. Zudem zeigt sich, dass die Erhöhung des Additivgehalts für alle Kombinationen der vier Hackschnitzelsortimente und der beiden Kaolinsorten zu einer weiteren Zunahme des Aschegehalts führt. Folglich kann für die betrachteten Additivgehalte unterstellt werden, dass die Oberfläche der verwendeten Holzhackschnitzel nicht gänzlich mit dem Additiv bedeckt ist, wodurch ein weiteres bzw. zusätzliches Anhaften der Kaolinsorten durch die Erhöhung des Additivgehalts möglich wird. Im Vergleich zwischen den feinen und groben Hackschnitzelsortimenten wird deutlich, dass die ermittelten Aschegehalte für die feinen Holzhackschnitzel, d. h. BH1 und EH1, bei identischem Additivgehalt und unabhängig von der eingesetzten Kaolinsorte höhere Werte aufweisen als die entsprechend zugehörigen groben Holzhackschnitzel, d. h. BH2 bzw. EH2. Dies kann wiederum durch die kleinere (mittlere) Partikelgröße (vgl. Abbildung 2.3) bzw. die größere spezifische Oberfläche der feinen Hackschnitzelsortimente begründet werden. Hierbei gilt es jedoch auch zu berücksichtigen, dass die feineren Holzhackschnitzel im unadditvierten Referenzfall ebenfalls einen höheren Aschegehalt als die groben Hackschnitzelsortimente aufweisen. Hinsichtlich der beiden Additive Kaolin A und Kaolin R kann verallgemeinernd festgehalten werden, dass die Zugabe von Kaolin A für einen identischen Additivgehalt i. d. R. zu einem höheren Aschegehalt als die Verwendung von Kaolin R führt. Für diesen

Trend ergeben sich lediglich mit Blick auf die groben Eichenholz hackschnitzel EH2 bei Additivgehalten von 1 Ma% bzw. 3 Ma% Ausnahmen, wobei z. T. relativ hohe Standardabweichungen vorliegen (vgl. Abbildung 2.6). Insgesamt könnte die (Brennstoff-)Additivierung von Holz hackschnitzeln also von dem Einsatz einer Kaolinsorte mit kleinerem (mittlerem) Partikel-durchmesser (vgl. Abbildung 2.2) profitieren, da potenziell ein größerer Anteil des eingesetzten Kaolins am Brennstoff anhaftet. Abschließend verdeutlichen die Ergebnisse in Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6, dass sich durch die Zugabe des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin deutlich höhere Aschegehalte ergeben als für die jeweils unadditvierten Referenzproben, denen in einer realen Feuerungsanlage, auch zur Vermeidung von Betriebsstörungen und -ausfällen, in geeigneter bzw. zusätzlicher Weise Rechnung getragen werden sollte (z. B. aktiver Ascheaustrag, größere Aschebehälter) [25].

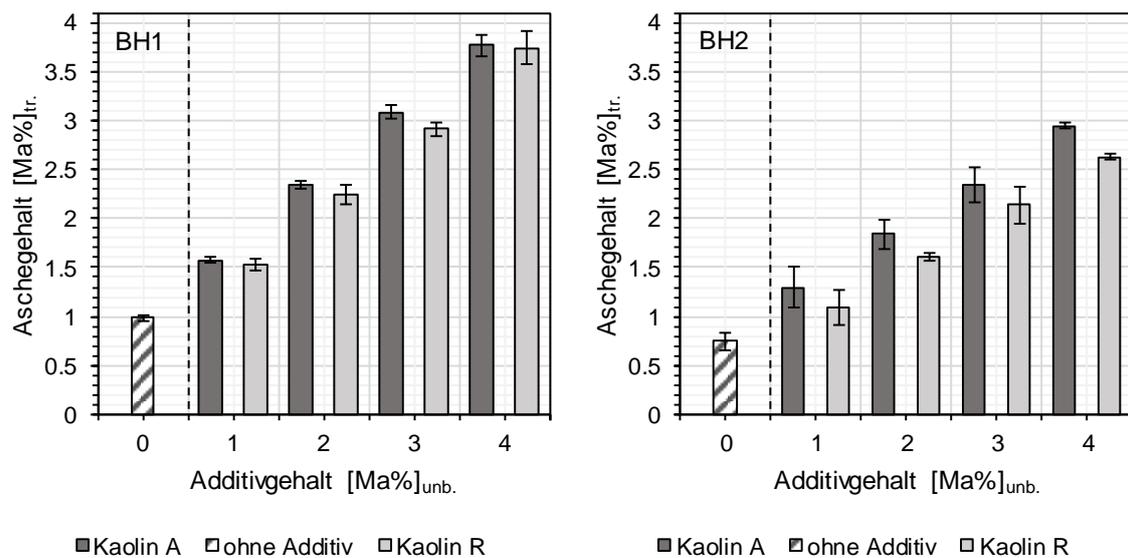


Abbildung 2.5: Aschegehalt der unadditvierten und mit Kaolin A bzw. Kaolin R additvierten Buchenholz hackschnitzel BH1 und BH2 für eine Temperatur von 550 °C (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; tr.: bezogen auf getrocknete Hackschnitzel).

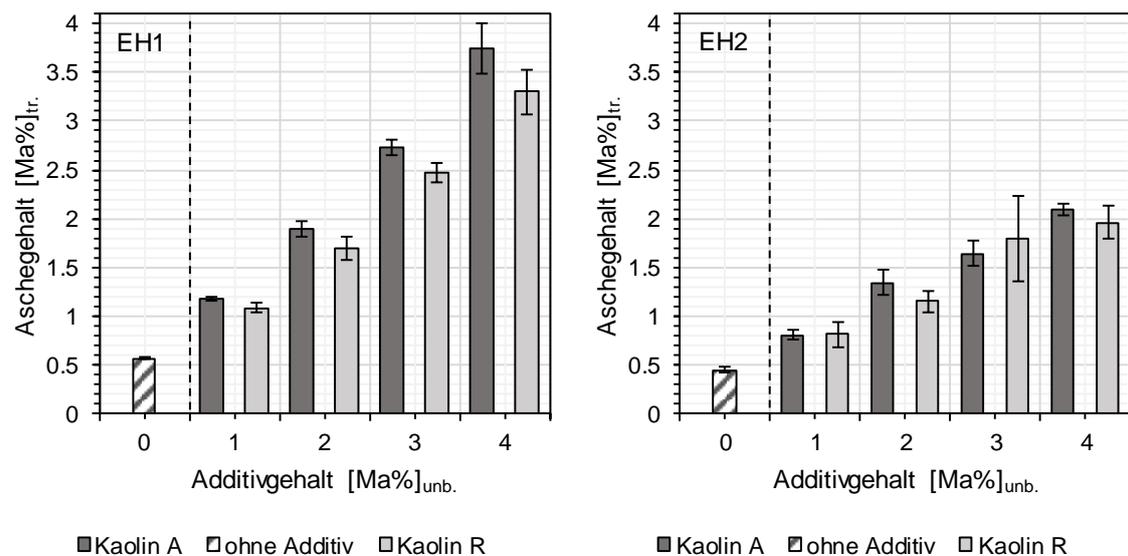


Abbildung 2.6: Aschegehalt der unadditvierten und mit Kaolin A bzw. Kaolin R additvierten Eichenholz hackschnitzel EH1 und EH2 für eine Temperatur von 550 °C (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; tr.: bezogen auf getrocknete Hackschnitzel).

Wiederfindungsrate. Die Ergebnisse für die Wiederfindungsrate des asche- und feinstaubbildenden Alkalielements Kalium in den Aschen der Biomasse-Additiv-Proben (vgl. Tabelle 2.7) für eine Temperatur von 1 100 °C sind in Abbildung 2.7 und Abbildung 2.8 dargestellt. Dabei zeigt sich für das feine Buchenholz hackschnitzelsortimente BH1, dass im Falle des Kaolins A bereits ein Additivgehalt von 1 Ma% ausreichend zu sein scheint, um das Kalium nahezu vollständig in der Asche einbinden und somit die (gasförmige) Kaliumfreisetzung unterdrücken zu können. Während eine Erhöhung des Additivgehalts auf 2 Ma% für die Biomasse-Additiv-Probe aus den feinen Buchenholz hackschnitzeln BH1 und Kaolin A zu keiner wahrnehmbaren Veränderung der Kalium-Wiederfindungsrate führt, kommt es für Kaolin R stattdessen zu einer deutlichen Zunahme bzw. einer annähernden Verdopplung der entsprechenden Wiederfindungsrate. Da die zugehörigen Aschegehalte in Abbildung 2.5 für die betrachteten Biomasse-Additiv-Proben vergleichsweise identisch ausfallen, d. h. es darf angenommen werden, dass vergleichbare absolute Mengen der Additive Kaolin A und Kaolin R in den resultierenden Aschen vorliegen, spricht die höhere Wiederfindungsrate für Kaolin A ggf. für eine homogenere Durchmischung bzw. folglich günstigere reaktive Bedingungen für die Einbindung des Kaliums durch das aluminiumsilikat-basierte Additiv (z. B. größere spezifische Oberfläche der kleineren Additivpartikel des Kaolins A), die für Kaolin R schließlich durch die Verwendung eines höheren Additivgehalts (z. B. 2 Ma%) in ähnlicher Weise erreicht werden können. Für höhere Additivgehalte, d. h. 3 Ma% und/oder 4 Ma%, der beiden Kaolinsorten nimmt die ermittelte Wiederfindungsrate jedoch wieder ab, wobei dieser Effekt für Kaolin A sogar noch etwas stärker ausgeprägt ist als für Kaolin R. Diesbezüglich zeigen thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen in der Fachliteratur, dass erhöhte Mengen aluminiumsilikat-basierter Additive bei der (Brennstoff-)Additivierung zum Erreichen eines Umschlagspunkts führen können, ab dem das Auftreten von Ascheerweichungs- bzw. -verschlackungsercheinungen wieder begünstigt wird und das asche- und feinstaubbildende Alkali- element Kalium erneut in der Flüssigphase vorliegt bzw. vorzufinden ist [21]. Für höhere Temperaturen (z. B. 1 100 °C) kann es dann ggf. zu einer (gasförmigen) Freisetzung von Kalium aus dieser flüssigen Phase kommen. So sind etwa Erdalkalikationen (z. B. Ca^{2+} und/oder Mg^{2+}) in der Lage, Kaliumkationen aus entsprechenden Silikatschmelzen zu verdrängen und so zu einer Freisetzung des Alkali- elements beizutragen [46, 47].

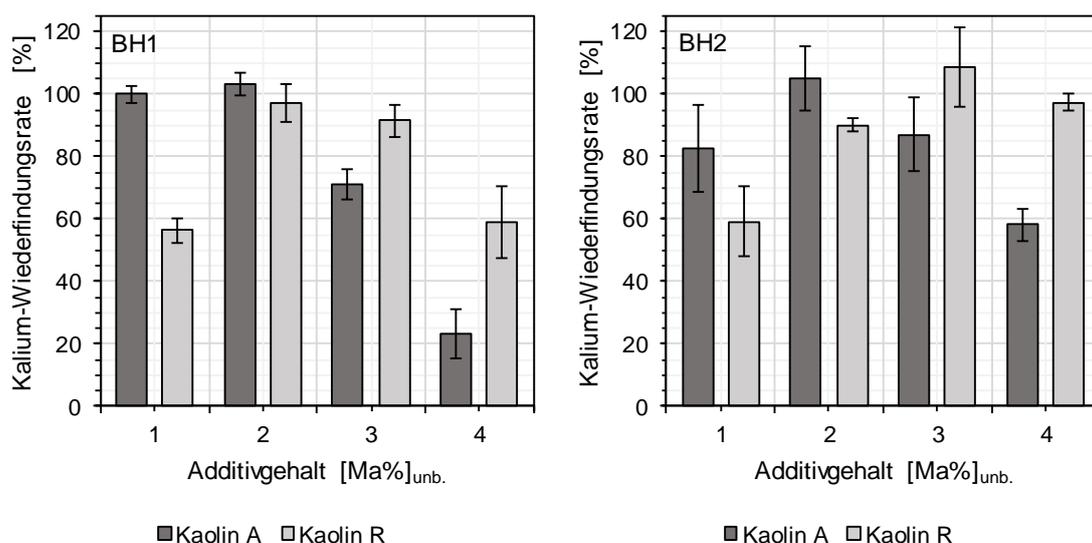


Abbildung 2.7: Wiederfindungsrate des asche- und feinstaubbildenden Alkali- elements Kalium für die unadditvierten und mit Kaolin A bzw. Kaolin R additvierten Buchenholz hackschnitzel BH1 und BH2 für eine Temperatur von 1 100 °C (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel).

Auch für die Biomasse-Additiv-Proben der groben Buchenholzhackschnitzel BH2 zeigt sich in Abbildung 2.7, dass sich durch eine Erhöhung des Additivgehalts höhere Kalium-Wiederfindungsraten erreichen lassen, wobei sich auch hier nach dem Erreichen einer vollständigen Einbindung des Kaliums in die Asche eine weitere Steigerung des Additivgehalts wiederum als nachteilig zu erweisen scheint. Analog zu den feinen Buchenholzhackschnitzeln BH1 scheint die Verwendung von Kaolin A für geringere Additivgehalte (z. B. 1 Ma% und/oder 2 Ma%), trotz vergleichbarer chemischer Zusammensetzung der beiden Kaolinsorten (vgl. Tabelle 2.5), ebenfalls wirkungsvoller zu sein als Kaolin R. Jedoch fällt auch für die groben Buchenholzhackschnitzel BH2 die Reduktion der Kaliumwiederfindungsrate infolge gesteigerter Additivgehalte (z. B. 4 Ma%) für Kaolin R - verglichen mit Kaolin A - weniger stark aus.

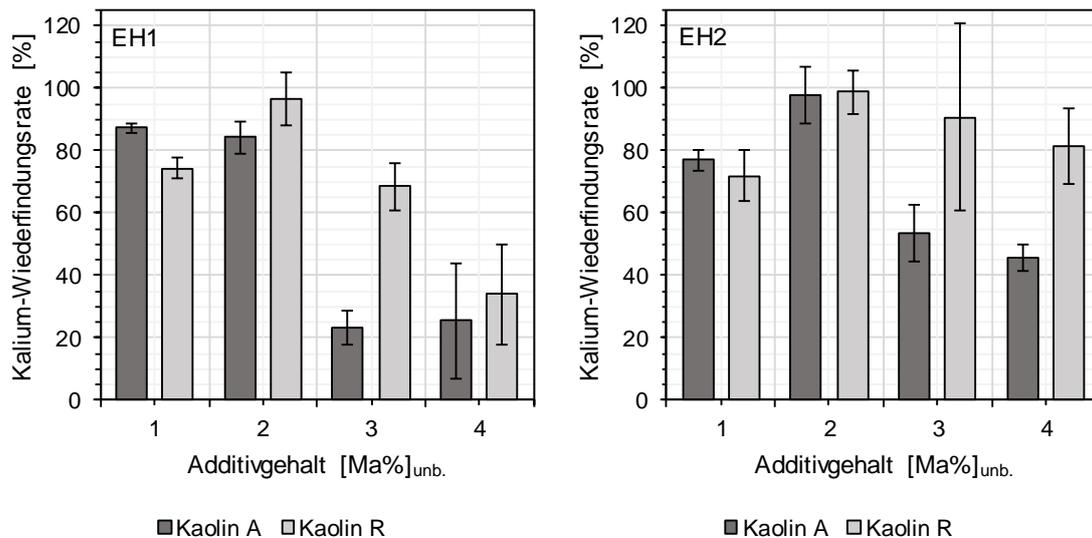


Abbildung 2.8: Wiederfindungsrate des asche- und feinstaubbildenden Alkalielements Kalium für die unadditvierten und mit Kaolin A bzw. Kaolin R additvierten Eichenholzhackschnitzel EH1 und EH2 für eine Temperatur von 1 100 °C (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel).

Für die Kalium-Wiederfindungsrate zeigt sich im Falle der beiden Eichenholzhackschnitzelsortimente EH1 und EH2 in Abbildung 2.8 ein ähnliches Verhalten wie zuvor für die Buchenholzhackschnitzel (vgl. Abbildung 2.7). Für die feinen Eichenholzhackschnitzel EH1 führt bereits die Verwendung von 1 Ma% Kaolin A zur höchsten nachweisbaren Wiederfindungsrate, während die erhöhte Zugabe dieser Kaolinsorte gerade für hohe Additivgehalte, d. h. 3 Ma% und 4 Ma%, in einer deutlichen Abnahme der Kalium-Wiederfindungsrate resultiert. Mit Blick auf die chemische Zusammensetzung der vier Holzhackschnitzelsortimente (vgl. Tabelle 2.6) wird deutlich, dass der Kaliumgehalt für die Eichenholzhackschnitzel geringer ausfällt als für die Buchenholzhackschnitzelsortimente. Entsprechend könnte für die Biomasse-Additiv-Proben aus dem feinen Eichenholzhackschnitzeln und Kaolin A bereits ein Additivgehalt unterhalb von 1 Ma% ausreichend sein, um das im Brennstoff enthaltene Kalium vollständig in die Asche einzubinden. Für Kaolin R führt stattdessen die Verwendung von 2 Ma% Additiv zur höchsten Einbindung des Alkalielements in die resultierenden Aschen der feinen Eichenholzhackschnitzel EH1. Auch hier lässt sich mit fortschreitender Erhöhung des Additivgehalts abermals ein Rückgang der Wiederfindungsrate verzeichnen, der - wie bereits zuvor - weniger stark ausfällt als für Kaolin A. Abschließend zeigen die Biomasse-Additiv-Proben der groben Eichenholzhackschnitzel in Abbildung 2.8 einen sehr vergleichbaren Trend wie die bereits zuvor diskutierten Proben der anderen drei Holzhackschnitzelsortimente, d. h. BH1, BH2 sowie EH1. Trotz des geringsten Kaliumgehalts unter allen vier verwendeten Holzhackschnitzelsortimenten (vgl. Tabelle 2.6) nimmt die Kalium-Wiederfindungsrate durch die Erhöhung des Additivgehalts von

1 Ma% auf 2 Ma% sowohl für Kaolin A als auch Kaolin R zu, wodurch eine annähernd vollständige Einbindung des Alkalielements in die entsprechenden Aschen erreicht werden kann. Infolge der (Brennstoff-)Additivierung mit 3 Ma% bzw. 4 Ma% Kaolin nimmt die Wiederfindungsrate dann wieder ab, wobei diese Abnahme für Kaolin R abermals geringer ausfällt als für Kaolin A. Insgesamt deuten die Ergebnisse der Kalium-Wiederfindungsrate in Abbildung 2.7 und Abbildung 2.8 darauf hin, dass für einen ressourcenschonenden bzw. sparsamen Additiveinsatz bei der (Brennstoff-)Additivierung auf eine Kaolinsorte mit geringerem mittleren Partikeldurchmesser (z. B. Kaolin A) zurückgegriffen werden sollte, da sich unabhängig von den eingesetzten Holzhackschnitzeln für identische Additivgehalte höhere Wiederfindungsraten erreichen lassen bzw. geringere Additivgehalte zu identischen Wiederfindungsraten führen wie Kaolinsorten mit im Mittel größeren Partikeln (z. B. Kaolin R). Der Vorteil einer Kaolinsorte mit größeren mittleren Additivpartikeln (z. B. Kaolin R) ergibt sich stattdessen ggf. aus der Tatsache, dass ein zu hoch gewählter Additivgehalt zu einer deutlich geringeren Reduktion der Kalium-Wiederfindungsrate führt, wodurch eine Überdosierung des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin immer noch zu einer adäquaten Einbindung des Kaliums in die Asche führen kann.

Kristalline Phasenanalyse. Tabelle 2.8 zeigt ausgewählte kristalline Phasen bzw. Verbindungen in den Aschen der Biomasse-Additiv-Proben (vgl. Tabelle 2.7) im Zuge der Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung für eine Temperatur von 1 100 °C. Dabei lassen sich in allen Aschen hochtemperaturstabile Reaktionsprodukte, d. h. Kalsilit (KAlSiO_4) und Leucit (KAlSi_2O_6), aus den eingesetzten aluminiumsilikat-basierten Additiven Kaolin A bzw. Kaolin R sowie dem asche- und feinstaubbildenden Alkalielement Kalium nachweisen. Neben den Ergebnissen für die Kalium-Wiederfindungsrate (vgl. Abbildung 2.7 und Abbildung 2.8) lässt sich somit ein weiterer Beleg für die Einbindung des Kaliums durch die Kaolinsorten erbringen bzw. eine Aussage darüber treffen, in welcher Form diese Einbindung (chemisch) erfolgt. Die Ergebnisse in Tabelle 2.8 verdeutlichen zudem, dass das Kalium-Aluminiumsilikat KAlSiO_4 tendenziell eher für niedrigere Additivgehalte (z. B. 1 Ma% und/oder 2 Ma%) identifiziert werden kann, während das komplexere KAlSi_2O_6 besonders für höhere Additivgehalte (z. B. 2 Ma%, 3 Ma% bzw. 4 Ma%) nachweisbar ist. Darüber hinaus konnten durch die kristalline Phasenanalyse in nahezu allen Aschen der Biomasse-Additiv-Proben Calcium-Aluminiumsilikate (z. B. $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ bzw. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) detektiert werden, deren Auftreten für eine Interaktion zwischen den Erdalkalielelementen aus der eingesetzten Biomasse (vgl. Tabelle 2.6) sowie den verwendeten Kaolinsorten spricht, wodurch ggf. die angestrebte Einbindung des Kaliums durch das aluminiumsilikat-basierte Additiv Kaolin z. T. beeinträchtigt werden kann [25, 48]. Schließlich spricht das Vorhandensein des Aluminiumsilikats Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) in den untersuchten Aschen dafür, dass eine zu hohe Menge des Additivs Kaolin in den Biomasse-Additiv-Proben vorliegt. Mullit bildet sich i. d. R. ab einer Temperatur von etwa 1 100 °C über einige Zwischenschritte aus Meta-Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), welches eine gute Reaktivität hinsichtlich der Einbindung gasförmiger Kaliumverbindungen (z. B. KOH, KCl und K_2SO_4) aufweist und somit hauptverantwortlich für die Wirkweise von Kaolin bei der (Brennstoff-)Additivierung ist [15]. Folglich kann Mullit als Indikator dafür angesehen werden, dass vorhandenes Meta-Kaolinit in den Aschen nicht mit Kalium(-verbindungen) reagieren konnte. Unter ressourcenschonenden Gesichtspunkten sprechen daher auch die Ergebnisse der kristallinen Phasenanalyse gegen einen Einsatz von zu hohen Additivgehalten bei der aluminiumsilikat-basierten (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin.

Tabelle 2.8: Ausgewählte kristalline Phasen bzw. Verbindungen in den Aschen der Biomasse-Additiv-Proben für die Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung bei einer Temperatur von 1 100 °C (BH1: feine Buchenholzhackschnitzel; BH2: grobe Buchenholzhackschnitzel; EH1: feine Eichenholzhackschnitzel; EH2: grobe Eichenholzhackschnitzel).

Hackschnitzel- sortiment [-]	Kristalline Phase [-]	Kaolin A				Kaolin R			
		1 Ma%	2 Ma%	3 Ma%	4 Ma%	1 Ma%	2 Ma%	3 Ma%	4 Ma%
BH1	KAISiO ₄	x				x	x	x	
	KAISi ₂ O ₆		x	x	x		x	x	x
	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	x	x	x	x	x	x	x	x
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈						x	x	x
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃				x			x	
BH2	KAISiO ₄	x	x	x		x	x	x	x
	KAISi ₂ O ₆		x	x	x			x	x
	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	x	x			x	x	x	x
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈				x		x	x	x
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃			x	x				
EH1	KAISiO ₄	x				x	x		
	KAISi ₂ O ₆		x	x	x		x	x	x
	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	x				x			x
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	x	x	x			x		
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃		x	x	x			x	x
EH2	KAISiO ₄	x				x	x		
	KAISi ₂ O ₆		x	x	x		x	x	x
	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	x	x	x		x	x	x	x
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈			x			x		
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃			x	x			x	

Zwischenfazit. Die Ergebnisse der Voruntersuchungen zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolinbringung im Rahmen des Vorhabens (Az.:32975/02) wurden in Form eines wissenschaftlichen Zeitschriftenartikels veröffentlicht [40]:

Gollmer, C., Höfer, I., Kaltschmitt, M.: Laboratory-scale additive content assessment for aluminium-silicate-based wood chip additivation, Renewable Energy, 164 (2021) S.1471-1484.

Als wesentliche Erkenntnisse der durchgeführten Untersuchungen - auch in Bezug auf das weitere Vorgehen innerhalb des vorliegenden Vorhabens - können die folgenden Punkte festgehalten werden:

- Die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln profitiert tendenziell von der Verwendung einer Kaolinsorte mit geringem (mittleren) Partikeldurchmesser.
- Zu hohe Mengen des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin können bei der (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln zum Erreichen eines Umschlagspunkts führen, ab dem das feinstaubbildende Alkali-element Kalium wieder verstärkt (gasförmig) freigesetzt wird.

- Die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung führt auch für Holzhackschnitzel zur gewünschten Bildung von hochtemperaturstabilen (Asche-)Verbindungen als Reaktionsprodukte aus dem eingesetzten Kaolin sowie dem im Brennstoff enthaltenen, feinstaubbildenden Kalium, wodurch potenziell eine Reduktion der Staubemissionen erreicht werden kann.

2.2.2. Auswahl Hackschnitzelfeuerungsanlage

Im Folgenden wird das methodische Vorgehen zur Auswahl einer geeigneten Hackschnitzelfeuerungsanlage während der technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung im Kontext des Vorhabens (Az.:32975/02) beschrieben. Im Anschluss folgt eine kurze Darstellung der ausgewählten Feuerungsanlage einschließlich relevanter Anlagenparameter.

2.2.2.1. Methodisches Vorgehen

Für die Auswahl einer handelsüblichen Hackschnitzelfeuerungsanlage zur Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung mittels des Brennstoffmassenstroms (vgl. Kapitel 2.1) wurden von den Projektpartnern IUE und Heizomat verschiedene Anforderungskriterien diskutiert, die sich u. a. auch von den Voruntersuchungen zur Additivierbarkeit von Holzhackschnitzeln (vgl. Kapitel 2.2.1) ableiten. Einige zentrale Anforderungskriterien sind nachfolgend aufgeführt:

- Heizleistung: Niedrige bis mittlere zweistellige Nennleistung (kW), um den Brennstoff- und Platzbedarf der Anlage vertretbar zu gestalten.
- Brennraumreinigung: Aktiver und verlässlicher Ascheaustrag, um erhöhten Aschemengen durch die (Brennstoff-)Additivierung begegnen zu können.
- Kesselregelung: Umfangreiche Regelungstechnik und Messwertaufzeichnung, um Anpassungen infolge der (Brennstoff-)Additivierung zu ermöglichen.
- Partikelabscheider: Flexibel zuschaltbarer elektrostatischer Partikelabscheider, um die (Brennstoff-)Additivierung mit herkömmlichen Sekundärmaßnahmen zur (Gesamt-)Staubminderung vergleichen zu können.
- Biomasse (optional): Erweiterte Brennstoffbasis, um neben Holzhackschnitzeln ggf. noch weitere Brennstoffarten (z. B. Pellets) nutzen zu können.

Anhand der zuvor skizzierten Anforderungskriterien bzw. -eigenschaften erfolgte schließlich die Auswahl einer Feuerungsanlage basierend auf den Kesselbaureihen bzw. -typen des Kooperationspartners Heizomat.

2.2.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Für die technische Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung sowie die anschließenden Prüfstandmessungen bzw. Verbrennungsversuche fiel die Wahl auf eine Feuerungsanlage der Kesselbaureihe RHK-AK (Firma Heizomat). Die Feuerungsanlagen dieser Baureihe wurden speziell für den Einsatz bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln, Pellets sowie naturbelassenen Einwegpaletten entwickeln und zeichnen sich durch niedrige Emissionswerte bei hohen Wirkungsgraden aus. Die Brennraumreinigung erfolgt bei diesen Kesseln vollautomatisch mittels einer patentierten Aschekette. Tabelle 2.9 zeigt einige anlagentechnische Merkmale der ausgewählten Hackschnitzelfeuerungsanlage.

Tabelle 2.9: Anlagentechnische Merkmale der Hackschnitzelfeuerungsanlage für die technische Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung.

Anlagentechnische Merkmale	Ausführung
Anlagenart	Rostlose Schubbodenfeuerung (Einschubfeuerung)
Nennwärmeleistungsbereich	0-33 kW
Nennwärmeleistung	33 kW
Wirkungsgrad	> 90
Abgastemperatur	180 °C
Wasserinhalt	165 l
Max. Betriebsdruck	3 bar
Gewicht	900 kg
Brennstoffzufuhr	Automatisch über (Stoker-)Schnecke
Zündung	Glühbolzenzündung
Ascheaustrag	Aschekette

Neben den in Tabelle 2.9 dargestellten anlagentechnischen Merkmalen verfügt die ausgewählte Feuerungsanlage RHK-AK 30 noch über eine professionelle Kesselsteuerung Heizomat ET200 (Firma Heizomat) sowie einen elektrostatischen Partikelabscheider HeizoClean EF 185 (Firma Heizomat), der einen mittleren Abscheidegrad von bis zu 82 % erreichen kann. Die Stromstärke sowie Spannung des Partikelabscheiders werden im laufenden Betrieb automatisch an die Staubfracht des vorbeiströmenden Abgases angepasst. Zudem besteht die Möglichkeit, die Feuerungsanlage auch ohne den Partikelabscheider zu betreiben, was insbesondere für die Vergleichbarkeit der primären, brennstoffseitigen (Gesamt-)Staubminderungsmaßnahme der Additivierung mit gängigen Sekundärmaßnahmen (z. B. Partikelabscheider) von entscheidender Bedeutung ist. Abbildung 2.9 zeigt die Feuerungsanlage sowie den Brennstoffbunker am Verbrennungsmessstand des IUEs.



Abbildung 2.9: Verbrennungsmessstand des Instituts für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (IUE) der Technischen Universität Hamburg (TUHH) mit einer Hackschnitzelfeuerungsanlage (links) und einem Brennstoffbunker (rechts) der Firma Heizomat.

Schließlich wurde durch den Kooperationspartner Heizomat eigens für die Prüfstandmessungen bzw. Verbrennungsversuche (vgl. Kapitel 2.3) am IUE der Technischen Universität Hamburg (TUHH) ein Brennstoff- bzw. Holz hackschnitzelbunker konstruiert, der über ein Pa-

rallelfräswerk mit Gelenkarm- und Schneckenaustragung verfügt. Die additivierten Holzhackschnitzel gelangen somit über einen Schneckenförderer, eine Vier-Kammern-Zellradschleuse und schließlich eine Stokerschnecke in die Feuerungsanlage. Die Überstellung der Hackschnitzelfeuerungsanlage und des Brennstoffbunkers an das IUE erfolgt planmäßig Ende Februar 2020. Durch die auch aktuell noch anhaltende bzw. einschränkende Corona-Pandemie konnte die Anlage erst Anfang Oktober 2020 durch den Kooperationspartner Heizomat im Technikum des IUEs in Betrieb genommen werden.

Zwischenfazit. Die ausgewählte Hackschnitzelfeuerungsanlage RHK-AK 30 des Kooperationspartners Heizomat sollte aufgrund des standardmäßig verbauten Ascheaustragssystems, d. h. der Aschekette, grundsätzlich in der Lage sein, mit dem aus der aluminiumsilikatbasierten (Brennstoff-)Additivierung resultierenden erhöhten Ascheaufkommen problemlos umzugehen. Die vorliegende Kesselsteuerung bietet darüber hinaus den Vorteil eine Vielzahl an Einstellungsmöglichkeiten vornehmen zu können sowie gleichbleibende Bedingungen für die nachfolgenden Prüfstandmessungen zu gewährleisten. Abschließend erlaubt der optionale Betriebsmodus des vorhandenen elektrostatischen Abscheiders gezielt Messungen ohne Additiv, mit (Brennstoff-)Additivierung oder mit Partikelabscheider vornehmen zu können.

2.3. Prüfstandmessungen und Analyse der Verbrennungsprodukte

Ziel der Prüfstandmessungen ist es, Verbrennungsversuche für die ausgewählte Vorzugsvariante der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (vgl. Kapitel 2.1) an einer handelsüblichen Hackschnitzelfeuerungsanlage der Firma Heizomat (vgl. Kapitel 2.2.2) durchzuführen, um den Einfluss der aluminiumsilikatbasierten (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin u. a. auf die entstehenden (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen sowie die anfallende Feuerraumasche bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln zu untersuchen. Hierzu wurden insgesamt drei aufeinander aufbauende Versuchsreihen durchgeführt, d. h. (1) Untersuchung des Einflusses der Kaolinmenge (vgl. Kapitel 2.3.1), (2) Untersuchung des Einflusses der Kaolinsorte (vgl. Kapitel 2.3.2) und (3) Vergleich zwischen der (Brennstoff-)Additivierung und einem elektrostatischen Partikelabscheider (vgl. Kapitel 2.3.3).

(Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid. Die diskontinuierliche, gravimetrische Bestimmung der (Gesamt-)Staubemissionen während der einzelnen Verbrennungsversuche erfolgte in Anlehnung an VDI 2066 Blatt 1 [27] mittels Planfiltern durch ein isokinetisches Messprinzip. Die Zusammensetzung des Rauchgases bzw. insbesondere die Kohlenstoffmonoxidemissionen während der Verbrennungsversuche werden mit einem Abgasmessgerät Wöhler 550 A (Firma Wöhler) analysiert.

Zusammensetzung (Gesamt-)Staub. Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der (Gesamt-)Staubemissionen werden die beaufschlagten Planfilter mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Ionenchromatographie (IC) untersucht. Für die AAS-Messungen werden die entsprechenden Planfilter nach DIN 22022-1 [41] zuerst mittels Königswasser in einem Mikrowellenaufschlusssystem Multiwave GO Plus (Firma Anton Paar) aufgeschlossen und die resultierenden Lösungen anschließend gemäß DIN 22022-3 [42] in einer Luft-Acetylen- bzw. einer Lachgas-Acetylen-Flamme eines Atomabsorptionsspektrometers contrAA 700 (Firma Analytik Jena) bezüglich der Konzentration an unterschiedlichen anorganischen Elementen (z. B. Kalium (DIN 38406 Teil 13 [43]), Natrium (DIN 38406 Teil 14 [49]) bzw. Calcium und Magnesium (DIN EN ISO 7980 [50])) analysiert. Für die IC-Messungen werden ausgewählte Planfilter mit demineralisiertem Wasser versetzt und die erhaltenen, gefilterten Lösungen

mittels eines Ionenchromatographen ICS-90 (Firma Dionex Sodtron) in Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 [51] auf wasserlösliche Komponenten (z. B. Sulfat und Chlorid) untersucht.

Ultrafeine (Fein-)Staubpartikel. Für die Untersuchung der Feinstaubemissionen werden das Nanopartikelgrößenmessgerät NanoScan Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) 3910 (Firma TSI) und das optische Partikelgrößenmessgerät Optical Particle Sizer (OPS) 3330 (Firma TSI) in Kombination mit der Multi-Instrument Manager (MIM) Software der Firma TSI eingesetzt [52].

Kristalline Phasenanalyse. Abschließend erfolgt ggf. eine qualitative, zerstörungsfreie Untersuchung der entsprechenden Feuerraumaschen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) nach DIN EN 13925-1 [44] und DIN EN 13925-2 [45]. Dabei werden kristalline Phasen der Feuerraumaschen durch ein Röntgendiffraktometer Siemens D500 (Firma Siemens) unter Zuhilfenahme der Software DIFFRAC.EVA (Firma Bruker) identifiziert.

Neben der zuvor genannten allgemeingültigen Methodik für die Prüfstandmessungen folgt nachstehend, d. h. in Kapitel 2.3.1, Kapitel 2.3.2 sowie Kapitel 2.3.3, zusätzlich eine kurze Beschreibung des methodischen Vorgehens für jede der drei Versuchsreihen.

2.3.1. Versuchsreihe 1 - Einfluss der Kaolinmenge

Analog zu den Vorversuchen zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (vgl. Kapitel 2.2.1) zielt diese erste Versuchsreihe der Prüfstandmessungen auf die Untersuchung des Einflusses der Kaolinmenge auf die Emissionen (z. B. (Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid) bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln in einer handelsüblichen Feuerungsanlage ab. Nachstehend erfolgt eine kurze Beschreibung des methodischen Vorgehens sowie eine anschließende Darstellung und Diskussion der wichtigsten Ergebnisse im Rahmen dieser Versuchsreihe.

2.3.1.1. Methodisches Vorgehen

Innerhalb der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen wurde basierend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (vgl. Kapitel 2.2.1) das aluminiumsilikat-basierte Additiv Kaolin A der Firma Dorfner verwendet. Die chemische Zusammensetzung des Kaolins A entspricht dabei den Angaben in Tabelle 2.5. Als Brennstoff kam ein Kiefernholzhackschnitzelsortiment KH1 zum Einsatz. Das methodische Vorgehen zur Analyse der chemischen Zusammensetzung sowie der brennstofftechnischen Eigenschaften, d. h. Wasser- und Aschegehalt, der verwendeten Kiefernholzhackschnitzel KH1 entspricht der in Kapitel 2.2.1.1 beschriebenen Methodik zur Charakterisierung der Buchen- bzw. Eichenholzhackschnitzelsortimente (d. h. BH1, BH2, EH1 sowie EH2). Tabelle 2.10 zeigt die Ergebnisse der brennstoffspezifischen Analysen bzw. brennstofftechnischen Eigenschaften für die Kiefernholzhackschnitzel KH1. Zur Untersuchung des Einflusses der Kaolinmenge auf die Emissionen (z. B. (Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid) bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln in einer handelsüblichen Feuerungsanlage wurden die verwendeten Kiefernholzhackschnitzel KH1 mit fünf unterschiedlichen Additivgehalten, d. h. 0,125 Ma%, 0,375 Ma%, 0,625 Ma%, 0,875 Ma% sowie 1,125 Ma%, des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin A additiviert. Zudem wurde als Referenz eine unadditivierte Probe während der Verbrennungsversuche untersucht. Die entsprechenden Biomasse-Additiv-Proben dieser ersten Versuchsreihe sind in Tabelle 2.11 aufgeführt.

Tabelle 2.10: Chemische Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften der Kiefernholz-hackschnitzel KH1 innerhalb der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; tr.: bezogen auf getrocknete Hackschnitzel; *: bestimmt durch Differenzbildung; n. b.: nicht bestimmbar).

Parameter	Einheit	KH1
Wassergehalt	[Ma%] _{unb.}	15,3
Aschegehalt	[Ma%] _{tr.}	0,2
C	[Ma%] _{tr.}	50,4
H	[Ma%] _{tr.}	6,3
N	[Ma%] _{tr.}	< 0,1
S	[Ma%] _{tr.}	< 0,2
O*	[Ma%] _{tr.}	43,1
K	[mg/kg] _{tr.}	530
Na	[mg/kg] _{tr.}	10
Ca	[mg/kg] _{tr.}	734
Mg	[mg/kg] _{tr.}	172
P	[mg/kg] _{tr.}	n. b.
Mn	[mg/kg] _{tr.}	30
Al	[mg/kg] _{tr.}	14
Fe	[mg/kg] _{tr.}	11
Zn	[mg/kg] _{tr.}	8
Si	[mg/kg] _{tr.}	< 250
Pb	[mg/kg] _{tr.}	< 1

Tabelle 2.11: Biomasse-Additiv-Proben für die erste Versuchsreihe der Prüfstandmessungen zur Untersuchung des Einflusses der Kaolinmenge auf die Emissionen bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; KH1: erstes Kiefernholz-hackschnitzelsortiment).

Hackschnitzelsortiment	Additiv	Additivgehalt
[-]	[-]	[Ma%] _{unb.}
KH1	ohne Additiv	-
	Kaolin A	0,125; 0,375; 0,625; 0,875; 1,125

Innerhalb der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen wurde neben den mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen auch die chemische Zusammensetzung der (Gesamt-)Staubemissionen analysiert. Zudem wurde der Einfluss der Kaolinmenge auf das Vorliegen ultrafeiner Feinstaubpartikel hin untersucht.

2.3.1.2. Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die Ergebnisse für die (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen, die Zusammensetzung des (Gesamt-)Staubs sowie die ultrafeinen Partikelemissionen des Feinstaubes für die erste Versuchsreihe der Prüfstandmessungen dargestellt und diskutiert.

(Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid. Die Ergebnisse für die mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen für die Verbrennung der un- bzw. additvierten Kiefernholz-hackschnitzel KH1 (vgl. Tabelle 2.11) innerhalb der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Zur Beurteilung des Einflusses der Kaolinmenge (Kaolin A) auf die betrachteten Emissionen, d. h. (Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid, können die entsprechenden Werte des unadditvierten Referenzfalls herangezogen werden.

Bei der Verbrennung der Kiefernholz hackschnitzel KH1 ohne Additiv betragen die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen $59 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ und die mittleren Kohlenstoffmonoxidemissionen $202 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$. Für Additivgehalte von 0,125 Ma% und 0,375 Ma% Kaolin A zeigt sich zwar eine Reduktion der Kohlenstoffmonoxidemissionen bei der Verbrennung der Kiefernholz hackschnitzel KH1, die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen fallen hier jedoch noch höher aus als für den unadditivierten Referenzfall. Erst ab einem Additivgehalt von 0,625 Ma% Kaolin A lässt sich mit einem Wert von $43 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ eine Reduktion (27 %) der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen gegenüber dem Referenzfall ohne Additiv feststellen. Während die Additivierung der Kiefernholz hackschnitzel KH1 mit 0,875 Ma% Kaolin A schließlich zu einer Reduktion (32 %) der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen auf $41 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ führt, nimmt der Reduktionseffekt (9 %) für die Staubemissionen mit $54 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ bei einem Additivgehalt von 1,125 Ma% Kaolin A jedoch wieder ab. Ähnlich wie bei der Kalium-Wiederfindungsrate im Rahmen der Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (vgl. Kapitel 2.2.1.2), deuten auch die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen darauf hin, dass die Verwendung eines zu hohen Additivgehalts die Wirkweise des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin ggf. negativ beeinflussen kann.

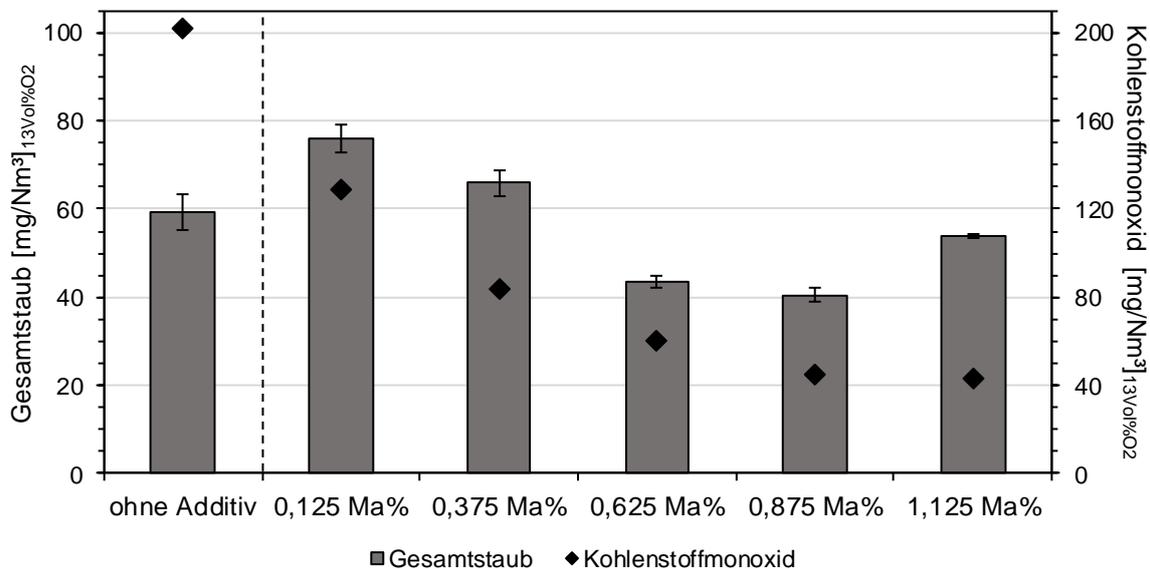


Abbildung 2.10: Einfluss der Kaolinmenge (Kaolin A) auf die mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen bei der Verbrennung additiver Holz hackschnitzel.

Hinsichtlich der mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen bei der Verbrennung von (Kiefern-)Holz hackschnitzeln konnte durch die erste Versuchsreihe der Prüfstandmessungen in Abbildung 2.10 gezeigt werden, dass sich durch die (Brennstoff-)Additivierung von Holz hackschnitzeln deutliche Emissionsminderungen erreichen lassen, d. h. bis zu 32 % für die (Gesamt-)Staub- sowie bis zu 79 % für die Kohlenstoffmonoxidemissionen. Der geringste Wert für die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen von $41 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ konnte dabei für einen Additivgehalt von 0,875 Ma% Kaolin A nachgewiesen werden.

Zusammensetzung (Gesamt-)Staub. Neben dem Einfluss der eingesetzten Menge des Additivs Kaolin A auf die absoluten mittleren (Gesamt-)Staubemissionen bei der Verbrennung der Kiefernholz hackschnitzel KH1 sollte zusätzlich auch der Effekt auf die chemische Zusammensetzung der (Gesamt-)Staubemissionen untersucht werden. Die entsprechenden Ergebnisse für die chemische Zusammensetzung der (Gesamt-)Staubemissionen in Abhängigkeit des

Additivgehalts (Kaolin A) sind daher in Abbildung 2.11 dargestellt. Für den Referenzfall, d. h. die Verbrennung der Kiefernholz hackschnitzel KH1 ohne Additiv, zeigt sich, dass lediglich etwa 45 Ma% des analysierten (Gesamt-)Staubes identifiziert werden können, d. h. auf das Vorhandensein anorganischer Elemente (z. B. Kalium, Natrium, usw.) bzw. Verbindungen zurückgeführt werden können. Dieser identifizierbare, anorganische (Gesamt-)Staub besteht für den unadditivierten Referenzfall vorwiegend aus Kalium, Sulfat, Chlorid und Calcium, wobei insbesondere das Vorliegen des Alkali elements Kalium in Kombination mit Sulfat und Chlorid für die Existenz flüchtiger, feinstaubbildender Kaliumverbindungen, d. h. K_2SO_4 und KCl , spricht, welche bei der Verbrennung von Biomasse freigesetzt werden und ggf. durch die Zugabe aluminiumsilikat-basierter Additive (z. B. Kaolin) reduziert werden können. Somit lässt sich das typische bzw. in der Fachliteratur belegte anorganische (Gesamt-)Staubemissionsverhalten von Biomasse auch für die unadditivierten Kiefernholz hackschnitzel KH1 der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen nachweisen. Obwohl für die Additivgehalte von 0,125 Ma% und 0,375 Ma% Kaolin A höhere mittlere (Gesamt-)Staubemissionen gemessen wurden (vgl. Abbildung 2.10), zeigt sich bezüglich der chemischen Zusammensetzung der (Gesamt-)Staubemissionen in Abbildung 2.11 schon eine deutliche Reduktion der Kaliummenge im (Gesamt-)Staub, d. h. 33 % bzw. 69 %. Entsprechend kann hier bereits eine Wirkung des eingesetzten Kaolins A, d. h. eine (teilweise) hochtemperaturstabile Einbindung des Kaliums in die Asche und somit eine reduzierte gasförmige Freisetzung mit anschließender anorganischer Staubpartikelbildung, unterstellt werden. Während sich die Kaliummenge im (Gesamt-)Staub durch die Verwendung von 0,625 Ma% und 0,875 Ma% Kaolin A um 87 % bzw. 90 % gegenüber dem unadditivierten Referenzfall reduzieren lässt, entspricht die (absolute) Kaliummenge für 1,125 Ma% Kaolin A wiederum dem Wert für die Verbrennung der Kiefernholz hackschnitzel KH1 ohne Additiv. Für einen Additivgehalt von 1,125 Ma% Kaolin A steigen somit nicht nur die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen erneut an (vgl. Abbildung 2.10), es kommt auch wieder zu einer verstärkten gasförmigen Freisetzung von bzw. Bildung anorganischer Staubpartikel durch Kalium.

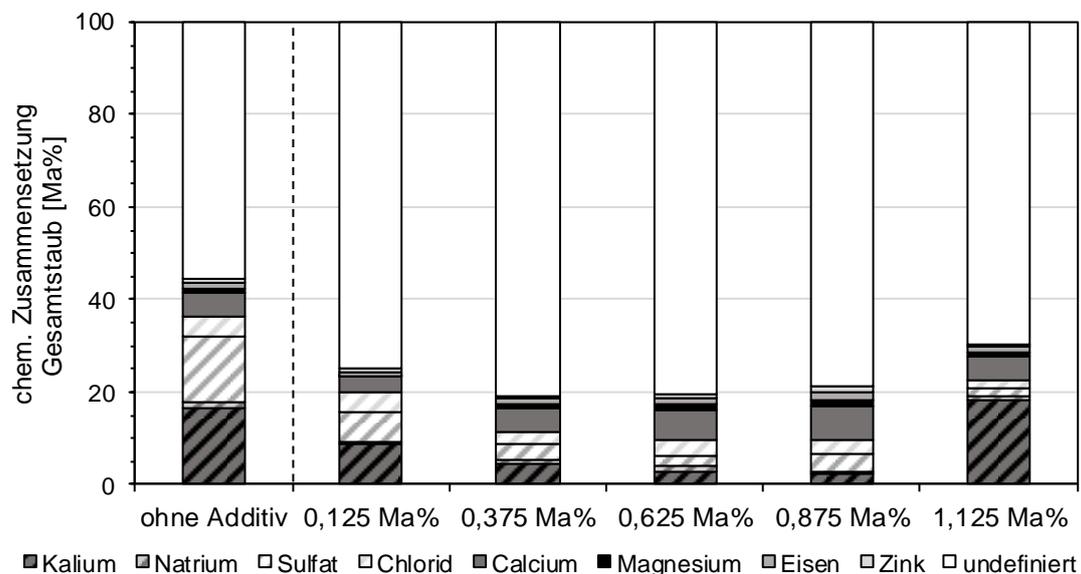


Abbildung 2.11: Einfluss der Kaolinmenge (Kaolin A) auf die chemische Zusammensetzung der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen bei der Verbrennung additiver Holz hackschnitzel.

Abschließend legt ein Blick auf die unidentifizierten Anteile der (Gesamt-)Staubemissionen in Abbildung 2.11 die Vermutung nahe, dass die Emissionen zu einem nennenswerten Maße aus

organischen Verbindungen bzw. ggf. unvollständig verbranntem Brennstoff, d. h. Kiefernholz-hackschnitzel KH1, bestehen, da diese Komponenten durch die verwendete Analytik nicht bestimmt werden können. Für die additivierten Kiefernholz-hackschnitzel KH1 liegen die entsprechenden Anteile immerhin zwischen 70 % und 80 %. In der Konsequenz wurde die Regelung der Verbrennungsluft, d. h. Primär- und insbesondere Sekundärluftzugabe, für die beiden nachfolgenden Versuchsreihen der Prüfstandmessungen (vgl. Kapitel 2.3.2 und Kapitel 2.3.3) angepasst, um einen besseren bzw. vollständigeren Ausbrand der eingesetzten Hackschnitzel zu erreichen. In der Folge sollten die absoluten mittleren (Gesamt-)Staubemissionen so reduziert werden können, während parallel dazu der anorganische bzw. identifizierbare Anteil des (Gesamt-)Staubes zunimmt.

Ultrafeine (Fein-)Staubpartikel. Abbildung 2.12 zeigt die kumulierte Summenverteilung für die Feinstaubemissionen der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen bis zum einem Partikeldurchmesser von 200 nm. Die bisherigen Analysen konzentrierten sich auf die Gesamtheit der Staubemissionen, d. h. die (Gesamt-)Staubemissionen. Im nächsten Schritt soll nun insbesondere auch der Einfluss der Kaolinmenge (Kaolin A) auf die (Fein-)Staubpartikel-fraktion mit dem geringsten Durchmesser, d. h. ≤ 100 nm ($PM_{0,1}$), betrachtet werden, da diese Fraktion aufgrund ihrer Partikelgröße am weitesten in den menschlichen Körper vordringen und somit ggf. die höchste toxikologische Relevanz aufweisen kann.

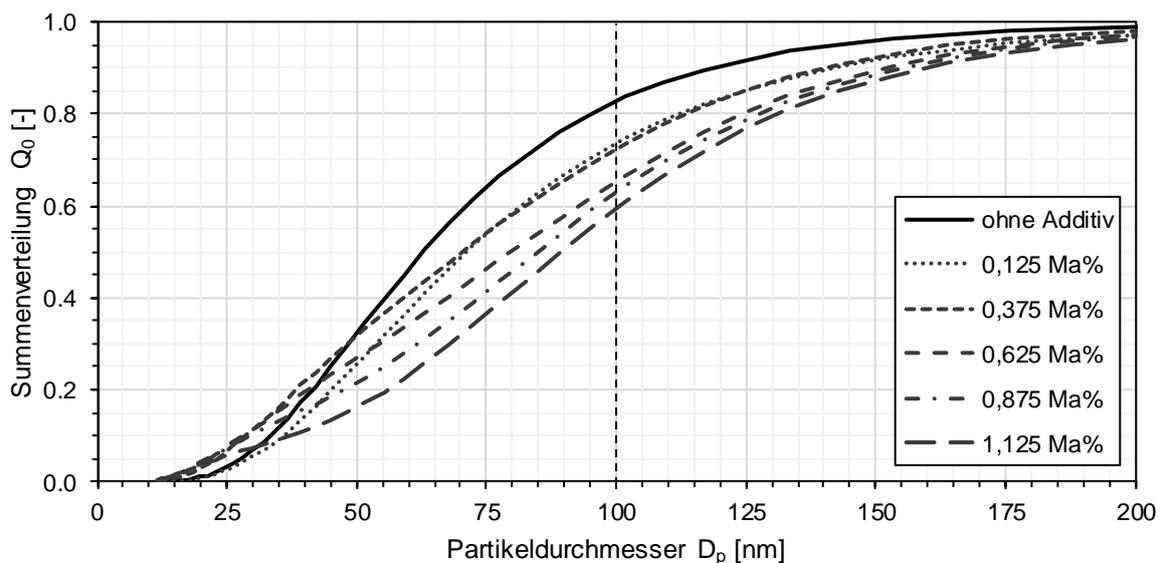


Abbildung 2.12: Einfluss der Kaolinmenge (Kaolin A) auf die Summenverteilung der mittleren Feinstaubemissionen bei der Verbrennung additivierter Holz-hackschnitzel.

Während sich für den Referenzfall, d. h. die unadditivierten Kiefernholz-hackschnitzel KH1, der ersten Versuchsreihe in Abbildung 2.12 noch knapp 83 % der Feinstaubemissionen der Partikel-fraktion $PM_{0,1}$ zuordnen lassen, nimmt der entsprechende Anteil infolge der (Brennstoff-) Additivierung mit Kaolin A bei steigendem Additivgehalt stetig weiter ab. Für die Additivgehalte von 0,125 Ma%, 0,375 Ma%, 0,625 Ma%, 0,875 Ma% sowie 1,125 Ma% Kaolin A entfallen jeweils nur noch 74 %, 73 %, 66 %, 63 % bzw. 60 % der Feinstaubpartikel auf die Partikel-fraktion $PM_{0,1}$. Somit deuten die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen darauf hin, dass die (Gesamt-)Staub- bzw. insbesondere die Feinstaubemissionen durch den Einsatz des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin A anteilig eine geringere Menge ultrafeiner Partikel, d. h. ≤ 100 nm ($PM_{0,1}$), aufweisen. Somit kann die Auswahl eines geeigneten Additivgehalts nicht nur zu reduzierten mittleren (Gesamt-)Staubemissionen führen, sondern ggf. auch die toxikologische Relevanz dieser Emissionen mindern.

Zwischenfazit. Im Folgenden sind die zentralen Erkenntnisse, basierend auf den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen, in zusammengefasster Form dargestellt:

- Die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung führt in einer handelsüblichen Holzhackschnitzelfeuerungsanlage sowohl zu einer Reduktion der (Gesamt-)Staubemissionen, u. a. durch die Minderung der Kaliummenge im (Gesamt-)Staub, als auch der Kohlenstoffmonoxidemissionen.
- Zu hohe Additivgehalt scheinen auch unter realen, praxiskonformen Betriebsbedingungen einer Holzhackschnitzelfeuerungsanlage zu einer Verschlechterung der (Gesamt-)Staubminderung durch das aluminiumsilikat-basierte Additiv Kaolin beizutragen.
- Durch die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin kann eine Reduktion des Anteils der ultrafeinen Partikel- bzw. PM_{0,1}-Fraktion im (Fein-)Staub bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln erreicht werden.

2.3.2. Versuchsreihe 2 - Einfluss der Kaolinsorte

Basierend auf den Erkenntnissen der Vorversuche zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (vgl. Kapitel 2.2.1) sowie den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen (vgl. Kapitel 2.3.1) soll diese zweite Versuchsreihe den Einfluss der Kaolinsorte auf die Staub-, d. h. Gesamt- bzw. Feinstaub-, und Kohlenstoffmonoxidemissionen sowie die Feuerraumasche bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln untersuchen. Die verfolgte Methodik sowie die resultierenden Ergebnisse werden nachfolgend dargestellt und diskutiert.

2.3.2.1. Methodisches Vorgehen

In Anlehnung an die Vorversuche zur technischen Umsetzung der Kaolin- bzw. Additiveinbringung (vgl. Kapitel 2.2.1) wurden im Zuge der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen an der ausgewählten Feuerungsanlage (vgl. Kapitel 2.2.2) ebenfalls die aluminiumsilikat-basierten Additive Kaolin A und Kaolin R eingesetzt. Darüber hinaus wurde zusätzlich noch die Kaolinsorte Kaolin FP verwendet, welche ebenfalls von der Firma Dorfner bezogen wurde. Während die chemische Zusammensetzung der Additive Kaolin A und Kaolin R weiterhin der Tabelle 2.5 zu entnehmen ist, zeigt Tabelle 2.12 die entsprechende Zusammensetzung für die Kaolinsorte Kaolin FP. Dabei zeigt sich auch für Kaolin FP grundsätzlich eine annähernd identische chemische Zusammensetzung wie für die Kaolinsorten Kaolin A und Kaolin R. Da die Voruntersuchungen zur technischen Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung gezeigt haben, dass die Verwendung einer Kaolinsorte mit einer geringeren mittleren Partikelgröße ggf. gewisse Vorteile für die (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln mit sich bringt, zeigt Abbildung 2.13 die Partikelgrößenverteilungen für die innerhalb der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen eingesetzten Additive, d. h. Kaolin A, Kaolin R sowie Kaolin FP. Die entsprechend durchgeführten Siebanalysen folgten dabei analog der in Kapitel 2.2.1.1 beschriebenen Methodik. Es zeigt sich, dass die mittlere Partikelgröße des Kaolins FP noch unterhalb des entsprechenden Wertes der Kaolinsorte Kaolin A liegt und somit den geringsten (mittleren) Additivpartikeldurchmesser aufweist.

Tabelle 2.12: Chemische Zusammensetzung des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin FP gemäß den Herstellerangaben der Firma Dorfner (unb.: bezogen auf unbehandeltes Additiv).

Komponente	Einheit	Kaolin FP
SiO ₂	[Ma%] _{unb.}	50,2
Al ₂ O ₃	[Ma%] _{unb.}	34,4
Fe ₂ O ₃	[Ma%] _{unb.}	0,5
TiO ₂	[Ma%] _{unb.}	0,4
K ₂ O	[Ma%] _{unb.}	2,1
Na ₂ O	[Ma%] _{unb.}	0,2
CaO	[Ma%] _{unb.}	< 0,1
MgO	[Ma%] _{unb.}	< 0,1
P ₂ O ₅	[Ma%] _{unb.}	0,2
H ₂ O	[Ma%] _{unb.}	11,5

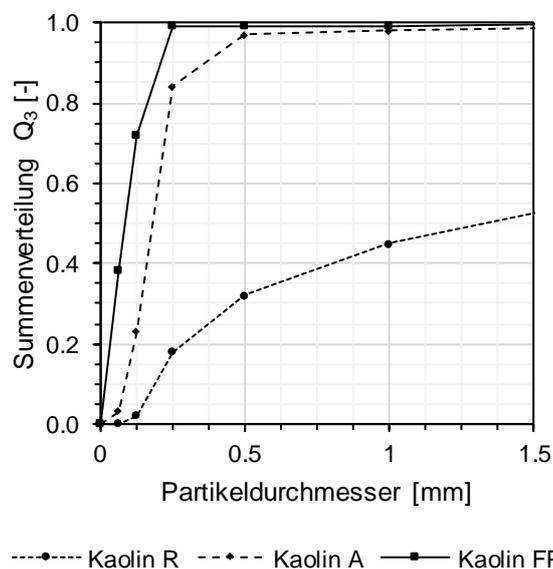


Abbildung 2.13: Partikelgrößenverteilungen der zur Untersuchung des Einflusses der Additiveigenschaften bzw. Partikelgröße eingesetzten Kaolinsorten.

Auch in der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen wurden Kiefernholzhacksnitzel, d. h. Kiefernholzhacksnitzelsortiment KH2, als Brennstoff verwendet. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sowie der brennstofftechnischen Eigenschaften, d. h. Wasser- und Aschegehalt, wurde entsprechend dem in Kapitel 2.2.1.1 beschriebenen methodischen Vorgehen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind für die Kiefernholzhacksnitzel KH2 in Tabelle 2.13 dargestellt.

Um den Einfluss der Kaolinsorte, d. h. hier insbesondere der mittleren Additivpartikelgröße, auf die Emissionen (z. B. (Gesamt- und Fein-)Staub und Kohlenstoffmonoxid) sowie die Feuer- raumasche bei der Verbrennung von Holzhacksnitzeln in einer handelsüblichen Feuerungs- anlage untersuchen zu können, wurden die eingesetzten Kiefernholzhacksnitzel KH2 mit jeweils 0,5 Ma% der drei verwendeten Kaolinsorten, d. h. Kaolin A, Kaolin R bzw. Kaolin FP, additiviert. Neben einer entsprechenden Referenzprobe, d. h. unadditivierte Kiefernholzhack- schnitzel KH2, wurden während der Verbrennungsversuche zudem auch Hacksnitzel ohne Additiv allerdings mit eingeschaltetem Partikelabscheider verbrannt, wodurch ein Vergleich zwischen der (Brennstoff-)Additivierung und herkömmlichen Sekundärmaßnahmen zur

Emissions- bzw. Staubminderung ermöglicht werden sollte. Tabelle 2.14 zeigt die entsprechenden Biomasse-Additiv-Proben für die zweite Versuchsreihe der Prüfstandmessungen.

Tabelle 2.13: Chemische Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften der Kiefernholzhackschnitzel KH2 innerhalb der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; tr.: bezogen auf getrocknete Hackschnitzel; *: bestimmt durch Differenzbildung; n. b.: nicht bestimmbar).

Parameter	Einheit	KH2
Wassergehalt	[Ma%] _{unb.}	6,6
Aschegehalt	[Ma%] _{tr.}	0,3
C	[Ma%] _{tr.}	49,8
H	[Ma%] _{tr.}	6,4
N	[Ma%] _{tr.}	< 0,1
S	[Ma%] _{tr.}	< 0,2
O*	[Ma%] _{tr.}	43,6
K	[mg/kg] _{tr.}	475
Na	[mg/kg] _{tr.}	8
Ca	[mg/kg] _{tr.}	713
Mg	[mg/kg] _{tr.}	171
P	[mg/kg] _{tr.}	n. b.
Mn	[mg/kg] _{tr.}	28
Al	[mg/kg] _{tr.}	10
Fe	[mg/kg] _{tr.}	10
Zn	[mg/kg] _{tr.}	7
Si	[mg/kg] _{tr.}	< 250
Pb	[mg/kg] _{tr.}	< 1

Tabelle 2.14: Biomasse-Additiv-Proben für die zweite Versuchsreihe der Prüfstandmessungen zur Untersuchung des Einflusses der Kaolinsorte auf die Emissionen bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; KH2: zweites Kiefernholzhackschnitzelsortiment).

Hackschnitzelsortiment	Additiv	Additivgehalt
[-]	[-]	[Ma%] _{unb.}
KH2	ohne Additiv	-
	Kaolin R	0,5
	Kaolin A	0,5
	Kaolin FP	0,5
	ohne Additiv & mit Partikelabscheider	-

Gegenüber der ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen (vgl. Kapitel 2.3.1) wurden für die zweite Versuchsreihe die Verbrennungsluftparameter, d. h. die Primär- und insbesondere die Sekundärluftzugabe, angepasst. Neben den mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen wurde, wie bereits zuvor, auch die chemische Zusammensetzung des (Gesamt-)Staubes sowie die ultrafeine Partikelfraktion (PM_{0,1}) der Feinstaubemissionen untersucht. Ergänzend zu diesen Untersuchungen erfolgte zudem eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Feuerraumasche, um den Einfluss der (Brennstoff-)Additivierung weitergehend charakterisieren zu können.

2.3.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Nachstehend erfolgt eine Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen im Hinblick auf die (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen, die Zusammensetzung des (Gesamt-)Staubes, die ultrafeine Partikelfraktion der (Fein-)Staubemissionen sowie die kristalline Phasenanalyse der Feuerraumasche.

(Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid. Abbildung 2.14 zeigt die mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen für die zweite Versuchsreihe der Prüfstandmessungen. Im Falle der unadditivierten Kiefernholz hackschnitzel KH2 betragen die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen $36 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ und die entsprechenden Kohlenstoffmonoxidemissionen $87 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$. Im Vergleich zur ersten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen (vgl. Kapitel 2.3.1.2) wird deutlich, dass die erfolgte Anpassung der Verbrennungsluft (-parameter) zu deutlich reduzierten Niveaus beider Emissionen führt. Für die (Brennstoff-)Additivierung, d. h. die Additivierung der Kiefernholz hackschnitzel KH2 mit 0,5 Ma% Kaolin R, Kaolin A bzw. Kaolin FP, ist in Abbildung 2.14 ersichtlich, dass sich für alle drei Kaolinsorten sowohl eine Reduktion der mittleren (Gesamt-)Staub- als auch der Kohlenstoffmonoxidemissionen gegenüber der unadditivierten Referenzmessung ergibt. Während sich für 0,5 Ma% Kaolin R bzw. 0,5 Ma% Kaolin A mittlere (Gesamt-)Staubemissionen von $27 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ (27 %) bzw. $24 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ (33 %) ergeben, lassen sich die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen für 0,5 Ma% Kaolin FP sogar auf einen Wert von $23 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ (38 %) reduzieren. Ähnlich wie die (Gesamt-)Staubemissionen nehmen auch die mittleren Kohlenstoffmonoxidemissionen mit $38 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ (56 %), $30 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ (65 %) sowie $26 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ (70 %) durch die Verringerung des mittleren Additivpartikeldurchmessers bzw. durch die Verwendung von Kaolin R, Kaolin A bzw. Kaolin FP immer weiter ab.

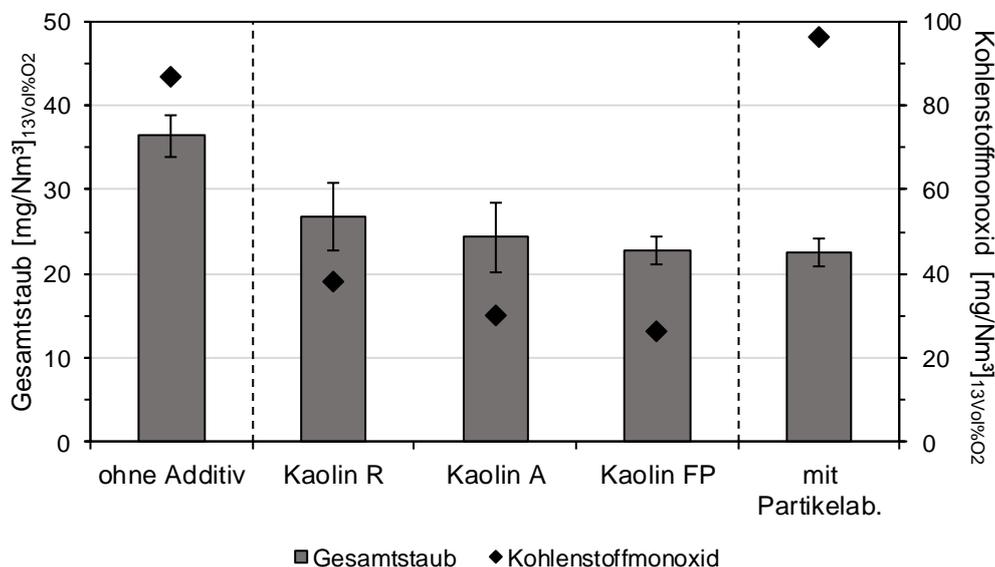


Abbildung 2.14: Einfluss der Kaolinsorte (0,5 Ma%) auf die mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen bei der Verbrennung additiver Holz hackschnitzel.

Hinsichtlich des Vergleichs der (Brennstoff-)Additivierung mit einer herkömmlichen sekundären Emissions- bzw. (Gesamt-)Staubminderungsmaßnahme, d. h. dem Einsatz eines elektrostatischen Partikelabscheiders, zeigt Abbildung 2.14, dass sich annähernd identische Ergebnisse für die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen durch die Additivierung der Kiefernholz hackschnitzel KH2 mit 0,5 Ma% Kaolin FP und durch die Verwendung des Partikelabscheiders ergeben. In beiden Fällen betragen die mittleren Staubemissionen $23 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$, wodurch

sich gegenüber der unadditvierten Referenzprobe der Kiefernholz hackschnitzel KH2 jeweils eine deutliche Reduktion (38 %) einstellt. Während bezüglich der (Gesamt-)Staubemissionen dementsprechend kein Unterschied zwischen der aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung und dem Partikelabscheider identifiziert werden kann, lassen die mittleren Kohlenstoffmonoxidemissionen eine Präferenz für den Einsatz von 0,5 Ma% Kaolin FP erkennen, da die Emissionen hier einen Wert von lediglich 26 mg/Nm³_{13Vol%O₂} annehmen, wohingegen der entsprechende Wert für den elektrostatischen Partikelabscheider 96 mg/Nm³_{13Vol%O₂} beträgt und damit auf dem gleichen Niveau wie im unadditvierten Referenzfall liegt.

Zusammensetzung (Gesamt-)Staub. Die Ergebnisse für die chemische Zusammensetzung der (Gesamt-)Staubemissionen innerhalb der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen sind in Abbildung 2.15 dargestellt. Auch hier zeigt sich, insbesondere für die Kiefernholz hackschnitzel KH2 ohne Additiv, dass die Anpassung der Verbrennungsluft(-parameter) zum anvisierten Effekt, d. h. einer Reduktion der organischen und/oder unverbrannten Anteile bzw. einer Erhöhung der identifizierbaren und damit anorganischen Anteile des (Gesamt-)Staubes, geführt hat. Im unadditvierten Referenzfall lassen sich nun über 80 Ma% der (Gesamt-)Staubemissionen identifizieren, wobei die größten Anteile auch hier auf Kalium, Sulfat sowie Chlorid entfallen und damit das Vorliegen von typischen feinstaubbildenden Kaliumverbindungen wie K₂SO₄ und KCl - analog zur Fachliteratur - plausibel erscheint.

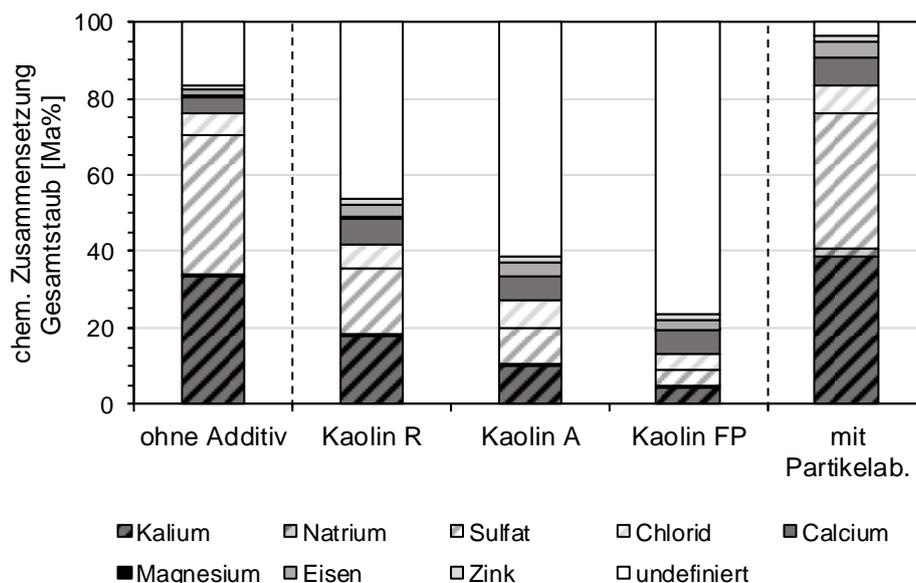


Abbildung 2.15: Einfluss der Kaolinsorte (0,5 Ma%) auf die chemische Zusammensetzung der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen bei der Verbrennung additvierter Holz hackschnitzel.

Unter Zugabe der Kaolinsorten, d. h. 0,5 Ma% Kaolin R, Kaolin A bzw. Kaolin FP, reduziert sich zunehmend der Anteil anorganischer bzw. identifizierbarer Elemente (z. B. Kalium) im Gesamtstaub. Neben verringerten absoluten mittleren (Gesamt-)Staubemissionen (vgl. Abbildung 2.14) führt dies zu einer Erhöhung des (relativen) Anteils unidentifizierter Bestandteile des (Gesamt-)Staubes in Abbildung 2.15. Mit Blick auf den Anteil des Kaliums bzw. die Kaliummenge im (Gesamt-)Staub zeigt sich für die drei Kaolinsorten abermals die Wirkweise des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin, d. h. die hochtemperaturstabile Einbindung des asche- und feinstaubbildenden Alkali elements Kalium in die Feuerraumasche bzw. die damit verbundene reduzierte gasförmige Freisetzung mit anschließender (Gesamt-)Staubpartikelbildung. Für 0,5 Ma% Kaolin R lässt sich die Kaliummenge im (Gesamt-)Staub gegenüber dem unadditvierten Referenzfall bereits um 61 % reduzieren. Für entsprechende Additivgehalte, d. h. 0,5 Ma%, von Kaolin A und Kaolin FP beträgt die Reduktion sogar 80 %

bzw. 92 %, d. h. die gasförmige Kaliumfreisetzung bzw. Kalium-basierte (Gesamt-)Staubbildung kann größtenteils vermieden bzw. unterdrückt werden. Für den Partikelabscheider zeigen die Ergebnisse in Abbildung 2.15 eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie für den unadditvierten Referenzfall. In Anbetracht der auch hier verminderten absoluten mittleren (Gesamt-)Staubemissionen (vgl. Abbildung 2.14) liegt die Vermutung nahe, dass der Partikelabscheider, anders als die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung, nicht selektiv spezielle (Gesamt-)Staubbestandteile (z. B. Kalium) mindert, sondern entsprechend der konstruktiven Wirkweise gezielt (Gesamt-)Staubpartikel konkreter Größenfraktionen abtrennt. Die (relative) chemische Zusammensetzung des verbleibenden (Gesamt-)Staubes scheint von dieser Minderung jedoch nicht bzw. nur sehr geringfügig beeinflusst zu werden.

Ultrafeine (Fein-)Staubpartikel. Abbildung 2.16 zeigt die kumulierten Summenverteilungen für die mittleren Feinstaubemissionen der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen. Im unadditvierten Referenzfall lassen sich etwa 90 % der Feinstaubemissionen der ultrafeinen Partikelfraktion $PM_{0,1}$ zuordnen. Ein analoges Ergebnis ergibt sich auch für die (Brennstoff-)Additivierung der Kiefernholz hackschnitzel KH2 mit 0,5 Ma% Kaolin R, wobei die Summenverteilung hier, genau wie für die anderen beiden Kaolinsorten, d. h. Kaolin A und Kaolin FP, innerhalb der ultrafeinen Partikelfraktion hin zu kleineren Partikeldurchmessern verschoben ist. In Anbetracht der chemischen Zusammensetzung der (Gesamt-)Staubemissionen (vgl. Abbildung 2.15) könnte diese Verschiebung auf organische bzw. unvollständig verbrannte Bestandteile des (Gesamt-)Staubes zurückzuführen sein, da diese unter Zugabe der Kaolinsorten einen Großteil der entsprechenden Emissionen ausmachen können und in der Fachliteratur dafür bekannt sind, sehr kleine (Feinstaub-)Partikel zu bilden. Nichtsdestotrotz führen die Verwendung von 0,5 Ma% Kaolin A bzw. Kaolin FP dazu, dass der Anteil der ultrafeinen Partikel ($PM_{0,1}$) auf 84 % bzw. 79 % reduziert werden kann. Unter Verwendung des elektrostatischen Partikelabscheiders ergibt sich mit 77 % jedoch der geringste Anteil für die $PM_{0,1}$ -Fraktion der mittleren Feinstaubemissionen.

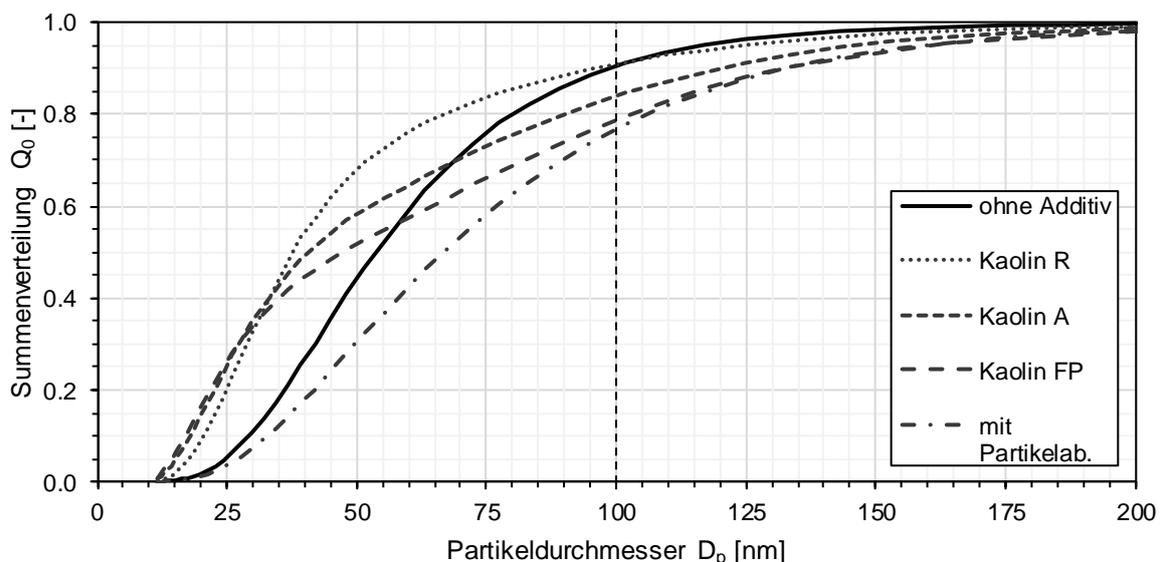


Abbildung 2.16: Einfluss der Kaolinsorte (0,5 Ma%) auf die Summenverteilung der mittleren Feinstaubemissionen bei der Verbrennung additvierter Holz hackschnitzel.

Kristalline Phasenanalyse. In Tabelle 2.15 sind ausgewählte Ergebnisse der kristallinen Phasenanalyse für die Feuerraumaschen der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen dargestellt. Dabei lassen sich sowohl für die unadditiven Referenzmessungen als auch die Messungen mit Partikelabscheider kristalline Kaliumverbindungen (z. B. K_2SO_4 , K_2CO_3) identifizieren, die bei höheren Temperaturen potenziell zu einer gasförmigen Freisetzung von Kalium mit anschließender (anorganischer) (Gesamt-)Staubpartikelbildung führen können. Entsprechende Verbindungen konnten in den Feuerraumaschen unter Zugabe von jeweils 0,5 Ma% Kaolin R, Kaolin A bzw. Kaolin FP zu den Kiefernholzhackschnitzel KH2 nicht nachgewiesen werden, stattdessen konnte für die (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin A und Kaolin FP sogar das Vorhandensein des hochtemperaturstabilen Kalium-Aluminiumsilikats Kalsilit ($KAlSiO_4$) aufgezeigt werden, wodurch ein (indirekter) Nachweis für die angestrebte Reaktion zwischen dem aluminiumsilikat-basierten Additiv Kaolin und dem asche- bzw. feinstaubbildenden Alkalielement Kalium erbracht werden kann. Das Auftreten der kristallinen Phasen bzw. Verbindungen SiO_2 und Al_2O_3 in den Feuerraumaschen der additiven Kiefernholzhackschnitzel KH2, d. h. für 0,5 Ma% Kaolin R, Kaolin A bzw. Kaolin FP, kann zudem als Indiz dafür angesehen werden, dass das aluminiumsilikat-basierte Additiv Kaolin tatsächlich bis in die Verbrennungszone gelangt und dort für die anvisierte Reaktion mit dem asche- und feinstaubbildenden Kalium zur Verfügung steht.

Tabelle 2.15: Ausgewählte kristalline Phasen bzw. Verbindungen in den Feuerraumaschen der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen für die Verbrennung von Kiefernholzhackschnitzeln in einer handelsüblichen Feuerungsanlage (KH2: zweites Kiefernholzhackschnitzelsortiment).

Hackschnitzel-sortiment [-]	Kristalline Phase [-]	Ohne Additiv -	Kaolin R 0,5 Ma%	Kaolin A 0,5 Ma%	Kaolin FP 0,5 Ma%	Partikelabscheider -
KH2	K_2SO_4	x				x
	K_2CO_3	x				x
	$K_2Ca(CO_3)_2$					x
	$KAlSiO_4$			x	x	
	SiO_2		x		x	
	Al_2O_3		x			

Zwischenfazit. Nachfolgend sind die wichtigsten Erkenntnisse aus den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen aufgeführt:

- Auch in einer handelsüblichen Holzhackschnitzelfeuerungsanlage scheint die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung von der Verwendung einer Kaolinsorte mit geringem (mittleren) Partikeldurchmessern hinsichtlich der Emissionen ((Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid) zu profitieren.
- Die (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln kann unter Einsatz des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin zu einer vergleichbaren Reduktion der (Gesamt-)Staubemissionen führen, wie es bei der Nutzung eines elektrostatischen Partikelabscheiders als herkömmliche sekundäre Minderungsmaßnahme der Fall ist.
- Der (primären) brennstoffseitigen Minderungsmaßnahme der aluminiumsilikat-basierten (Brennstoff-)Additivierung und der Sekundärmaßnahme in Form eines elektrostatischen Partikelabscheiders scheinen hinsichtlich der Reduktion der (Gesamt-)Staubemissionen tendenziell unterschiedliche Wirkmechanismen zugrunde zu liegen.

2.3.3. Versuchsreihe 3 - Vergleich Brennstoffadditivierung und Partikelabscheider

Die beiden vorausgegangenen Versuchsreihen der Prüfstandmessungen haben gezeigt, dass die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln mittels Kaolin in einer handelsüblichen Feuerungsanlage sowohl zur Reduktion der (Gesamt-)Staub- als auch der Kohlenstoffmonoxidemissionen führen kann (vgl. Kapitel 2.3.1 und Kapitel 2.3.2). Insbesondere in der zweiten Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Kaolinsorte auf die Emissionen, d. h. (Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid, konnte nachgewiesen werden, dass der Einsatz des Additivs Kaolin FP und die Verwendung eines elektrostatischen Partikelabscheiders bezüglich der (Gesamt-)Staubemissionen zu identischen Minderungseffekten führen können. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen erfolgt in dieser dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen ein zusätzlicher Vergleich der beiden Minderungsmaßnahmen, d. h. zwischen der primären brennstoffseitigen (Brennstoff-)Additivierung und der sekundären Minderungsmaßnahme in Form eines elektrostatischen Partikelabscheiders. Das entsprechend verwendete methodische Vorgehen sowie die resultierenden Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

2.3.3.1. Methodisches Vorgehen

Für die dritte Versuchsreihe der Prüfstandmessungen wird in Anlehnung an die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Kaolinsorte auf die Emissionen (u. a. (Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid) bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln in einer handelsüblichen Feuerungsanlage abermals das aluminiumsilikat-basierte Additiv Kaolin FP eingesetzt (vgl. Kapitel 2.3.3.2). Die chemische Zusammensetzung und die mittlere Partikelgrößenverteilung des Kaolins FP sind in Tabelle 2.12 bzw. Abbildung 2.13 dargestellt. Auch innerhalb der dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen werden Kiefernholz hackschnitzel, d. h. Kiefernholz hackschnitzelsortiment KH3, als Brennstoff eingesetzt. Analog zum bisherigen Vorgehen erfolgte die Analyse der chemischen Zusammensetzung sowie der brennstofftechnischen Eigenschaften, d. h. Wasser- und Aschegehalt, der Kiefernholz hackschnitzel KH3 anhand der in Kapitel 2.2.1.1 dargestellten Methodik. Tabelle 2.16 zeigt die entsprechenden Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung und der brennstofftechnischen Eigenschaften für das Kiefernholz hackschnitzelsortiment KH3.

Um einen zusätzlichen Vergleich zwischen der primären brennstoffseitigen (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin und der sekundären Minderungsmaßnahme in Form eines elektrostatischen Partikelabscheiders hinsichtlich der Emissionen (d. h. (Gesamt- und Fein-)Staub und Kohlenstoffmonoxid) sowie der Feuerraumasche bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln zu ermöglichen, wurden die Kiefernholz hackschnitzel KH3 zum einen mit 1,0 Ma% des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin FP additiviert und zum anderen im unadditivierten Zustand mit eingeschaltetem Partikelabscheider verbrannt. Zusätzlich erfolgte ebenfalls eine Referenzmessung ohne Additiv bzw. Kaolin sowie ohne Partikelabscheider. Die entsprechenden Biomasse-Additiv-Proben für die dritte Versuchsreihe der Prüfstandmessungen sind in Tabelle 2.17 dargestellt.

Auch für die dritte Versuchsreihe der Prüfstandmessungen wurden die angepassten bzw. identischen Verbrennungsluftparameter wie in der zweiten Versuchsreihe genutzt, d. h. vor allem eine veränderte Sekundärluftzugabe gegenüber der ersten Versuchsreihe. Ebenfalls analog zur zweiten Versuchsreihe wurden hier insbesondere der Einfluss der (Brennstoff-)

Additivierung und des Partikelabscheiders auf die mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen, die chemische Zusammensetzung des (Gesamt-)Staubes sowie der Feuerraumasche und schließlich die ultrafeine Partikelfraktion (PM_{0,1}) der Feinstaubemissionen näher analysiert.

Tabelle 2.16: Chemische Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften der Kiefernholz hackschnitzel KH3 innerhalb der dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; tr.: bezogen auf getrocknete Hackschnitzel; *: bestimmt durch Differenzbildung; n. b.: nicht bestimmbar).

Parameter	Einheit	KH3
Wassergehalt	[Ma%] _{unb.}	8,1
Aschegehalt	[Ma%] _{tr.}	0,3
C	[Ma%] _{tr.}	49,0
H	[Ma%] _{tr.}	6,7
N	[Ma%] _{tr.}	< 0,1
S	[Ma%] _{tr.}	< 0,2
O*	[Ma%] _{tr.}	43,4
K	[mg/kg] _{tr.}	290
Na	[mg/kg] _{tr.}	< 5
Ca	[mg/kg] _{tr.}	709
Mg	[mg/kg] _{tr.}	155
P	[mg/kg] _{tr.}	n. b.
Mn	[mg/kg] _{tr.}	29
Al	[mg/kg] _{tr.}	18
Fe	[mg/kg] _{tr.}	12
Zn	[mg/kg] _{tr.}	6
Si	[mg/kg] _{tr.}	n. b.
Pb	[mg/kg] _{tr.}	< 1

Tabelle 2.17: Biomasse-Additiv-Proben für die dritte Versuchsreihe der Prüfstandmessungen zum Vergleich der (Brennstoff-)Additivierung und dem Einsatz eines elektrostatischen Partikelabscheiders auf die Emissionen bei der Verbrennung von Holz hackschnitzeln (unb.: bezogen auf unbehandelte Hackschnitzel; KH3: drittes Kiefernholz hackschnitzelsortiment).

Hackschnitzelsortiment	Additiv	Additivgehalt
[-]	[-]	[Ma%] _{unb.}
	ohne Additiv	-
KH3	Kaolin FP	1,0
	ohne Additiv & mit Partikelabscheider	-

2.3.3.2. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen, die Zusammensetzung des (Gesamt-)Staubes, die ultrafeinen Partikelemissionen des Feinstaubes sowie die kristallinen Phasen der Feuerraumaschen als Ergebnisse der dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen dargestellt und diskutiert.

(Gesamt-)Staub und Kohlenstoffmonoxid. Die mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen für die dritte Versuchsreihe der Prüfstandmessungen sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Für den unadditvierten Referenzfall der Kiefernholz hackschnitzel KH3 betra-

gen die absoluten mittleren (Gesamt-)Staubemissionen $38 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ bzw. die Kohlenstoffmonoxidemissionen $75 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ und weisen somit eine sehr gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Emissionen für die unadditivierten Kiefernholz hackschnitzel KH2 der zweiten Versuchsreihe, d. h. (Gesamt-)Staub $36 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ und Kohlenstoffmonoxid $87 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$, auf. Folglich kann von einer hohen Robustheit bzw. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse innerhalb der Prüfstandmessungen ausgegangen werden. Auch die Verwendung des elektrostatischen Partikelabscheiders führt in der dritten Versuchsreihe zu vergleichbaren Ergebnissen wie bei den Messungen in der zweiten Versuchsreihe. Während sich auch hier bezüglich der Kohlenstoffmonoxidemissionen keine Änderungen durch den Partikelabscheider gegenüber den unadditivierten Referenzmessungen ergeben, erfolgt analog zur Reduktion (38 %) der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen auf $23 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ innerhalb der zweiten Versuchsreihe auch im Rahmen der dritten Versuchsreihe eine deutliche Verringerung (33 %) dieser Emissionen auf $26 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$. Dementsprechend konnte auch für den elektrostatischen Partikelabscheider eine gewisse (indirekte) Verifizierung bzw. Reproduktion der Ergebnisse durch die zweite und dritte Versuchsreihe erbracht werden. Mit Blick auf die Additivierung der Kiefernholz hackschnitzel KH3 mittels 1,0 Ma% Kaolin FP können die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe sogar noch übertroffen werden (vgl. Abbildung 2.14). Die mittleren (Gesamt-)Staub- bzw. Kohlenstoffmonoxidemissionen betragen für die mit 1,0 Ma% additivierten Kiefernholz hackschnitzel KH3 in Abbildung 2.17 lediglich noch $17 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$ bzw. $10 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$; d. h. es stellen sich durch Kaolin FP Reduktionen der jeweiligen Emissionen von 55 % bzw. 87 % gegenüber dem unadditivierten Referenzfall ein. Somit führt die Erhöhung des Additivgehalt von Kaolin FP von 0,5 Ma% während der zweiten Versuchsreihe auf 1,0 Ma% innerhalb der dritten Versuchsreihe zu einer Bevorzugung der (Brennstoff-) Additivierung gegenüber dem elektrostatischen Partikelabscheider, da sowohl die mittleren (Gesamt-)Staub- als auch Kohlenstoffmonoxidemissionen für die Zugabe von Kaolin FP geringer ausfallen als im unadditivierten Referenzfall.

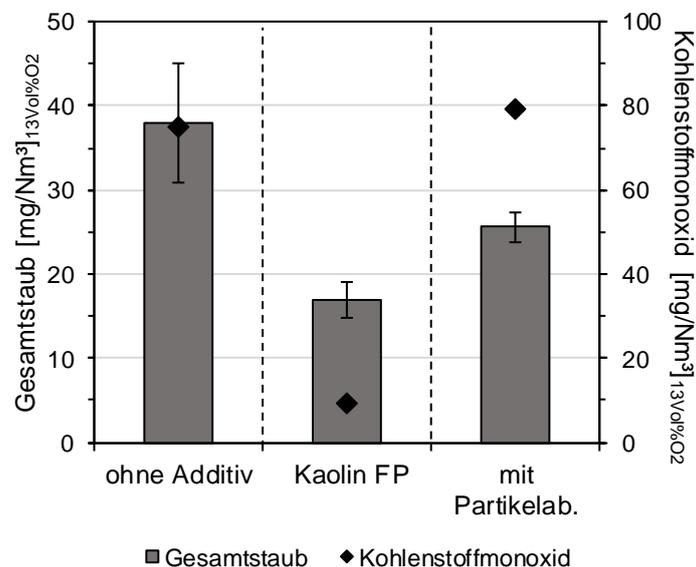


Abbildung 2.17: Vergleich der Brennstoffadditivierung (1,0 Ma% Kaolin FP) und eines elektrostatischen Partikelabscheiders hinsichtlich der mittleren (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen bei der Verbrennung von Holz hackschnitzeln.

Zusammensetzung (Gesamt-)Staub. Abbildung 2.18 zeigt die chemische Zusammensetzung der (Gesamt-)Staubemissionen für die dritte Versuchsreihe der Prüfstandmessungen.

Ähnlich wie in der zweiten Versuchsreihe (vgl. Abbildung 2.15) lässt sich auch für die Kiefernholz hackschnitzel KH3 ohne Additiv sowie die Messungen mit Partikelabscheider nahezu der komplette (Gesamt-)Staub innerhalb der dritten Versuchsreihe identifizieren, d. h. auf anorganische Komponenten zurückführen. Entsprechend zeigt sich auch hier, dass die erfolgte Anpassung der Verbrennungsluftparameter zu einer deutlichen Reduktion des organischen Anteils im (Gesamt-)Staub geführt hat. Der identifizierte (Gesamt-)Staub besteht sowohl im unadditivierten Referenzfall als auch für die Untersuchungen mit elektrostatischem Partikelabscheider primär aus Kalium und Sulfat, wodurch vom Vorliegen der feinstaubbildenden Kaliumverbindung K_2SO_4 ausgegangen werden kann. Dabei zeigt der direkte Vergleich zwischen den unadditivierten Kiefernholz hackschnitzel KH3 und den Messungen mit Partikelabscheider jedoch, dass der elektrostatische Partikelabscheider bereits zu einer Reduktion der (absoluten) Kaliummenge im (Gesamt-)Staub von 39 % gegenüber der Referenzmessung ohne Additiv führt. Die entsprechende Reduktion, d. h. die Abnahme der (absoluten) Kaliummenge im Vergleich zur unadditivierten Referenzprobe, beträgt für die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung mittels 1,0 Ma% Kaolin FP sogar 94 %, sodass von einer annähernd vollständigen Einbindung des Kaliums in der Feuerraumasche bzw. näherungsweise kompletten Unterdrückung der gasförmigen Freisetzung des Kaliums mit anschließender (Gesamt-)Staubpartikelbildung ausgegangen werden kann. Somit bestätigt sich die bereits innerhalb der zweiten Versuchsreihe abgeleitete Vermutung, dass die Verwendung eines elektrostatischen Partikelabscheiders tendenziell zu einer größenselektiven Abscheidung von (Gesamt-)Staubpartikeln führt, wodurch die chemische Zusammensetzung des (Gesamt-)Staubs weitestgehend unverändert bleibt, während die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung insbesondere den Kalium-bedingten bzw. anorganischen (Gesamt-)Staub reduziert.

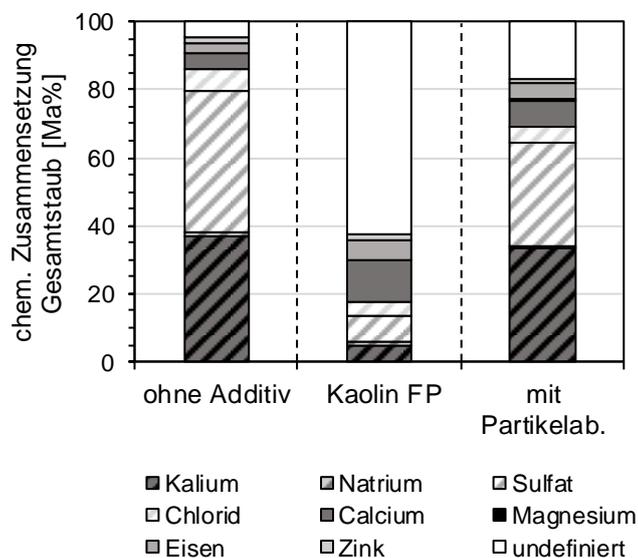


Abbildung 2.18: Vergleich der Brennstoffadditivierung (1,0 Ma% Kaolin FP) und eines elektrostatischen Partikelabscheiders hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der mittleren (Gesamt-)Staubemissionen bei der Verbrennung von Holz hackschnitzeln.

Ultrafeine (Fein-)Staubpartikel. Die kumulierten Summenverteilungen für die mittleren Feinstaubemissionen bis zu einem Partikeldurchmesser von 200 nm der dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen sind in Abbildung 2.19 dargestellt. Dabei entfallen für die unadditivierten Kiefernholz hackschnitzel KH3 etwa 87 % der Feinstaubemissionen auf die ultrafeine Partikelfraktion $PM_{0,1}$, wodurch eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe erreicht wird, da der entsprechende Anteil für die Referenzprobe ohne Additiv dort bei ca. 90 % lag (vgl. Abbildung 2.16). Für den Partikelabscheider lässt sich in Abbildung

2.19 keine Reduktion der $PM_{0,1}$ -Fraktion nachweisen, da der Anteil der Feinstaubemissionen an dieser Fraktion etwa 86 % beträgt. Mit Blick auf die Ergebnisse der zweiten Messreihe (vgl. Abbildung 2.16) sowie die generelle Wirkweise eines elektrostatischen Partikelabscheiders ist jedoch anzunehmen, dass ein entsprechender Effekt messtechnisch nachweisbar sein sollte, weshalb an dieser Stelle eine Verifizierung der Messdaten für den Partikelabscheider ange-raten scheint. Nichtsdestotrotz zeigen die Ergebnisse der kumulativen Summenverteilung der Feinstaubemissionen für die (Brennstoff-)Additivierung der Kiefernholzhackschnitzel KH3 mit 1,0 Ma% Kaolin FP, dass sich die $PM_{0,1}$ -Fraktion durch den Einsatz des aluminiumsilikat-basierten Additivs auf einen Anteil von 67 % reduzieren lässt, wodurch ggf. wiederum eine reduzierte toxikologische Relevanz der Feinstaubemissionen erreicht werden kann.

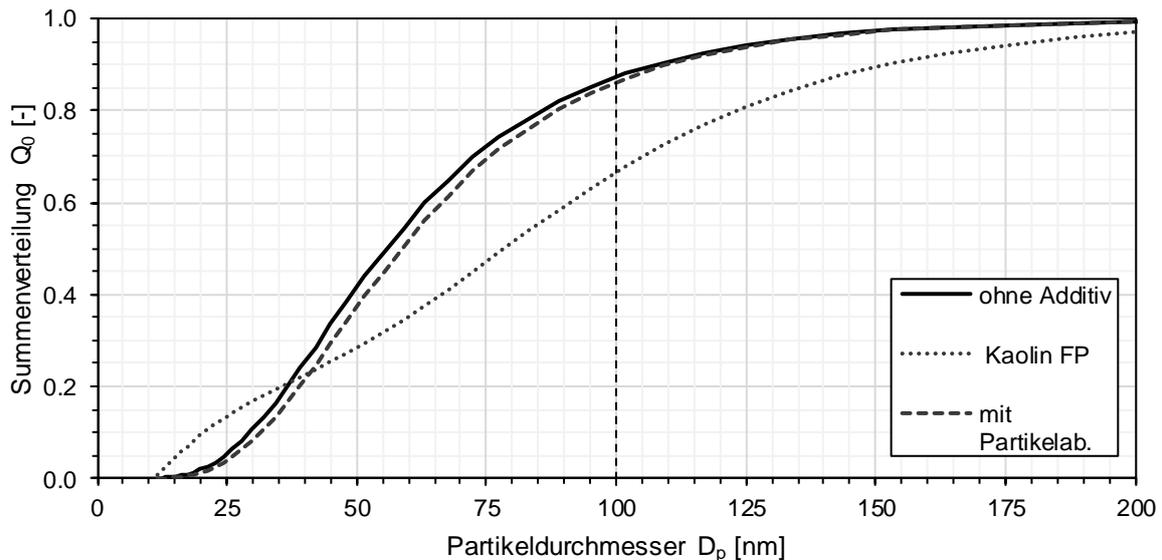


Abbildung 2.19: Vergleich der Brennstoffadditivierung (1,0 Ma% Kaolin FP) und eines elektrostatischen Partikelabscheiders hinsichtlich der Summenverteilung der mittleren Feinstaubemissionen bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln.

Kristalline Phasenanalyse. Tabelle 2.18 zeigt ausgewählte Ergebnisse der kristallinen Phasenanalyse für die Feuerraumaschen der dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen. Sowohl für die unadditvierten Kiefernholzhackschnitzel KH3 als auch die Untersuchungen mit Partikelabscheider lassen sich Kaliumverbindungen, d. h. K_2SO_4 und $K_2Ca(CO_3)_2$, in den Feuerraumaschen finden, die unter Einwirkung höherer Temperaturen zu einer gasförmigen Freisetzung von Kalium mit anschließender (anorganischer) (Gesamt-)Staubpartikelbildung führen können. Im Vergleich dazu weist die Feuerraumache für die (Brennstoff-)Additivierung mit 1,0 Ma% Kaolin FP hochtemperaturstabile Kaliumverbindungen, d. h. $KAlSiO_4$ und $KAlSi_3O_8$, auf, die aus der Reaktion zwischen asche- und feinstaubbildendem Kalium aus dem Brennstoff sowie dem beigefügten aluminiumsilikat-basierten Additiv resultieren, wodurch eine (gasförmige) Freisetzung des Alkalielements reduziert bzw. unterdrückt werden kann. Jedoch spricht der qualitative Nachweis des Vorhandenseins der kristallinen Phase SiO_2 und insbesondere der Verbindung $Al_6Si_2O_{13}$ in der Feuerraumache der additvierten Kiefernholzhackschnitzel KH3 dafür, dass noch unreaktiertes Additiv bzw. Kaolin FP in der Asche vorliegt, was wiederum darauf zurückzuführen sein könnte, dass der Additivgehalt mit 1,0 Ma% für die eingesetzten Kiefernholzhackschnitzel KH3 etwas zu hoch gewählt ist (vgl. Kapitel 2.2.1).

Tabelle 2.18: Ausgewählte kristalline Phasen bzw. Verbindungen in den Feuerraumaschen der dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen für die Verbrennung von Kiefernholzhackschnitzeln in einer handelsüblichen Feuerungsanlage (KH3: drittes Kiefernholzhackschnitzelsortiment).

Hackschnitzelsortiment	Kristalline Phase	Ohne Additiv	Kaolin FP	Partikelabscheider
[-]	[-]	-	1,0 Ma%	-
KH3	K ₂ SO ₄	x		x
	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	x		x
	KAlSiO ₄		x	
	KAlSi ₃ O ₈		x	
	SiO ₂		x	
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃		x	

Zwischenfazit. Im Folgenden sind die zentralen Erkenntnisse der dritten Versuchsreihe der Prüfstandmessungen dargestellt:

- In Abhängigkeit der gewählten Rahmenbedingungen (z. B. Additivgehalt und/oder Additivpartikelgröße) kann die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln zu einer besseren Reduktion der (Gesamt-)Staubemissionen führen als die Verwendung eines elektrostatischen Partikelabscheiders in Form einer herkömmlichen sekundären Minderungsmaßnahme.

2.4. Bewertung und Analyse der Ergebnisse

Nachfolgend werden die gesammelten Ergebnisse und Erkenntnisse des vorliegenden Forschungsvorhabens (Az.:32975/02) unter technischen, ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten abschließend bewertet bzw. analysiert. Besondere Beachtung finden hierbei die Additiv- bzw. Kaolineinbringung in die (handelsübliche) Hackschnitzelfeuerungsanlage sowie die erreichbaren Emissionsminderungen durch die (Brennstoff-)Additivierung im Zuge der Prüfstandmessungen. Zur Einordnung der Emissionsminderungen werden dabei vergleichend auch die erzielbaren Effekte durch die Verwendung eines elektrostatischen Partikelabscheiders herangezogen, um so die (primäre) brennstoffseitige Emissionsminderungsmaßnahme der (Brennstoff-)Additivierung im Vergleich zu herkömmlichen Sekundärmaßnahmen einordnen zu können.

2.4.1. Methodisches Vorgehen

Als erstes werden die zentralen Ergebnisse bzw. Erkenntnisse der verschiedenen Arbeitsschritte des Vorhabens, d. h. (1) Technische Planung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (vgl. Kapitel 2.1), (2) Technische Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung (vgl. Kapitel 2.2) sowie (3) Prüfstandmessungen und Analyse der Verbrennungsprodukte (vgl. Kapitel 2.3), zusammengetragen. Im Anschluss daran erfolgt für jedes dieser Resultate eine Bewertung auf Grundlage einer technischen, ökologischen bzw. ökonomischen Betrachtungsweise. Während die technische Analyse insbesondere auf Aspekte wie die konstruktive Umsetzbarkeit, die materialtechnischen Anforderungen oder prozessbedingte Einflussfaktoren abzielt, spielen für die ökologische Bewertung u. a. die Vorgaben durch die 1. BImSchV sowie Überlegungen hinsichtlich eines ressourcenschonenden Additiveinsatzes eine herausragende Rolle. Die ökonomische Betrachtung der Vorhabensergebnisse analysiert abschließend im Speziellen die zugehörigen Kosten, sodass insgesamt eine umfangreiche Bewertung der (Brennstoff-)

Additivierung von Holzhackschnitzeln zur Reduktion der Emissionen aus Holzfeuerungen erreicht werden kann.

2.4.2. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die zentralen Ergebnisse bzw. Erkenntnisse der vorausgegangenen Arbeitsschritte zusammengetragen und aus technischer, ökologischer sowie ökonomischer Sicht eingeordnet.

Technische Planung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung. Als Vorzugsvariante für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung wurde die Zuführung des Kaolins mit dem Brennstoffmassenstrom, d. h. mit den Holzhackschnitzeln, identifiziert (vgl. Tabelle 2.2). Aus technischer Sicht bietet dieses Konzept den Vorteil, dass es keiner konstruktiven Anpassung ggf. sensibler Feuerungsanlagentechnik (z. B. Verbrennungsluftführung) oder zusätzlichen Regelung für eine stabile Betriebsführung bzw. Verbrennung bedarf. Die (Brennstoff-)Additivierung kann bereits im Brennstoffbunker, auf dem Weg des Brennstoffs in die Feuerungsanlage oder sogar seitens des Brennstofflieferanten, d. h. emissionsoptimierte Brennstoffe, erfolgen. Dabei konnten anfängliche Bedenken, nach denen es ggf. zu einer Entmischung von Holzhackschnitzeln und Additiv bzw. Kaolin durch mechanische Beanspruchung kommen kann, weitestgehend ausgeräumt werden (vgl. Kapitel 2.2.1). Aus technischer Sicht liegen somit keinerlei Hemmnisse vor, die grundsätzlich gegen eine Zuführung des Kaolins mit dem Brennstoffmassenstrom sprechen würden. Eine ökologische Bewertung der technischen Planung für die Kaolineinbringung scheint an dieser Stelle wenig sinnvoll, da es sich primär um eine Konzeptentwicklung handelt. Unter ökonomischen Gesichtspunkten kann die Zuführung des Kaolins mit dem Brennstoffmassenstrom wiederum als kostengünstig angesehen werden, da etwa für die (Brennstoff-)Additivierung im Brennstoffbunker nur sehr geringfügige bzw. bei einer Bereitstellung emissionsoptimierter Brennstoffe durch den Brennstofflieferanten, d. h. (Brennstoff-)Additivierung im Zuge der prozesstechnischen Herstellung bzw. Aufbereitung der Holzhackschnitzel, gar keine konstruktiven Anpassungen der Feuerungsanlage notwendig wären, wodurch wiederum geringe bis gar keine Kosten anfallen würden.

Technische Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung. Für die technische Umsetzung der Vorzugsvariante der Additiv- bzw. Kaolineinbringung mit dem Brennstoffmassenstrom wurden entsprechende Voruntersuchungen durchgeführt (vgl. Kapitel 2.2.1), bevor eine geeignete Feuerungsanlage für die nachfolgenden Prüfstandmessungen ausgewählt wurde (vgl. Kapitel 2.2.2).

Durch die Voruntersuchungen zur Additivierbarkeit von Holzhackschnitzeln konnte gezeigt werden, dass die (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln technisch ohne weiteres möglich ist. Die entsprechenden Ergebnisse (vgl. Abbildung 2.4) legen aus technischer Sicht nahe, dass die (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln mit Kaolin von einer gewissen Dauer der Durchmischung bzw. der mechanischen Beanspruchung sogar profitiert, d. h. es ist unter den untersuchten Bedingungen nicht davon auszugehen, dass eine zeitnahe Entmischung von Holzhackschnitzeln und Additiv nach erfolgter (Brennstoff-)Additivierung zu erwarten ist. Hinsichtlich der ökologischen Bewertung sprechen nicht nur ressourcenschonende Überlegungen für einen möglichst effizienten bzw. geringen Einsatz des aluminiumsilikatbasierten Additivs Kaolin, sondern ebenfalls auch die Ergebnisse der durchgeführten Voruntersuchungen (vgl. Abbildung 2.7 und Abbildung 2.8), da sich die Wirkweise des Kaolins, d. h. die hochtemperaturstabile Einbindung des asche- und feinstaubbildenden Alkalielements

Kalium in die resultierenden Aschen, für tendenziell zu hohe Additivgehalte wiederum in unerwünschter Weise entwickelt, d. h. die (gasförmige) Freisetzung von Kalium mit potenziell anschließender (Gesamt-)Staubpartikelbildung scheint wieder zuzunehmen. In Abhängigkeit der jeweils eingesetzten Biomasse bzw. Holzhackschnitzel scheinen bereits Additivgehalte von 1 Ma% bzw. 2 Ma% das Potenzial zu besitzen, eine deutliche hochtemperaturstabile Einbindung des Kaliums in die Asche realisieren zu können, wodurch der (spezifische) Bedarf an Kaolin in der Praxis verhältnismäßig gering ausfallen dürfte. Entsprechend ergibt sich auch ein ökonomischer Vorteil, da die (zusätzlich) entstehenden Aufwendungen für die (Brennstoff-)Additivierung bei durchschnittlichen Kosten für das aluminiumsilikat-basierte Additiv Kaolin von maximal 200 €/t (Firma Dorfner) durch niedrige Additivgehalte ebenfalls geringer ausfallen. Für progressive Brennstoffkosten der Holzhackschnitzel von ungefähr 100 €/t würde die (Brennstoff-)Additivierung mit 2 Ma% Kaolin beispielsweise zu maximalen Mehrkosten von 4 €/t bzw. zu einer Preissteigerung um lediglich 4 % führen, welche ohnehin im Rahmen der regulären bzw. saisonalen Preisschwankungen liegt [53].

Bei der Auswahl der Hackschnitzelfeuerungsanlage sollte die technische Bewertung insbesondere den durch die Voruntersuchungen nachgewiesenen höheren Aschegehalt infolge der (Brennstoff-)Additivierung (vgl. Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6) berücksichtigen. Während es durch die (Brennstoff-)Additivierung in Abhängigkeit des gewählten Additivgehalts z. T. zu einer deutlichen Steigerung der anfallenden Aschemenge kommen kann, scheint dies jedoch kein merkliches technisches Hemmnis zu sein, sofern die entsprechende Feuerungsanlage über einen verlässlichen Ascheaustragsmechanismus verfügt, was etwa für alle Feuerungsanlagen der auch innerhalb des vorliegenden Vorhabens verwendeten Kesselbaureihe RHK-AK (Firma Heizomat) der Fall ist. Da eine ökologische Analyse hinsichtlich der Auswahl einer Hackschnitzelfeuerungsanlage ähnlich wie bei der technischen Planung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung wenig zielführend erscheint, kann aus ökonomischer Sicht abschließend geschlussfolgert werden, dass sich kaum nennenswerte Kosten durch die technische Umsetzung der Additiv- bzw. Kaolineinbringung an einer handelsüblichen Holzhackschnitzelfeuerungsanlage ergeben, da die (Brennstoff-)Additivierung im vorliegenden Fall an prozesstechnisch vorgelagerter Stelle, d. h. im Brennstoffbunker oder idealerweise bereits beim Brennstofflieferanten, erfolgt.

Prüfstandmessungen und Analyse der Verbrennungsprodukte. Während der Prüfstandmessungen wurden insgesamt drei aufeinander aufbauende Versuchsreihen mit unterschiedlichen Untersuchungsschwerpunkten hinsichtlich der Emissionen bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln, d. h. (1) Einfluss der Kaolinmenge (vgl. Kapitel 2.3.1), (2) Einfluss der Kaolinsorte (vgl. Kapitel 2.3.2) sowie (3) Vergleich zwischen (Brennstoff-)Additivierung und elektrostatischem Partikelabscheider (vgl. Kapitel 2.3.3), durchgeführt. Dabei konnte durch alle drei Versuchsreihen der experimentelle Nachweis für die technische Mach- bzw. Realisierbarkeit der aluminiumsilikat-basierten (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln in einer handelsüblichen Feuerungsanlage erbracht werden. Eine entsprechende Patentanmeldung durch den Kooperationspartner Heizomat liegt dem Patentamt derzeit bereits vor. Für alle drei Versuchsreihen konnte nachgewiesen werden, dass die (geeignete) Zugabe von Kaolin, d. h. beispielsweise Kaolinmenge (z. B. Additivgehalt) oder Kaolinsorte (z. B. mittlere Additivpartikelgröße), sowohl zu einer Reduktion der (Gesamt-)Staub- als auch der Kohlenstoffmonoxidemissionen gegenüber der Verbrennung identischer Holzhackschnitzel ohne Additiv führen kann (vgl. Abbildung 2.10, Abbildung 2.14 und Abbildung 2.17). Zudem konnte durch die Prüfstandmessungen gezeigt werden, dass sich

durch die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin identische bzw. sogar bessere Minderungseffekte hinsichtlich der (Gesamt-)Staubemissionen erreichen lassen, als durch den Einsatz eines elektrostatischen Partikelabscheiders als gängige sekundäre Minderungsmaßnahme (vgl. Abbildung 2.14 und Abbildung 2.17). Unter technischen Gesichtspunkten kann der (primären) brennstoffseitigen Minderungsmaßnahme der (Brennstoff-)Additivierung daher ggf. der Vorzug gegenüber der Sekundärmaßnahme des Partikelabscheiders zur (Gesamt-)Staubminderung zugesprochen werden, wobei die vorliegenden Ergebnisse für die chemische Zusammensetzung des (Gesamt-)Staubes dafürsprechen, dass den beiden Minderungsmaßnahmen unterschiedliche Wirkmechanismen zugrunde liegen (vgl. Abbildung 2.15 und Abbildung 2.18), wodurch eine synergetische Betrachtung beider Maßnahmen für eventuelle zukünftige Untersuchungen sehr vielversprechend erscheint. Auch von einem ökologischen Standpunkt aus sind die Ergebnisse der Prüfstandmessungen als sehr positiv zu bewerten. So lässt sich für die (Brennstoff-)Additivierung mit 1 Ma% Kaolin ein minimaler mittlerer Emissionswert von lediglich $10 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$, d. h. eine Reduktion von 87 % gegenüber dem unadditivierten Referenzwert, für die Kohlenstoffmonoxidemissionen feststellen (vgl. Abbildung 2.17). Dabei ist ein niedriger absoluter Wert für die Kohlenstoffmonoxidemissionen nicht nur deshalb zu befürworten, weil es sich bei diesen Emissionen um einen limitierten Luftschadstoff handelt, sondern weil ein niedriges Emissionsniveau von Kohlenstoffmonoxid gleichzeitig auch auf einen vollständigeren bzw. effizienteren Ausbrand des eingesetzten Brennstoffes hindeutet, was mit Blick auf den ressourcenschonenden Einsatz von Biomasse als Brennstoff als sehr wünschenswert angesehen werden kann. Zudem konnten die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen in allen drei Versuchsreihen durch die Zugabe von Kaolin zu den Holzhackschnitzeln gegenüber dem unadditivierten Referenzfall gesenkt werden. Die mittleren (Gesamt-)Staubemissionen betragen für die letzte Versuchsreihe, d. h. die (Brennstoff-)Additivierung mit 1 Ma% Kaolin FP, $17 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\%O_2}$, d. h. die (Gesamt-)Staubemissionen konnten im Vergleich zur Verbrennung identischer Holzhackschnitzel ohne Additiv um 55 % reduziert werden (vgl. Abbildung 2.17). Abschließend konnte zudem nachgewiesen werden, dass sich sowohl durch die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin als auch durch den elektrostatischen Partikelabscheider positive Effekte auf die bei der Verbrennung der Holzhackschnitzel entstehenden Feinstaub- bzw. insbesondere die ultrafeinen Partikelemissionen ($PM_{0,1}$) ergeben. Dabei konnte durch beide Minderungsmaßnahmen eine Reduktion der $PM_{0,1}$ -Fraktion der Feinstaubemissionen gegenüber dem unadditivierten Referenzfall erzielt werden (vgl. Abbildung 2.12, Abbildung 2.16 und Abbildung 2.19), woraus sich ggf. wiederum eine verminderte toxikologische Relevanz für diese Emissionen ableiten lässt. Abschließend scheint die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung auch aus ökonomischer Sicht ein gewisses Potenzial im direkten Vergleich mit der sekundären Minderungsmaßnahme in Form eines Partikelabscheiders zu besitzen. Unter der Annahme eines Additivgehalts von 1 Ma% Kaolin, der beispielsweise in der dritten Versuchsreihe sowohl hinsichtlich der (Gesamt-)Staub- als auch der Kohlenstoffmonoxidemissionen zu deutlichen Minderungen geführt hat (vgl. Abbildung 2.17), sowie mittleren Additiv- und Brennstoffkosten von 200 €/t bzw. 100 €/t können die Zusatzkosten für eine entsprechende (Brennstoff-)Additivierung, d. h. 2 €/t, den Investitionskosten für einen elektrostatischen Partikelabscheider gegenübergestellt werden. Werden dabei annähernd identische Betriebskosten für die (Brennstoff-)Additivierung und den Partikelabscheider unterstellt, könnten für mittlere Investitionskosten von 2 000 € für den elektrostatischen Partikelabscheider alternativ 1 000 t Holzhackschnitzel additiviert werden. Bei einem mittleren Brennstoffbedarf unter Vollastbedingungen von etwa 12 kg/h für die verwendete Holzhackschnitzelfeuerungsanlage (vgl. Kapitel 2.2.2.2 bzw. Tabelle 2.9) könnte die Anlage entsprechend über 83 000 Volllaststunden

mit additivierten Holzhackschnitzeln betrieben werden, bevor die Investitionskosten für den Partikelabscheider durch die zusätzlichen (Brennstoff-)Kosten für das Kaolin erreicht bzw. überschritten würden. Dieser überschlägige Vergleich verdeutlicht, wie gering der ökonomische Aufwand für die (Brennstoff-)Additivierung im Vergleich zum elektrostatischen Partikelabscheider als Sekundärmaßnahme zur (Gesamt-)Staubminderung grundsätzlich ausfallen kann.

Zwischenfazit. Abschließend kann für die Bewertung und Analyse der Ergebnisse des Vorhabens (Az.:32975/02) festgehalten werden, dass die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln mittels Kaolin an einer handelsüblichen Feuerungsanlage technisch ohne Weiteres umsetzbar ist, sich aus dieser Umsetzung verschiedene ökologische Vorteile hinsichtlich der Emissionen aus der Verbrennung von Holzhackschnitzeln ergeben (z. B. Minderung der (Gesamt-)Staub-, Kohlenstoffmonoxid- sowie $PM_{0,1}$ -Emissionen) und die resultierenden Kosten aufgrund des verhältnismäßig geringen Additivbedarfs einen vertretbaren ökonomischen Aufwand im Vergleich zur sekundären Minderungsmaßnahme in Form eines elektrostatischen Partikelabscheiders darstellen können.

3. Fazit und Ausblick

Durch das Vorhaben (Az.:32975/02) konnte erfolgreich gezeigt werden, dass sich die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung mittels Kaolin auch auf den Brennstoff Holzhackschnitzel übertragen lässt. Als vielversprechendstes technisches Lösungskonzept für die Additiv- bzw. Kaolineinbringung wurde dabei die Zuführung mit dem Brennstoffmassenstrom identifiziert. Hierbei kann das Kaolin den Holzhackschnitzeln grundsätzlich entweder direkt im Brennstoffbunker oder auf dem Weg in die Feuerungsanlage, d. h. während des Transports durch die Förder- und/oder Stokerschnecke, zugeführt werden. Zudem sollte zukünftig auch die Option einer Bereitstellung von additivierten, emissionsoptimierten Brennstoffen bzw. Holzhackschnitzeln unmittelbar durch die Brennstofflieferanten weiterverfolgt werden, da somit, eine entsprechende Berücksichtigung derartiger Brennstoffe in den zugehörigen (Brennstoff-)Normen vorausgesetzt, keinerlei konstruktive Anpassungen an der Feuerungsanlagentechnik notwendig wären, wodurch die Störanfälligkeit auf ein Minimum begrenzt werden könnte und zudem kein zusätzlicher Aufwand, etwa in Form der Beschaffung und Vorhaltung des benötigten Additivs, beim Feuerungsanlagenbetreiber entstehen würde. Ergebnisse zu entsprechenden Untersuchungen innerhalb des vorliegenden Forschungsvorhabens weisen dabei darauf hin, dass es auch durch den Einfluss mechanischer Einwirkungen über einen längeren Zeitraum nicht zu einer relevanten Entmischung von Additiv bzw. Kaolin und Holzhackschnitzeln kommt, d. h. das Kaolin weist ein beständiges Anhaftverhalten an der Oberfläche der Holzhackschnitzel auf. Der aus der (Brennstoff-)Additivierung der Holzhackschnitzel resultierende erhöhte Aschegehalt stellte im vorliegenden Vorhaben anlagentechnisch kein Hemmnis dar, da die eingesetzte Feuerungsanlage aufgrund der zur Nutzung freigegebenen Brennstoffe, d. h. Holzhackschnitzel, Pellets und/oder naturbelassene Einwegpaletten, über einen aktiven Austrag per Aschekette verfügt. Entsprechende Austragsvorrichtungen lassen sich i. d. R. auch bei vergleichbaren Feuerungsanlagen bzw. Kesselbauweisen anderer Hersteller finden. Die durchgeführten Prüfstandmessungen an der verwendeten, handelsüblichen Feuerungsanlage konnten schließlich zeigen, dass die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln mittels Kaolin unter realen, praxiskonformen Bedingungen zu einer deutlichen Reduktion sowohl der (Gesamt-)Staub- als auch der Kohlenstoffmonoxidemissionen gegenüber dem unadditivierten Referenzfall führt. Durch die Verwendung einer geeigneten Menge (z. B. 1 Ma% Additivgehalt) sowie Sorte (z. B. Kaolin FP) des aluminiumsilikat-basierten Additivs Kaolin konnten mittlere (Gesamt-)Staub- und Kohlenstoffmonoxidemissionen von lediglich $17 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ bzw. $10 \text{ mg/Nm}^3_{13\text{Vol}\% \text{O}_2}$ erreicht werden, d. h. gegenüber der Verbrennung der Holzhackschnitzel ohne Additiv wurden die (Gesamt-)Staubemissionen um 55 % reduziert, während die Reduktion für die Kohlenstoffmonoxidemissionen sogar 87 % betrug. Im Vergleich zur untersuchten (Brennstoff-)Additivierung zeigte die Verwendung eines elektrostatischen Partikelabscheiders im Zuge der Prüfstandmessungen zwar ebenfalls eine deutliche Reduktion der (Gesamt-)Staubemissionen während der Verbrennung der Holzhackschnitzel, jedoch kam es durch den Partikelabscheider zu keiner Abnahme der Kohlenstoffmonoxidemissionen, wie es durch die Zugabe des Kaolins der Fall war. Dennoch lassen die Ergebnisse der Prüfstandmessungen vermuten, dass den zwei (Gesamt-)Staubminderungsmaßnahmen, d. h. (Brennstoff-)Additivierung und elektrostatischem Partikelabscheider, tendenziell unterschiedliche Wirkmechanismen zugrunde liegen, sodass sich für zukünftige Untersuchungen eine kombinierte Betrachtung bzw. Verwendung beider Maßnahmen als vielversprechend herausstellen könnte. Zudem konnte gezeigt werden, dass sowohl die aluminiumsilikat-basierte (Brennstoff-)Additivierung als auch die Nutzung eines elektrostatischen Partikelabscheiders zu einer reduzierten ultrafeinen Partikelfraktion

(PM_{0,1}) der Feinstaubemissionen bei der Verbrennung der Holzhackschnitzel führen kann, wodurch grundsätzlich die toxikologische Relevanz der entsprechenden Emissionen gemindert werden könnte. Ein entsprechender Nachweis dieser Hypothese steht an dieser Stelle allerdings noch aus. Abschließend kann festgehalten werden, dass die aluminiumsilikatbasierte (Brennstoff-)Additivierung von Holzhackschnitzeln mittels Kaolin an einer handelsüblichen Feuerungsanlage technisch ohne Weiteres umsetzbar ist, sich aus dieser Umsetzung verschiedene ökologische Vorteile hinsichtlich der Emissionen aus der Verbrennung von Holzhackschnitzeln ergeben (z. B. Minderung der (Gesamt-)Staub-, Kohlenstoffmonoxid- sowie PM_{0,1}-Emissionen) und die resultierenden Kosten aufgrund des verhältnismäßig geringen Additivbedarfs einen vertretbaren ökonomischen Aufwand im Vergleich zur sekundären Minderungsmaßnahme in Form eines elektrostatischen Partikelabscheiders darstellen können.

4. Literaturverzeichnis

- [1] Brüggemann, C., Brügger, E., Dörr, I., Hansen, H., Krapf, G., Krämer, G., Kuptz, D., Langer, S., Stanev, A., Schmoeckel, G., Zelinski, V.: Hackschnitzelheizungen - Was muss beachtet werden?, Gülzow-Prüzen, 2018
- [2] Bruhn, K., Reisinger, K.: Wärmegewinnung aus Biomasse, Straubingen, 2015
- [3] Ellner-Schuberth, F., Hartmann, H., Turowski, P., Roßmann, P.: Partikelemissionen aus Kleinf Feuerungen für Holz - und Ansätze für Minderungsmaßnahmen, Straubingen, 2010
- [4] Kessinger, S., Minkos, A., Dauert, U., Feigenspan, S.: Luftqualität 2020 - Vorläufige Auswertung, Dessau-Roßlau, 2021
- [5] Geisen, B., Givers, F., Kuptz, D., Peetz, D., Schmidt-Baum, T., Schön, C., Schreiber, K., Schulmeyer, F., Thudium, T., Zelinski, V., Zeng, T.: Handbuch zum Qualitätsmanagement von Holzhackschnitzeln, Gülzow-Prüzen, Bonn, 2017
- [6] Wang, L., Hustad, J.E., Skreiberg, Ø., Skjevraak, G., Grønli, M.: A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications, *Energy Procedia*, 20 (2012), S. 20–29
- [7] Pollex, A., Zeng, T., Khalsa, J., Erler, U., Schmersahl, R., Schön, C., Kuptz, D., Lenz, V., Nelles, M.: Content of potassium and other aerosol forming elements in commercially available wood pellet batches, *Fuel*, 232 (2018), S. 384–394
- [8] 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*, 21 (2007), 2, S. 1151–1160
- [9] Lamberg, H., Sippula, O., Tissari, J., Jokiniemi, J.: Effects of Air Staging and Load on Fine-Particle and Gaseous Emissions from a Small-Scale Pellet Boiler, *Energy & Fuels*, 25 (2011), 11, S. 4952–4960
- [10] 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*, 235 (2019), S. 610–616
- [11] 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*, 27 (2013), 11, S. 7044–7053
- [12] van Lith, S.C., Jensen, P.A., Frandsen, F.J., Glarborg, P.: Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition, *Energy & Fuels*, 22 (2008), 3, S. 1598–1609
- [13] Boman, C., Nordin, A., Boström, D., Öhman, M.: Characterization of Inorganic Particulate Matter from Residential Combustion of Pelletized Biomass Fuels, *Energy & Fuels*, 18 (2004), 2, S. 338–348
- [14] Knudsen, J.N., Jensen, P.A., Dam-Johansen, K.: Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass, *Energy & Fuels*, 18 (2004), 5, S. 1385–1399
- [15] Wang, G., Jensen, P.A., Wu, H., Frandsen, F.J., Sander, B., Glarborg, P.: Potassium Capture by Kaolin, Part 1: KOH, *Energy & Fuels*, 32 (2018), 2, S. 1851–1862
- [16] Wang, G., Jensen, P.A., Wu, H., Frandsen, F.J., Sander, B., Glarborg, P.: Potassium Capture by Kaolin, Part 2: K₂CO₃ KCl, and K₂SO₄, *Energy & Fuels*, 32 (2018), 3, S. 3566–3578
- [17] Johansson, L.S., Tullin, C., Leckner, B., Sjövall, P.: Particle emissions from biomass combustion in small combustors, *Biomass and Bioenergy*, 25 (2003), 4, S. 435–446

- [18] Gollmer, C., Höfer, I., Harms, D., Kaltschmitt, M.: Potential additives for small-scale wood chip combustion – Laboratory-scale estimation of the possible inorganic particulate matter reduction potential, *Fuel*, 254 (2019), S. 115695
- [19] 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*, 23 (2009), 11, S. 5655–5662
- [20] Steenari, B.-M., Lindqvist, O.: High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives Kaolin and Dolomite, *Biomass and Bioenergy*, 14 (1998), 1, S. 67–76
- [21] Paneru, M., Babat, S., Maier, J., Scheffknecht, G.: Role of potassium in deposit formation during wood pellets combustion, *Fuel Processing Technology*, 141 (2016), S. 266–275
- [22] Huelsmann, T., Mack, R., Kaltschmitt, M., Hartmann, H.: Influence of kaolinite on the PM emissions from small-scale combustion, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9 (2019), 1, S. 55–70
- [23] Khalil, R.A., Todorovic, D., Skreiberg, O., Becidan, M., Backman, R., Goile, F., Skreiberg, A., Sørum, L.: The effect of kaolin on the combustion of demolition wood under well-controlled conditions, *Waste management & research the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 30 (2012), 7, S. 672–680
- [24] Öhman, M., Boström, D., Nordin, A., Hedman, H.: Effect of Kaolin and Limestone Addition on Slag Formation during Combustion of Wood Fuels, *Energy & Fuels*, 18 (2004), 5, S. 1370–1376
- [25] Mack, R., Kuptz, D., Schön, C., Hartmann, H.: Combustion behavior and slagging tendencies of kaolin additivated agricultural pellets and of wood-straw pellet blends in a small-scale boiler, *Biomass and Bioenergy*, 125 (2019), S. 50–62
- [26] Höfer, I., Huelsmann, T., Kaltschmitt, M.: Influence of Ca- and Al-additives on the pollutant emissions from blends of wood and straw in small-scale combustion, *Biomass and Bioenergy*, 150 (2021), S. 106135
- [27] Verein Deutscher Ingenieure e. V.: VDI 2066 Blatt 1 - Messen von Partikeln - Staubmessung in strömenden Gasen - Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2019
- [28] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 66165-1 - Partikelgrößenanalyse - Siebanalyse - Teil 1: Grundlagen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016
- [29] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 66165-2 - Partikelgrößenanalyse - Siebanalyse - Teil 2: Durchführung, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016
- [30] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 66160 - Messen disperser Systeme - Begriffe, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2017
- [31] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 14780 - Feste Biobrennstoffe - Probenherstellung, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2011
- [32] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 16948 - Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015
- [33] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 16967 - Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung von Hauptelementen - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015
- [34] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 16968 - Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung von Spurenelementen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015
- [35] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 11885 - Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2009

- [36] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 17294-2 - Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2017
- [37] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 18134-1 - Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes - Ofentrocknung - Teil 1: Gesamtgehalt an Wasser - Referenzverfahren, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015
- [38] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 18122 - Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016
- [39] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 17827-2 - Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung der Partikelgrößenverteilung für unkomprimierte Brennstoffe - Vertikales Rüttelsiebverfahren mit Sieben mit einer Lochgröße von 3,15 mm und darunter, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016
- [40] Gollmer, C., Höfer, I., Kaltschmitt, M.: Laboratory-scale additive content assessment for aluminum-silicate-based wood chip additivation, *Renewable Energy*, 164 (2021), S. 1471–1484
- [41] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 22022-1 - Feste Brennstoffe - Bestimmung der Gehalte an Spurenelementen - Teil 1: Allgemeine Regeln, Probenahme und Probenvorbereitung - Vorbereitung der Analysenprobe für die Bestimmung (Aufschlussverfahren), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2014
- [42] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 22022-3 - Feste Brennstoffe - Bestimmung der Gehalte an Spurenelementen - Teil 3: AAS-Flammentchnik, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2001
- [43] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 38406 Teil 13 - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Bestimmung von Kalium mittels AAS in der Luft-Acetylen-Flamme (E 13), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1992
- [44] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 13925-1 - Zerstörungsfreie Prüfung - Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien - Teil 1: Allgemeine Grundlagen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2003
- [45] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 13925-2 - Zerstörungsfreie Prüfung - Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien - Teil 2: Verfahrensabläufe, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2003
- [46] Li, F., Yu, B., Li, J., Wang, Z., Guo, M., Fan, H., Wang, T., Fang, Y.: Exploration of potassium migration behavior in straw ashes under reducing atmosphere and its modification by additives, *Renewable Energy*, 145 (2020), S. 2286–2295
- [47] Novaković, A., van Lith, S.C., Frandsen, F.J., Jensen, P.A., Holgersen, L.B.: Release of Potassium from the Systems K–Ca–Si and K–Ca–P, *Energy & Fuels*, 23 (2009), 7, S. 3423–3428
- [48] Brunner, T., Obernberger, I., Boman, C., Rebbling, A., Mack, R., Hartmann, H.: Guidelines for advanced fuel and boiler design, Graz, 2019
- [49] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 38406 Teil 14 - Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 14), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1992
- [50] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 7980 - Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Calcium und Magnesium - Verfahren mittels Absorptionsspektrometrie, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2000
- [51] Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN ISO 10304-1 - Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1:

Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2009

- [52] Tritscher, T., Koched, A., Han, H.-S., Filimundi, E., Johnson, T., Elzey, S., Avenido, A., Kykal, C., Bischof, O.: Multi-Instrument Manager Tool for Data Acquisition and Merging of Optical and Electrical Mobility Size Distributions, Journal of Physics Conference Series (2014)
- [53] Bruhn, K.: Entwicklung der Brennstoffpreise von 2011 bis 2021, Straubingen, 2021