
Untersuchung der Freisetzung von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen bei der Oxyfuel-Verbrennung von Biomasse

Investigation of sulfur, chlorine, and nitrogen species release during oxy-fuel biomass combustion

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Genehmigte Dissertation von M. Sc. Coskun Yildiz aus Wiesbaden

Tag der Einreichung: 30.04.2024, Tag der Prüfung: 25.06.2024

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple
 2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer
- Darmstadt, Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Maschinenbau
Energiesysteme und
Energietechnik

Untersuchung der Freisetzung von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen bei der Oxyfuel-Verbrennung von Biomasse

Investigation of sulfur, chlorine, and nitrogen species release during oxy-fuel biomass combustion

Genehmigte Dissertation von M. Sc. Coskun Yildiz

Tag der Einreichung: 30.04.2024

Tag der Prüfung: 25.06.2024

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-280182

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/28018>

Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2024

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§ 8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§ 8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§ 9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§ 9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 30.04.2024

C. Yildiz

Kurzfassung

Im Rahmen des Pariser Klimaabkommens von 2015 hat sich die internationale Staatengemeinschaft dazu verpflichtet, die globale Erwärmung auf maximal 1,5 °C zu begrenzen. Diesbezüglich wurde eine sektorübergreifende Reduktion der anthropogenen Treibhausgasemissionen vereinbart. Die Abscheidung und anschließende Nutzung und Speicherung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) aus Kraftwerksabgasen ermöglicht die Reduktion von Emissionen (CCUS – Carbon Capture, Utilisation and Storage). Durch den Einsatz von Biomasse als Brennstoff können negative CO₂-Emissionen erreicht werden. Der Oxyfuel-Prozess stellt eine potenzielle CCUS-Technologie dar. Durch die Verbrennung in einer CO₂-reichen Atmosphäre ergeben sich zahlreiche Änderungen im Verbrennungsverhalten und somit in den Schadstoffemissionen.

In der vorliegenden Dissertation wurde der Einfluss der Oxyfuel-Verbrennung auf die Freisetzung von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen aus verschiedenen pflanzlichen Biomassen experimentell untersucht. Dazu wurden Experimente mit einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) und einem Flugstromreaktor (FSR) durchgeführt.

Mittels der TGA konnten die Freisetzungsschritte bei der thermochemischen Umwandlung des in der Biomasse gebundenen Schwefels, Chlors und Stickstoffs getrennt voneinander beobachtet werden. Die Schwefel- und Stickstoff-Emissionen konnte auf die Zersetzung der im Brennstoff enthaltenen Proteine zurückgeführt werden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen. Die Untersuchungen zeigten die Bildung von Chlormethan (CH₃Cl) und Chlorethan (C₂H₅Cl) neben der Freisetzung von Chlorwasserstoff (HCl).

Mit dem FSR wurden Untersuchungen mit hohen Partikelauflageraten durchgeführt, welche realen Großfeuerungsanlagen nahe kommen. Die Experimente wurden in unterschiedlichen Atmosphären (N₂, CO₂, O₂/N₂, O₂/CO₂) durchgeführt, um die Schadstofffreisetzung während der Entgasung und der Verbrennung des Brennstoffes zu untersuchen. Reaktortemperatur, Verbrennungsstöchiometrie und Verweilzeit wurden variiert, um den Einfluss der Parameter auf die Schadstofffreisetzung zu bestimmen. Mit steigender Temperatur wurden weniger Schadstoffe in der N₂- und CO₂-Umgebung emittiert. Eine CO₂-Umgebung hemmte die Bildung von Schwefeldioxid (SO₂) und förderte die von Carbonylsulfid (COS). Bei der konventionellen und der Oxyfuel-Verbrennung wurden geringere Mengen an Schwefel und Chlor emittiert als in der N₂- und CO₂-Atmosphäre. Bei überstöchiometrischen Bedingungen wurden bei der Oxyfuel-Verbrennung 52 % des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs in der Gasphase als Stickstoffmonoxid (NO) nachgewiesen.

Abstract

As part of the 2015 Paris Climate Agreement, the international community committed to limiting global warming to a maximum of 1.5 °C. In this regard, a cross-sectoral reduction in anthropogenic greenhouse gas emissions was agreed. The capture and utilization and storage of carbon dioxide (CO₂) from power plant flue gases enables the reduction of emissions (CCUS - Carbon Capture, Utilization and Storage). Using biomass as fuel, negative CO₂ emissions can be achieved. The oxy-fuel process is one potential CCUS technology. Combustion in a CO₂-rich environment causes numerous changes in combustion behavior and thus in pollutant emissions.

The influence of oxy-fuel combustion on the release of sulfur, chlorine, and nitrogen compounds from various plant biomasses was experimentally investigated. For this purpose, experiments were conducted using a thermogravimetric analysis (TGA) and an entrained flow reactor (EFR).

The release steps in the thermochemical conversion of the sulfur, chlorine and nitrogen bound in the biomass could be separately observed using the TGA. The sulfur and nitrogen emissions could be attributed to the decomposition of proteins contained in the fuel, which decompose at different temperatures. The investigations showed the formation of chloromethane (CH₃Cl) and chloroethane (C₂H₅Cl) in addition to the release of hydrogen chloride (HCl).

The EFR has been used to investigate high particle heating rates approaching real combustion plants. The experiments were conducted in different atmospheres (N₂, CO₂, O₂/N₂, O₂/CO₂) to study the pollutant release during devolatilization and combustion. The influence of reactor temperature, stoichiometric conditions, and residence time on pollutant release was determined. With increasing temperature, less pollutants were emitted into the N₂ and CO₂ environment. The CO₂ environment inhibited the formation of sulphur dioxide (SO₂) and promoted the formation of carbonyl sulfide (COS). Air and oxy-fuel combustion show significantly lower sulfur and chlorine emissions than in an N₂ and CO₂ atmosphere. In oxygen-rich conditions, 52 % of the fuel nitrogen was detected in the gas phase as nitrogen monoxide (NO) during oxy-fuel combustion.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple, der mir die zukunftsweisende Forschung am Institut für Energiesysteme und Energietechnik ermöglicht und meine Promotion betreut hat. Ich danke für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die fachliche und persönliche Unterstützung.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer für die Übernahme des Korreferats sowie die Prüfung meiner Dissertation.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Jochen Ströhle. Seine Geduld, Ausdauer und Unterstützung waren nicht nur für den Fortschritt meiner Arbeit und der Veröffentlichungen, sondern auch für den Erfolg des Oxyflame-Projektes von grundlegender Bedeutung.

Ich möchte mich bei allen Kollegen des Instituts für die fachlichen Diskussionen und die sehr gute Atmosphäre und Zusammenarbeit bedanken. Frau Susanne Tropp danke ich insbesondere für die Unterstützung in allen Belangen. Den Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstatt des Instituts danke ich für ihre Hilfsbereitschaft. Mein spezieller Dank richtet sich an alle hilfswissenschaftlichen Mitarbeiter, Studenten und Praktikanten.

Die Dissertation wurde im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschungsvorhabens „Entwicklung von Methoden und Modellen zur Beschreibung der Reaktion fester Brennstoffe in einer Oxyfuel-Atmosphäre“ durchgeführt. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung dieses Projektes. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Kollegen im Oxyflame-Projekt für die konstruktive Zusammenarbeit bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Freunden für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre Ermutigung bedanken. Mein besonderer Dank richtet sich an meine Freundin, die mich während der Erstellung dieser Arbeit unterstützt hat. Mein größter Dank gehört meinen Eltern, die mir diesen Weg ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iv
Abstract	v
Danksagung	vi
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	4
2.1 Das Oxyfuel-Verfahren	4
2.2 Die Zusammensetzung von pflanzlicher Biomasse	9
2.3 Die Verbrennung von Biomasse	12
2.4 Die Freisetzung von Schadstoffen in Biomasse	14
2.4.1 Schwefelverbindungen	15
2.4.2 Chlorverbindungen	22
2.4.3 Stickstoffverbindungen	27
3 Experimentelle Methoden	34
3.1 Charakterisierung der Brennstoffe	34
3.2 Bestimmung der Schadstoffe in der Gasphase	36
3.2.1 Massenspektrometrie	37
3.2.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	43
3.3 Thermogravimetrische Analyse	46
3.3.1 Versuchsaufbau	46
3.3.2 Versuchsdurchführung	47
3.4 Flugstromreaktor	49
3.4.1 Versuchsaufbau	49
3.4.2 Versuchsdurchführung	52
3.4.3 Bestimmung der Gasverweilzeit	53
3.4.4 Bestimmung der Schwefel-, Chlor- und Stickstoff-Freisetzung	56

4	Ergebnisse	61
4.1	Experimente mit der thermogravimetrischen Analyse	61
4.1.1	Experimente in Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre	65
4.1.2	Konventionelle und Oxyfuel-Verbrennung	72
4.2	Experimente im Flugstromreaktor	81
4.2.1	Experimente in Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre	81
4.2.2	Konventionelle und Oxyfuel-Verbrennung	97
4.3	Vergleich der thermogravimetrischen Analyse mit den Experimenten im Flugstrom- reaktor	104
5	Zusammenfassung und Ausblick	106

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der CO ₂ -Abscheidung mittels des Post-Combustion-Verfahrens	4
2.2	Schema der CO ₂ -Abscheidung mittels Pre-Combustion-Verfahrens	5
2.3	Schema der CO ₂ -Abscheidung mittels des Oxyfuel-Verfahrens	6
2.4	Schematischer Aufbau eines Oxyfuel-Kraftwerks	7
3.1	Partikelgrößenverteilung von Walnussschalen (WNS), Buchenholz (BW) und torrefiziertem Pappelholz (TP)	34
3.2	Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers	43
3.3	Schematischer Aufbau eines Michelson Interferometers	44
3.4	Auswertung von FTIR-Messspektren	44
3.5	Schema der thermogravimetrischen Analyse und der TG-MS-FTIR Kopplung . . .	46
3.6	Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit der TGA-Versuche anhand von zwei Experimenten von WNS in CO ₂ -Atmosphäre	49
3.7	Schematischer Aufbau des Flugstromreaktors	50
3.8	Anordnung von MS und FTIR am Flugstromreaktor	51
4.1	Probenmassen von WNS und BW bei den TGA-Versuchen in N ₂ - und CO ₂ -Atmosphäre	62
4.2	Änderung der Probenmassen von WNS und BW bei den TGA-Versuchen in N ₂ - und CO ₂ -Atmosphäre	62
4.3	CO- und CH ₄ -Freisetzung von WNS und BW in N ₂ -Atmosphäre, TGA	64
4.4	CO- und CH ₄ -Freisetzung von WNS und BW in CO ₂ -Atmosphäre, TGA	64
4.5	CO ₂ -Freisetzung bei den TGA-Versuchen von WNS in N ₂ -Atmosphäre, MS Messung	65
4.6	Schwefel-Freisetzung von WNS in N ₂ -Atmosphäre, TGA	66
4.7	Schwefel-Freisetzung von WNS in CO ₂ -Atmosphäre, TGA	66
4.8	Schwefel-Freisetzung von BW in N ₂ -Atmosphäre, TGA	67
4.9	Schwefel-Freisetzung von BW in CO ₂ -Atmosphäre, TGA	67
4.10	Chlor-Freisetzung von WNS in N ₂ -Atmosphäre, TGA	68
4.11	Chlor-Freisetzung von WNS in CO ₂ -Atmosphäre, TGA	68
4.12	Chlor-Freisetzung von BW in N ₂ -Atmosphäre, TGA	69
4.13	Chlor-Freisetzung von BW in CO ₂ -Atmosphäre, TGA	69
4.14	Stickstoff-Freisetzung von WNS in N ₂ -Atmosphäre, TGA	70

4.15 Stickstoff-Freisetzung von WNS in CO ₂ -Atmosphäre, TGA	70
4.16 Stickstoff-Freisetzung von BW in N ₂ -Atmosphäre, TGA	72
4.17 Stickstoff-Freisetzung von BW in CO ₂ -Atmosphäre, TGA	72
4.18 Probenmasse von WNS bei den TGA-Versuchen in N ₂ -, CO ₂ -, O ₂ /N ₂ - und O ₂ /CO ₂ - Atmosphäre	73
4.19 Temperaturverlauf bei den TGA-Versuchen von WNS in O ₂ /N ₂ - und O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre	73
4.20 CO-Freisetzung bei den TGA-Versuchen von WNS in O ₂ /N ₂ - und O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre	74
4.21 Probenmasse von BW bei den TGA-Versuchen in N ₂ -, CO ₂ -, O ₂ /N ₂ - und O ₂ /CO ₂ - Atmosphäre	75
4.22 Temperaturverlauf bei den TGA-Versuchen in von BW O ₂ /N ₂ - und O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre	76
4.23 CO-Freisetzung bei den TGA-Versuchen von BW in O ₂ /N ₂ - und O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre	76
4.24 Schwefel-Freisetzung von WNS in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, TGA	77
4.25 Schwefel-Freisetzung von WNS in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, TGA	77
4.26 Schwefel-Freisetzung von BW in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, TGA	78
4.27 Schwefel-Freisetzung von BW in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, TGA	78
4.28 Schwefel-Freisetzung von WNS in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, TGA	79
4.29 Schwefel-Freisetzung von WNS in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, TGA	79
4.30 Schwefel-Freisetzung von BW in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, TGA	79
4.31 Schwefel-Freisetzung von BW in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, TGA	79
4.32 Schwefel-Freisetzung von WNS in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, TGA	80
4.33 Schwefel-Freisetzung von WNS in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, TGA	80
4.34 Schwefel-Freisetzung von BW in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, TGA	80
4.35 Schwefel-Freisetzung von BW in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, TGA	80
4.36 CO ₂ - und CH ₄ -Freisetzung im FSR in einer N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gas- entnahmeposition 3	82
4.37 CH ₄ -Freisetzung im FSR in einer CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahme- position 3	82
4.38 CO- und H ₂ O-Freisetzung im FSR in einer N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gas- entnahmeposition 3	82
4.39 CO- und H ₂ O-Freisetzung im FSR in einer CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gas- entnahmeposition 3	82

4.40 CO ₂ - und CH ₄ -Freisetzung im FSR in einer N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	83
4.41 CH ₄ -Freisetzung im FSR in einer CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	83
4.42 CO- und H ₂ O-Freisetzung im FSR in einer N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	84
4.43 CO- und H ₂ O-Freisetzung im FSR in einer CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	84
4.44 Schwefel-Freisetzung im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3	85
4.45 Schwefel-Freisetzung im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3	85
4.46 Schwefel-Freisetzung im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	86
4.47 Schwefel-Freisetzung im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	86
4.48 Freigesetzte Schwefel-Menge im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4	88
4.49 Freigesetzte Schwefel-Menge im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4	88
4.50 Chlor-Freisetzung im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3	89
4.51 Chlor-Freisetzung im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3	89
4.52 Chlor-Freisetzung im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	90
4.53 Chlor-Freisetzung im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	90
4.54 Freigesetzte Chlor-Menge im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4	90
4.55 Freigesetzte Chlor-Menge im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4	90
4.56 Stickstoff-Freisetzung im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3	92

4.57 Stickstoff-Freisetzung im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3	92
4.58 Stickstoff-Freisetzung im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	92
4.59 Stickstoffs-Freisetzung im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4	92
4.60 Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4	94
4.61 Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4	94
4.62 Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS und TP, Gasentnahmeposition 3	96
4.63 Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS und TP, Gasentnahmeposition 3	96
4.64 Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS und TP, Gasentnahmeposition 4	96
4.65 Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS und TP, Gasentnahmeposition 4	96
4.66 CO ₂ -, CO-, CH ₄ - und H ₂ O-Freisetzung im FSR in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3	98
4.67 CO-, CH ₄ - und H ₂ O-Freisetzung im FSR in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3	98
4.68 CO ₂ -, CO-, CH ₄ - und H ₂ O-Freisetzung im FSR in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C Gasentnahmeposition 4	99
4.69 CO-, CH ₄ - und H ₂ O-Freisetzung im FSR in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 4	99
4.70 Freigesetzte Schwefel-Menge im FSR in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4	101
4.71 Freigesetzte Schwefel-Menge im FSR in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4	101
4.72 Freigesetzte Chlor-Menge im FSR in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4	102
4.73 Freigesetzte Chlor-Menge im FSR in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4	102

4.74 Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in O ₂ /N ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4	103
4.75 Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in O ₂ /CO ₂ -Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4	103

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der CCUS-Technologien	4
2.2	Zusammensetzung von pflanzlicher Biomasse	10
2.3	Studien zur experimentellen Bestimmung der Freisetzung von Schwefelverbindungen in festen Brennstoffen	19
2.4	Studien zur experimentellen Bestimmung der Freisetzung von Chlorverbindungen in festen Brennstoffen	25
3.1	Partikelgrößenverteilung von Walnussschalen (WNS), Buchenholz (BW) und torrefiziertem Pappelholz (TP) zusammengefasst	35
3.2	Ultimat-, Proximat- und Ascheanalyse der eingesetzten Brennstoffe	36
3.3	Parameter der Messmethode des Massenspektrometers	40
3.4	Masse-zu-Ladung-Verhältnisse von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen	41
3.5	Parameter der Messmethode der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	45
3.6	Versuchsparameter der TGA-Experimente in unterschiedlichen Atmosphären	48
3.7	Versuchsparameter der FSR-Experimente in N ₂ - und CO ₂ -Atmosphäre	52
3.8	Versuchsparameter der FSR-Experimente bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung	53
3.9	Bestimmung der minimalen und maximalen Gastemperaturen in der Reaktionszone des Flugstromreaktor	54
3.10	Bestimmung der minimalen und maximalen Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktionszone des Flugstromreaktor	55
3.11	Bestimmung der minimalen und maximalen Gasverweilzeit in der Reaktionszone des Flugstromreaktor	56
3.12	Unsicherheiten bei der Bestimmung der Schwefel-, Chlor- und Stickstofffreisetzung	60
4.1	Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen O ₂ -, CO ₂ -, und H ₂ O-Konzentration im FSR bei der Verbrennung in der O ₂ /N ₂ -Atmosphäre	100

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BECCUS	<i>Bioenergy Carbon Capture, Utilisation and Storage</i> – CO ₂ -Abscheidung, Nutzung und Speicherung als Biomasse
BK	Braunkohle
BM	Biomasse
BW	<i>Beech Wood</i> – Buchenholz
CCM	<i>Controlled Condensation Method</i>
CCUS	<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i> – CO ₂ -Abscheidung, Nutzung und Speicherung
CHNS	Ultimatanalyse der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel
DeNO_x	Rauchgasentstickung
DeSO_x	Rauchgasentschwefelung
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
EBS	Ersatzbrennstoff
EI	Elektronenstoßionisation
Exp	Experiment
FB	Festbett
FG	<i>Flue Gas</i> – Rauchgas
FR	Fallrohr
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GaVo	Gasvorwärmer
GC	Gaschromatographie
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarotstrahlung
ISE	Ionenselektive Elektrode
MBMS	<i>Molecular beam mass spectrometry</i> – Molekularstrahlmassenspektrometrie
MEA	Monoethanolamin
MS	Massenspektrometrie
MV	Modellverbindung
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor
Oxy	Oxyfuel-Bedingungen
P	Position
PAM	<i>Pressurized and Atmospheric combustion of solid Material</i>

PTFE	Polytetrafluorethylen
Py	Pyrolyse
Ref	Referenz
SF	Staubfeuerung
SK	Steinkohle
Sol	<i>Solid</i> – Feststoff
TG-MS	Thermogravimetrie-Massenspektrometrie-Kopplung
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TP	<i>Torrefied Poplar</i> – Torrefiziertes Pappelholz
UV	Ultraviolettstrahlung
wf	wasserfrei
WNS	<i>Walnut Shells</i> – Walnussschalen
WS	Wirbelschicht
XANES	<i>X-ray absorption near-edge structure spectroscopy</i> – Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> – Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	<i>X-ray diffraction</i> – Röntgenbeugung

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

c	Spezifische Wärmekapazität	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]
d_i	Rohrinnendurchmessers	[m]
l	Länge	[m]
m	Masse	[kg]
\dot{m}_B	Brennstoffmassenstrom	[kg s ⁻¹]
$\frac{m}{z}$	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	
\dot{n}	Stoffmengenstrom	[mol s ⁻¹]
O_{\min}	Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf	[kg _{O₂} kg _B ⁻¹]
O_{\min}	Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf	[kg _{O₂} kg _B ⁻¹]
p	Druck	[bar]
R	Universelle Gaskonstante	[8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Re	Reynoldszahl	
t	Zeit	[s]

T	Temperatur	[°C]
T'	Aufheizrate	[K s ⁻¹]
u_c	Kombinierte Unsicherheit	
v_g	Gasgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
u_i	Unsicherheit	
v	Geschwindigkeit	[m s ⁻¹]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ h ⁻¹]
w	Massenanteil	
x	Stoffmengenanteil in der Gasphase	
y	In die Gasphase freigesetzte Stoffmenge	

Griechische Buchstaben

η	dynamische Viskosität	[Pa s]
λ	Verbrennungsluftverhältnis	
ρ	Dichte	[kg m ⁻³]
σ	Standardabweichung	

1 Einleitung

Der weltweite Energiebedarf ist in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich gestiegen, was zu einem Anstieg der Schadstoffemissionen und einer globalen Erwärmung geführt hat [184]. Die global gemittelte Konzentration von Treibhausgasen in der Atmosphäre erreicht die höchsten Werte seit Beginn der Aufzeichnungen. Die CO₂-Konzentration in der Erdatmosphäre ist um den Faktor 1,5 höher als vor der Industrialisierung. Eine Zunahme der Konzentrationen von Methan (CH₄) und Distickstoffmonoxid (N₂O) ist ebenfalls zu verzeichnen [184]. Im Jahr 2022 liegt die mittlere Temperatur um 1,15 °C über dem vorindustriellen Mittel. Um die maximale Erderwärmung auf 1,5 °C zu begrenzen, wie im Pariser Klimaabkommen vorgesehen, müssen die Kohlendioxidemissionen bis etwa 2055 auf Null reduziert werden [198]. Derzeit sind rund 79 % der weltweiten CO₂-Emissionen energiebedingt [13]. Die aktuellen Projektionen des Primärenergiebedarfs lassen bis 2040 keinen Rückgang des absoluten Verbrauchs fossiler Energieträger erwarten [13]. Nachhaltige Brennstoffe rücken dadurch immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses. Neben der Erhöhung des Wirkungsgrades der Anlagen und der Senkung des Energiebedarfs kann die Reduzierung der CO₂-Emissionen durch den Einsatz von Technologien zur Kohlenstoffabscheidung, -nutzung und -speicherung (*Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS*) erreicht werden. Zu den CCUS-Technologien zählen post-combustion- und pre-combustion-Verfahren sowie das Oxyfuel-Verfahren (Abschnitt 2.1).

Das Oxyfuel-Verfahren wird derzeit weltweit erforscht. Dabei handelt es sich um eine Verbrennung in mit Sauerstoff angereichertem, rezirkuliertem Abgas, anstelle von Luft. Der Hauptvorteil liegt in der Möglichkeit, ein Rauchgas zu erzeugen, das fast ausschließlich aus CO₂ besteht. Dies erleichtert die Nutzung und Speicherung, so dass bei dem Verfahren kein CO₂ in die Atmosphäre emittiert wird. Durch den Einsatz von Biomasse anstelle fossiler Brennstoffe wird eine Netto-Kohlenstoffsenke geschaffen, die zu negativen CO₂-Emissionen führt [138]. Das Verfahren wird als *Bioenergy Carbon Capture, Utilization and Storage (BECCUS)* bezeichnet und wird voraussichtlich einen relevanten Anteil an der zukünftigen Primärenergieversorgung ausmachen [4, 180].

Der Ersatz konventioneller fossiler Brennstoffe durch Biomasse ist mit einer Reihe von Hindernissen verbunden. Die Herausforderung bei Biomassebrennstoffen besteht in dem enthaltenen Schwefel (S), Chlor (Cl) und Stickstoff (N) [107, 211]. Die Bestandteile können Schadstoffe bilden, welche in die Atmosphäre gelangen. Zu den Schadstoffen gehören Stickoxide (NO_x), wie Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), sowie Distickstoffmonoxid (N₂O). Zusätzlich können schwefel- und chlorhaltige Schadstoffe wie SO₂ und HCl entstehen. Diese Gase haben

toxische Eigenschaften, welche sich negativ auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit auswirken können. Die Gase sind zudem korrosiv und können zu Schäden in den Kraftwerken führen und die Wartungsintervalle verkürzen. Des Weiteren können Schwefel und Chlor in der Brennstoffasche gebunden werden und zu korrosiven Ablagerungen führen [36, 200].

Durch den Wechsel von einer N₂-reichen zu einer CO₂-reichen Atmosphäre ergeben sich bei der Oxyfuel-Verbrennung zahlreiche Änderungen im Verbrennungsverhalten der Festbrennstoffe und damit Änderungen in der Schadstoffbildung. Durch die Rauchgasrezirkulation können sich korrosive Gase und Ablagerungen in der Brennkammer anreichern und zu starker Korrosion führen.

Die genaue Kenntnis von Art und Menge der freigesetzten Schadstoffe und korrosiven Medien ist für den Betrieb der Kraftwerke von entscheidender Bedeutung. In der wissenschaftlichen Literatur finden sich zahlreiche Studien, die sich mit der Schadstofffreisetzung aus Kohle bei der Oxyfuel-Verbrennung befassen. Demgegenüber besteht im Bereich der Schadstoffemissionen aus pflanzlicher Biomasse eine Wissenslücke. Es ist bekannt, in welcher Form Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen dieser vorkommen. In welchen Verbindungen und Mengen sie aus verschiedenen Biomassen freigesetzt werden, ist nicht ausreichend erforscht. Insbesondere zur Bildung von Schadstoffen in einer CO₂-reichen Atmosphäre besteht Forschungsbedarf.

Das primäre Forschungsziel dieser Dissertation¹ ist die Bestimmung der Schadstofffreisetzung bei der Oxyfuel-Verbrennung von pflanzlicher Biomasse. Diese soll mit der Schadstofffreisetzung bei konventioneller Verbrennung verglichen werden. Mit den Ergebnissen können Aussagen darüber getroffen werden, ob bei einer Umrüstung bestehender Anlagen oder beim Neubau von Kraftwerken Maßnahmen zur Reduzierung der Schadstofffreisetzung ergriffen werden müssen. Zudem können Aussagen über das Risiko einer erhöhten oder verminderten Korrosion getroffen werden. Des Weiteren sollen die Untersuchungen die Grundlage für die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung und Vorhersage von Schadstoffemissionen liefern.

Aus dem Hauptforschungsziel leiten sich die fünf primären wissenschaftlichen Fragestellungen dieser Dissertation ab:

- (i) Bei welchen Temperaturen erfolgt die Freisetzung von Schwefel, Chlor und Stickstoff aus pflanzlicher Biomasse?
- (ii) In welcher Form werden Schwefel, Chlor und Stickstoff freigesetzt?
- (iii) Wie beeinflusst der Übergang von einer stickstoffhaltigen Atmosphäre zu einer kohlenstoffdioxidhaltigen Atmosphäre die Freisetzung und Bildung von Schadstoffen?

¹Die Dissertation wird im Rahmen des öffentlich geförderten Forschungsvorhabens von der Deutschen Forschungsgemeinschaft des Sonderforschungsbereichs „Entwicklung von Methoden und Modellen zur Beschreibung der Reaktion fester Brennstoffe in einer Oxyfuel-Atmosphäre“ durchgeführt [37].

(iv) Welchen Einfluss haben Temperatur, Verbrennungstöchiometrie und Verweilzeit auf die Schadstofffreisetzung?

(v) Wie wirkt sich eine Torrefizierung des Brennstoffs auf die Bildung von Schadstoffen aus?

Die Dissertation baut auf den Erkenntnissen zur Schadstofffreisetzung aus Festbrennstoffen auf, welche in vorangegangenen Studien [20, 45, 46, 155, 175, 225, 226] gewonnen wurden. In den entsprechenden Stellen des Textes wird auf die Publikationen verwiesen. In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen der Verbrennung von Biomasse dargestellt. Im Anschluss werden Studien, die sich mit der Freisetzung und Bildung von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen aus Festbrennstoffen in unterschiedlichen Atmosphären befassen, auf der Grundlage einer umfassenden Literaturübersicht dargestellt. In Kapitel 3 wird zunächst die Charakterisierung der Brennstoffproben und die Detektion der gasförmigen Spezies beschrieben. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung der verwendeten experimentellen Aufbauten. In Kapitel 4 erfolgt die Präsentation und der Vergleich der Ergebnisse der Experimente, welche mithilfe der thermogravimetrischen Analyse und des Flugstromreaktors durchgeführt werden. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse dieser Arbeit schließlich zusammengefasst und mögliche weiterführende Untersuchungen diskutiert.

2 Stand des Wissens

2.1 Das Oxyfuel-Verfahren

Um den Ausstoß von CO_2 in die Atmosphäre zu verringern, können verschiedene Verfahren der Kohlenstoffdioxidabscheidung, -nutzung und -speicherung (CCUS) eingesetzt werden. Dabei kann das im Rauchgas enthaltene CO_2 durch verschiedene Prozesse abgetrennt werden, welche in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Zur Vollständigkeit werden im Folgenden drei CCUS-Verfahren beschrieben, wobei der Schwerpunkt auf dem Oxyfuel-Verfahren liegt.

Tabelle 2.1: Übersicht der CCUS-Technologien in Anlehnung an [159, 182, 215]

Technologie	Beschreibung
Post-Combustion Capture	Dekarbonisierung nach der Verbrennung
Pre-Combustion Capture	Dekarbonisierung des Brennstoffs vor der Verbrennung
Oxyfuel-Combustion	Verbrennung in einer O_2/CO_2 Atmosphäre

Beim *Post-Combustion-Capture*-Verfahren wird das CO_2 nach der Verbrennung aus dem Rauchgas abgetrennt (Abbildung 2.1). Der Verbrennungsprozess bleibt dadurch unverändert. Dadurch kann das Verfahren in bestehenden Kraftwerken nachgerüstet werden. Die CO_2 -Abtrennung aus dem Rauchgas kann entweder mit chemischen Lösungsmitteln wie Monoethanolamin (MEA-Wäsche) oder Ammoniaksalzen (Chilled Ammonia Process) erfolgen [159]. Das CO_2 wird bei dem Verfahren durch Amine beziehungsweise Ammoniak gebunden und in einem zweiten Prozessschritt freigesetzt. Der Energiebedarf für das Chilled-Ammonia-Verfahren ist deutlich geringer als bei der MEA-Wäsche. Mit dem Chilled-Ammonia-Verfahren können CO_2 -Abscheideraten von über 90 % erreicht werden [41]. Bei der MEA-Wäsche können die Amine durch Schadstoffe wie SO_2 , NO_x und HCl , welche bei der Verbrennung entstehen, abgebaut werden. Die CO_2 -Abscheidung wird dadurch verringert [25, 173].

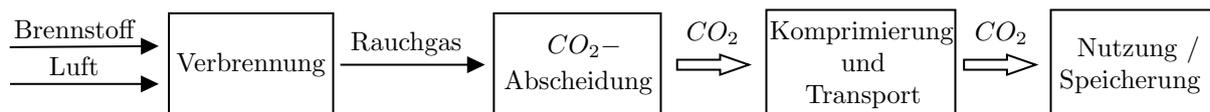


Abbildung 2.1: Schema der CO_2 -Abscheidung mittels des Post-Combustion-Verfahrens in Anlehnung an [182]

Eine CO_2 -Abscheidung aus dem Rauchgas kann mittels Calciumoxid (CaO) nach dem Carbonate Looping Verfahren erfolgen. Dabei werden zwei zirkulierende Wirbelschichten (Carbonator und Calcinator) eingesetzt. Zwischen den beiden Wirbelschichten wird Calciumoxid im Kreislauf geführt. Das Calciumoxid reagiert mit dem CO_2 aus dem Rauchgas, das in den Carbonator eingeleitet wird, bei einer Temperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ zu Calciumcarbonat CaCO_3 (Gleichung (2.1)). Dieses wird anschließend dem Calcinator zugeführt. Bei einer Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ läuft die Reaktion nach Gleichung (2.1) in umgekehrter Richtung ab, wobei CO_2 freigesetzt und zur Nutzung und Speicherung bereitgestellt wird.



Beim *Pre-Combustion-Capture*-Verfahren wird das CO_2 bereits vor der Verbrennung abgeschieden. Das Verfahren ist im Wesentlichen durch die Vergasung des Brennstoffs und die anschließende Brenngaserzeugung gekennzeichnet. Für den Prozess wird Sauerstoff (O_2) durch eine Luftzerlegungsanlage (LZA) bereitgestellt¹. Die notwendige Abkühlung des Gasgemisches wird durch Ausnutzung des Joule-Thomson-Effektes erreicht [92] und zur Vergasung des Brennstoffes genutzt. Bei der Vergasung entsteht ein Synthesegas, das aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2) besteht. Das entstandene CO wird durch die Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2.2)) in CO_2 umgewandelt und vom Rohgas abgetrennt. Der Wasserstoff kann entweder direkt als gasförmiger Energieträger genutzt, zu synthetischem Erdgas oder zu Grundstoffen für die chemische Industrie wie Methanol (CH_3OH) und Ammoniak (NH_3) weiterverarbeitet werden [182]. Aufgrund der hohen Wirkungsgrade ($>60\%$) des Verfahrens können geringe Emissionen erreicht werden.

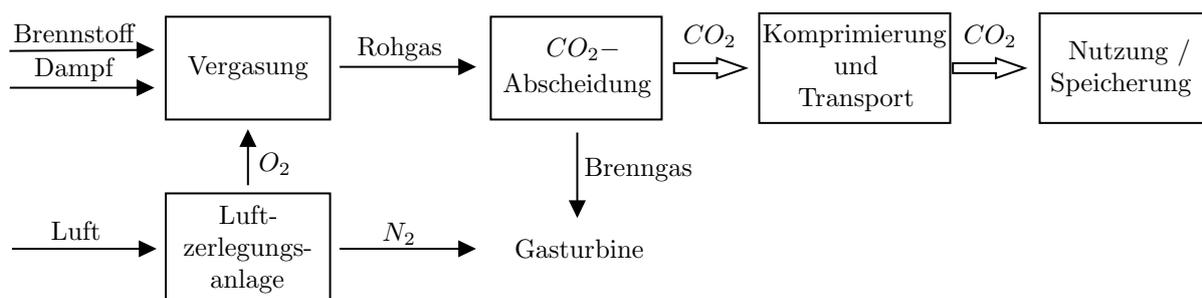


Abbildung 2.2: Schema der CO_2 -Abscheidung mittels Pre-Combustion-Verfahrens in Anlehnung an [182]



¹Die Sauerstoffbereitstellung basiert häufig auf dem Prinzip des Linde-Verfahrens, das zur Gastrennung die unterschiedlichen Siedetemperaturen von Sauerstoff und Stickstoff in der Luft nutzt [92].

Bei der Oxyfuel-Verbrennung wird der Brennstoff statt in Luft (O_2/N_2) in einer Atmosphäre verbrannt, die hauptsächlich aus O_2 und CO_2 besteht. Dazu wird ein Teil des Abgases zurückgeführt und mit reinem Sauerstoff angereichert (Abbildung 2.3). Dazu wird dem Verbrennungsprozess die Gewinnung von reinem Sauerstoff aus der Luft vorgeschaltet. Durch Rezirkulation entsteht ein Rauchgas, das überwiegend aus CO_2 und H_2O besteht². Nach der Kondensation des Wasserdampfes besteht das Abgas hauptsächlich aus CO_2 und kann genutzt und gespeichert werden. Das Oxyfuel-Verfahren unterscheidet sich von den anderen CCUS-Verfahren dadurch, dass kein CO_2 aus dem Abgas abgeschieden werden muss. Das Verfahren kann als Staubfeuerung, Wirbelschichtfeuerung und Gasturbinenfeuerung realisiert werden. In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf die Staubfeuerung gelegt, da die durchgeführten Untersuchungen hauptsächlich für dieses Verfahren relevant sind.

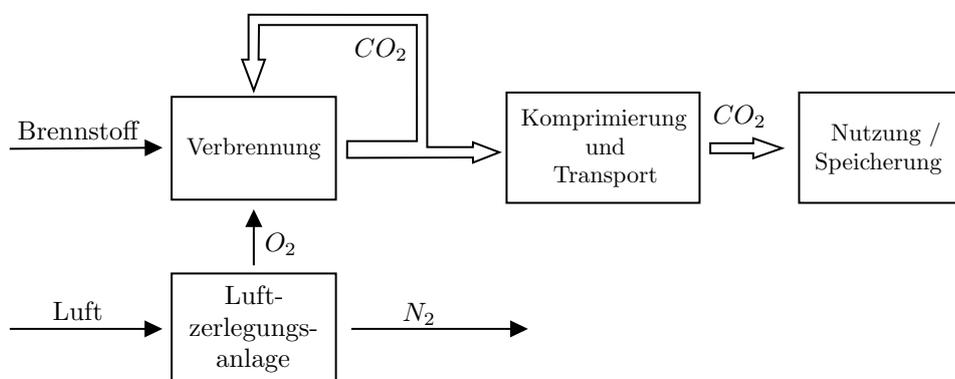


Abbildung 2.3: Schema der CO_2 -Abscheidung mittels des Oxyfuel-Verfahrens in Anlehnung an [182]

Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Aufbau eines Oxyfuel-Kraftwerks. Zur Rezirkulation kann das Rauchgas an fünf möglichen Stellen entnommen werden (Punkte 1-5). Das Abgas kann ebenfalls an mindestens fünf verschiedenen Stellen (Punkte A-E) mit Sauerstoff angereichert werden (Abbildung 2.4) [42]. Die Wahl der Stelle, an der das Rauchgas entnommen und in den Kessel zurückgeführt wird, kann den Betrieb der Brenner beeinflussen und hat Auswirkungen auf den Wirkungsgrad des Kraftwerks.

Die Rauchgasrückführung erfolgt über den Primär- und den Sekundärgasstrang³. Die Primärluft transportiert den Brennstoff zum Kessel. Um Verstopfungen in den Mahlanlagen zu vermeiden, ist trockene Primärluft erforderlich. Sie wird daher nach dem Rauchgaskühler (Punkt 1) entnommen, nachdem das Wasser im Rauchgas auskondensiert ist. Im allgemeinen ist das Rauchgas nach

²Wie bei der konventionellen Verbrennung können auch bei der Oxyfuel-Verbrennung Schadstoffe wie SO_x , HCl und NO_x im Abgas enthalten sein.

³Wenn die Oxyfuel-Brenner und der Kessel Tertiärluft benötigen, sind zusätzliche Rauchgasrezirkulationsströme erforderlich, die in der Abbildung nicht dargestellt sind.

dem Kühler bei etwa 30-40 °C gesättigt. Durch die Kondensation wird ein Teil der im Rauchgas enthaltenen Schwefel- und Chlorverbindungen ausgewaschen. Der SO_2 -Gehalt der Primärluft hängt davon ab, ob eine Rauchgasentschwefelung (DeSO_x) durchgeführt wird (Abbildung 2.4). Die Primärluft dient gleichzeitig zur Trocknung des Brennstoffes und wird im Gasvorwärmer (GaVo) vorgewärmt. Die Menge des entnommenen Rauchgases hängt von der erforderlichen Mindestmenge und dem Trockenheitsgrad des rückgeführten primären Rauchgases ab, die für die Brennstoffzufuhr in die Brennkammer erforderlich ist [42]. Der Wirkungsgrad des Kraftwerks hängt wiederum von der Menge des Transportgases ab. Eine geringe Menge wirkt sich positiv auf den Wirkungsgrad der Anlage aus. Da ein geringerer Luftmassenstrom gekühlt und vorgewärmt werden muss [42].

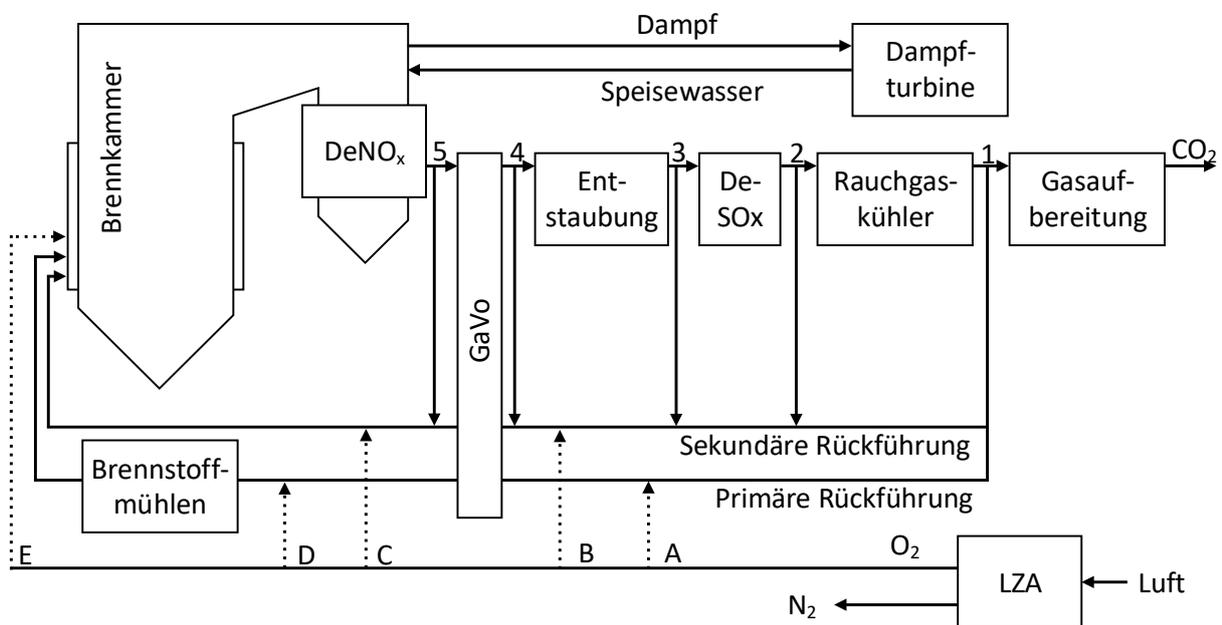


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines Oxyfuel-Kraftwerks in Anlehnung an [42]

Beim Oxyfuel-Verfahren wird zwischen nasser und trockener Rezirkulation unterschieden. Bei der nassen Abgasrückführung wird der Sekundärstrom vor dem Rauchgaskühler (Punkt 2) entnommen und der Brennkammer zugeführt. Bei der trockenen Rezirkulation wird der Gasstrom nach dem Rauchgaskühler an Punkt 1 entnommen. Bei der nassen Rezirkulation wird der Sekundärgasstrom nicht abgekühlt und wieder aufgeheizt, was einen positiven Einfluss auf den Wirkungsgrad der Anlage hat. Bei der trockenen Rückführung werden hingegen korrosive Bestandteile im Rauchgas ausgewaschen, wodurch die Korrosion im Kessel und in den rückgeführten Rauchgaskanälen minimiert wird [42].

Eine nasse Rezirkulation kann vor und nach der Entschwefelung des Rauchgases erfolgen. Durch

die Entnahme des Rauchgases an Position 3 wird die Rauchgasentschwefelungsanlage eingespart, wodurch der Wirkungsgrad des Kraftwerks erhöht wird. Durch den Entfall der Rauchgasentschwefelungsanlage können sich Schwefelverbindungen in der Brennkammer und den Rohrleitungen anreichern, was zu verstärkter Korrosion führen kann. Aus thermodynamischer Sicht ist eine Rauchgasrückführung vor und nach dem Gasvorwärmer an den Punkten 4 und 5 am effizientesten, da weniger Energie für die Vorwärmung und Rauchgasreinigung benötigt wird. Allerdings ist die Umsetzung aufgrund der hohen Staubbelastung im Rauchgas und der damit verbundenen Erosion der Anlagenkomponenten wenig praktikabel [42].

Die Anreicherung des rezirkulierten Primär- und Sekundärgasstromes mit Sauerstoff kann an verschiedenen Stellen (A-E) erfolgen (Abbildung 2.4). Erfolgt die Mischung des Primärgasstromes an den Punkten A und D, so ist die Sauerstoffmenge, die an diesen Punkten zugegeben werden kann, aus Sicherheitsgründen begrenzt. Da das Primärgas zum Transport des Brennstoffs verwendet wird, ist die maximale Sauerstoffkonzentration in der Regel auf 25 % limitiert. Bei der Mischung an Punkt A wird der Sauerstoff mit dem Primärgasstrom im Gasvorwärmer erhitzt. Bei einer Mischung an der Position D wird die Temperatur des Gasstroms nach der Erwärmung im Gasvorwärmer gesenkt. Wie beim Primärgasstrom kann die Mischung des Sekundärgasstroms vor und nach dem Gasvorwärmer erfolgen (Punkte B und C). Die Menge des zugegebenen Sauerstoffs wird durch die Brennerauslegung bestimmt. Typische Sauerstoffkonzentrationen liegen zwischen 30 und 40 %. Eine Vorwärmung der mit Sauerstoff angereicherten Sekundärluft führt zu einer besseren Flammenstabilität, senkt jedoch den thermischen Wirkungsgrad des Kraftwerks. Zusätzlich kann Sauerstoff direkt in die Brennkammer eingeleitet werden (Punkt E). Die Eindüsung erfolgt über Sauerstoffflanzen. In diesem Fall kann auf eine Vorwärmung verzichtet werden [42].

2.2 Die Zusammensetzung von pflanzlicher Biomasse

Pflanzliche Biomasse⁴ ist ein komplexes Gemisch aus überwiegend organischen Bestandteilen. Biogene Festbrennstoffe werden in fünf Hauptgruppen und in eine Vielzahl von Untergruppen unterteilt. Die Hauptgruppen sind wie folgt untergliedert [57]:

- Holzartige Biomasse
- Halmgutartige Biomasse
- Biomasse von Früchten
- Aquatische Biomasse
- Definierte und undefinierte Gemische

Holzartige Biomasse umfasst Wald- und Plantagenholz, Industrie- und Gebrauchtholz sowie Mischungen daraus. Landwirtschaftliche Pflanzen wie Stroh und Gräser werden als halmgutartige Biomasse klassifiziert. Nüsse und ihre Schalen gehören zur Biomasse von Früchten. Aquatische Biomasse umfasst Algen, Schilf und Seegras. Biogene Festbrennstoffe können auch aus Mischungen der vier Hauptgruppen bestehen.

Pflanzliche Biomasse setzt sich aus vielen chemischen Elementen zusammen. Die drei Hauptelemente sind Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O). Diese bilden in der Biomasse Polymerketten⁵ [131]. Sie werden als Cellulose, Hemicellulose und Lignin bezeichnet. Cellulose ((C₆H₂₀O₅)_n) ist ein Kohlenhydrat und der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände. Sie ist für die Zugfestigkeit der Pflanze verantwortlich. Hemicellulose ist ein Gemisch aus Polysacchariden⁶ ((C_x(H₂O)_y)_n). Lignin ist ein phenolisches⁷ Polymer ((C₆H₆O)_n), welches in der pflanzlichen Zellwand eingelagert ist und für die Festigkeit der Pflanze zuständig ist. Der Kohlenstoffgehalt von Lignin beträgt 64 % und ist höher als der Kohlenstoffgehalt der Cellulose (42 %) [109]. Der Sauerstoffgehalt von Lignin beträgt in etwa 30 % und ist um etwa ein Viertel niedriger als

⁴Nach der europäischen Richtlinie (2009/28/EG) ist Biomasse definiert als der biologisch abbaubare Anteil von Erzeugnissen, Abfällen und Rückständen biologischen Ursprungs aus der Landwirtschaft (einschließlich pflanzlicher und tierischer Stoffe), der Forstwirtschaft und damit verbundener Industriezweige, einschließlich der Fischerei und der Aquakultur, sowie der biologisch abbaubare Anteil von Abfällen aus Industrie und Haushalten. In dieser Arbeit wird nur Biomasse pflanzlichen Ursprungs betrachtet.

⁵Polymerketten sind Moleküle, die aus sich wiederholenden Struktureinheiten, den sogenannten Monomeren, bestehen.

⁶Als Polysaccharide werden Kohlenhydrate bezeichnet, welche eine große Anzahl unterschiedlicher Zuckermoleküle enthalten [148].

⁷Als Phenole werden aromatische, organische Verbindung bezeichnet die aus einer Phenylgruppe (C₆H₅) bestehen und an die eine Hydroxygruppe (OH) gebunden sind.

bei der Cellulose. Tabelle 2.2 fasst die Zusammensetzung von Hartholz, Weichholz und Stroh zusammen. Neben der Cellulose, der Hemicellulose und des Lignins sind in der Biomasse Extraktstoffe enthalten. Als Extraktstoffe werden organische Bestandteile bezeichnet, die sich durch Extraktionsmethoden aus Pflanzengeweben herauslösen lassen und nicht zu den Zellwänden gehören. Hierzu zählen beispielsweise Fette, Harze, Aminosäuren und aromatische Verbindungen. Ihr Anteil beträgt ca. 1 bis 5 % in der pflanzlichen Biomasse [109].

Tabelle 2.2: Zusammensetzung von pflanzlicher Biomasse [125, 145]

Art der Biomasse	Cellulose [%]	Hemicellulose [%]	Lignin [%]
Hartholz	42 – 48	27 – 38	16 – 25
Weichholz	40 – 45	24 – 29	26 – 33
Stroh	36 – 40	21 – 45	15 – 20

Neben den drei Hauptbestandteilen bestehen biogene Festbrennstoffe aus Neben- und Spurenelementen, die wie folgt beschrieben werden:

Stickstoff (N) ist ein wichtiger Baustein für die Proteinsynthese von Pflanzen. Er wird in Form von Nitrat aufgenommen und zu Ammonium reduziert, welches für den Aufbau von Proteinen verwendet wird [49, 109, 176]. Proteine sind aus Aminosäuren aufgebaut. Sie bestehen aus einem zentralen Kohlenstoffatom, das mit einer Aminogruppe (NH_2), einer Carboxylgruppe (COOH), einem Wasserstoffatom (H) und einer variablen Seitenkette verbunden ist. In Proteinen kommen unterschiedliche Aminosäuren vor, die sich durch ihre Seitenketten unterscheiden. Die Seitenketten bestimmen die chemischen Eigenschaften jeder Aminosäure und beeinflussen die Struktur und Funktion des Proteins, in dem sie enthalten sind. Stickstoffhaltige Aminosäuren, die in Pflanzen vorkommen, sind zum Beispiel Phenylalanin ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$), Asparaginsäure ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$) und Glutaminsäure ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$). Stickstoff kann auch in anorganischer Form in geringen Mengen in Form von Salzen in Pflanzen gebunden sein. Zu den Salzen gehören beispielsweise Calciumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) und Kaliumnitrat (K_2NO_3) [109]. Die Salze werden als Pflanzendünger verwendet oder kommen in natürlicher Form in Böden vor. Der Stickstoffgehalt biogener Festbrennstoffe wirkt sich auf die Schadstoffemissionen (NO_x und N_2O) bei der Verbrennung aus.

Schwefel (S) kann in Form von Sulfat vom Boden oder über die Blätter in Form von Schwefeldioxid von Pflanzen aufgenommen werden. Schwefel ist wie Stickstoff am Aufbau von Aminosäuren beteiligt. Schwefelhaltige Aminosäuren, welche ebenfalls Stickstoff enthalten und in Pflanzen vorkommen, sind beispielsweise Cystin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$), Cystein ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$), Methionin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$), Glutathion ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$), Cystathionin ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) und Alliin ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$). Schwefel kann in anorganischer Form als wasserlösliche Salze wie Calciumsulfat (CaSO_4), Kaliumsulfat (K_2SO_4)

und Natriumsulfat (NaSO_4) in Pflanzen vorkommen. In halmgutartiger Biomasse kann Schwefel in Form von Vitamin B1 ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{OS}$) enthalten sein [109, 214]. Während der Verbrennung kann Schwefel als SO_x in die Gasphase übergehen und für Schadstoffemissionen sorgen. Es können aber auch Alkali- und Erdalkalisulfate gebildet werden, welche zunächst in die Gasphase übergehen und an Wärmeübertragern kondensieren [21]. Die Sulfate bilden korrosive Ablagerungen.

Chlor (Cl) liegt im Gegensatz zu Stickstoff und Schwefel in der Biomasse fast ausschließlich in anorganischer Form als wasserlösliches Salz vor. Es wird hauptsächlich über die Wurzeln aufgenommen und liegt als Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumchlorid (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2) vor. Der Chlorgehalt von Feldfrüchten ist deutlich höher als der von Holz, da diese überwiegend mit chlorhaltigen Mitteln gedüngt werden. Pflanzen in küstennahen Gebieten weisen ebenfalls erhöhte Chlorkonzentrationen durch das im Meerwasser enthaltene Natriumchlorid auf. Der Chlorgehalt in biogenen Festbrennstoffen kann aufgrund der Wasserlöslichkeit chlorhaltiger Verbindungen in abgestorbenen Pflanzen durch Niederschläge reduziert werden [109]. Ein wichtiger Faktor bei der thermischen Umwandlung von Brennstoffen ist die Freisetzung von Chlor. Zum einen sind Chlorgase Luftschadstoffe [122]. Zum anderen fördert die Freisetzung von Chlor die Bildung korrosiver Ablagerungen in Kraftwerken [61, 156]. Bei der Verbrennung von Biomasse freigesetzte Chlorspezies sind die Hauptursache für Korrosion in Kraftwerken [90, 149].

Kalium (K), Calcium (Ca), Natrium (Na) und Magnesium (Mg): Alkalimetalle (K, Na) und Erdalkalimetalle (Ca, Mg) kommen im Boden vor und werden von den Pflanzen über die Wurzeln aufgenommen. Bei der Verbrennung können die Metalle Alkalisulfate und Alkalichloride bilden, die zu korrosiven Ablagerungen führen. Durch eine Wechselwirkung mit Schwefel und Chlor beeinflussen die Elemente zusätzlich die Freisetzung von Schadstoffen. Darüber hinaus beeinflussen sie das Ascheerweichungsverhalten. Calcium und Magnesium erhöhen die Ascheschmelztemperatur. Kalium senkt den Ascheschmelzpunkt [185, 214].

Phosphor (P) und Silizium (Si) sind Pflanzennährstoffe. Phosphor kann in anorganischer Form als Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4) und Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) vorkommen. Er kann ebenfalls als Adenosindiphosphat ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{P}_2$) oder Adenosintriphosphat ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$) in organischer Form in der Biomasse vorliegen [109, 214]. Silizium kommt in der Biomasse als Kieselsäure (Si(OH)_4) und Siliziumdioxid (SiO_2) vor. Das Element senkt die Ascheerweichungstemperatur, was zu Verschlackungsproblemen in Kraftwerken führen kann [185, 214].

Spurenelemente: Neben den oben aufgeführten Elementen enthalten biogene Festbrennstoffe weitere Spurenelemente in Form von Metallen wie Eisen (Fe) und Aluminium (Al). Darüber hinaus können die Festbrennstoffe auch Schwermetalle wie Cadmium (Cd), Blei (Pb) und Zink (Zn) enthalten. Sie bilden bei der Verbrennung Aerosole und erhöhen damit die Feinstaubbildung [109].

Die Zusammensetzung biogener Brennstoffe hat Einfluss auf die Auslegung und den Betrieb einer Feuerung. Die elementare Zusammensetzung wird durch Ultimat- und Proximatanalysen bestimmt, die im Abschnitt 3.1 erläutert werden.

2.3 Die Verbrennung von Biomasse

Die Verbrennung von Biomasse ist ein thermochemischer Prozess, der sich aus einer Vielzahl chemischer und physikalischer Vorgänge zusammensetzt. Diese laufen in Feuerungsanlagen zum Teil gleichzeitig ab und beeinflussen sich gegenseitig. Sie hängen sowohl von den stoffspezifischen Eigenschaften der Biomasse als auch von den Umgebungsbedingungen bei der Verbrennung ab. Zu den Umgebungsbedingungen zählen beispielsweise die Verbrennungstemperatur, die Sauerstoffkonzentration und die Strömungsgeschwindigkeit [182, 230]. Die Verbrennung von Biomasse kann grundsätzlich in vier Phasen unterteilt werden [182]:

- Die Verdampfung und Freisetzung des im Brennstoff enthaltenen Wassers
- Die Entgasung der flüchtigen Bestandteile
- Die Zündung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile
- Die Oxidation des Koks

Beim Eintritt in die Brennkammer werden die Brennstoffpartikel schlagartig erhitzt. Dabei wird zunächst das im Brennstoff enthaltene Wasser verdampft. Anschließend erfolgt die Entgasung des Brennstoffs, bei der die flüchtigen Bestandteile der Biomasse freigesetzt werden. Der Mechanismus beruht auf der Zersetzung des Brennstoffs. Dieser Vorgang wird als Pyrolyse bezeichnet. Die austretenden flüchtigen Bestandteile verhindern den Kontakt der Brennstoffpartikel mit der Umgebungsatmosphäre, so dass keine Reaktion mit der Umgebungsatmosphäre stattfindet. Die bei der Pyrolyse freigesetzten Gase bestehen hauptsächlich aus CO_2 , CO , CH_4 , H_2 und Kohlenwasserstoffverbindungen C_nH_m . Der verbleibende Feststoff wird als Koks bezeichnet. Bei der Pyrolyse wird grundsätzlich zwischen langsamer und schneller Pyrolyse unterschieden. Die langsame Pyrolyse findet bei geringen Aufheizraten des Brennstoffs statt [109]. Hierzu zählt die Torrefizierung des Brennstoffs. Dabei wird der Brennstoff unter Sauerstoffabschluss erhitzt. Der Prozess findet bei Temperaturen von 250 bis 290 °C statt und erhöht den Heizwert des Brennstoffs. Die Verweilzeit der Feststoffe beträgt bei der Torrefizierung in der Regel 10 bis 60 min. Die Schnellpyrolyse (Flash-Pyrolyse) findet unter hohen Aufheizraten ($> 1000 \text{ K s}^{-1}$) statt [109, 182].

Die Verbrennung des Brennstoffs wird durch die Zündung eingeleitet. Dabei werden die bei der Pyrolyse freigesetzten brennbaren Gase und der verbleibende Koks oxidiert. Aufgrund der heterogenen Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Koksoxidation um mehrere Größenordnungen geringer als bei der homogenen Verbrennung der flüchtigen Bestandteile [109, 182].

Wird Biomasse unter Oxyfuel-Bedingungen verbrannt, sind die CO_2 - und H_2O -Konzentrationen in der Verbrennungsatmosphäre bei einer nassen Rauchgasrezirkulation höher als bei konventioneller Verbrennung. Aufgrund der höheren Konzentrationen sind das Boudouard-Gleichgewicht (Gleichung (2.3)) und die Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2.4)) für eine Oxyfuel-Verbrennung von Bedeutung. Der im Brennstoff enthaltene Kohlenstoff reagiert mit Kohlenstoffdioxid oder Wasser zu Kohlenmonoxid (Gleichung (2.3)) bzw. Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Gleichung (2.4)). Die partielle Oxidation wird als Vergasung bezeichnet. Bei hohen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion zu gasförmigem CO, so dass bei der Oxyfuel-Verbrennung eine zusätzliche Vergasung des Kokes stattfindet [109, 182].



Der Sauerstoffbedarf für eine vollständige Verbrennung der Biomasse kann mit Hilfe einer Verbrennungsrechnung ermittelt werden [108]. Es wird angenommen, dass der im Brennstoff enthaltene Kohlenstoff und Wasserstoff vollständig mit Sauerstoff zu CO_2 (Gleichung (2.5)) und H_2O (Gleichung (2.6)) reagieren⁸. Während der Verbrennung reagiert ein C-Atom mit einem O_2 -Molekül und ein H_2 -Molekül mit einem halben O_2 -Molekül.



Durch eine Ultimatanalyse werden die Massenanteile $w_{x,B}$ der im Brennstoff enthaltenen Elemente bestimmt (Kapitel 3.1). Ein Teil des Sauerstoffs, welcher für die Verbrennung benötigt wird, ist bereits im Brennstoff enthalten. Der minimale Sauerstoffbedarf O_{\min} berechnet sich nach Gleichung (2.7). Die Sauerstoffmenge O_{\min} wird in kmol kg^{-1} angegeben.

⁸Die Freisetzung des im Brennstoff enthaltenen Schwefels und Chlors wird aufgrund der vergleichsweise geringen Konzentrationen vernachlässigt. Für die Berechnung wird angenommen, dass der im Brennstoff enthaltene Stickstoff als N_2 freigesetzt wird.

$$O_{\min} = \frac{w_{C,B}}{12} + \frac{w_{H,B}}{4} - \frac{w_{O,B}}{32} \quad (2.7)$$

Eine Verbrennung wird durch das Verbrennungsluftverhältnis λ charakterisiert. Dieses Verhältnis ist definiert als Quotient aus der zugeführten Sauerstoffmenge O_{theo} und dem minimalen Sauerstoffbedarf O_{\min} (Gleichung (2.8)). Eine erhöhte Sauerstoffzufuhr ($\lambda > 1$) wird als überstöchiometrische Verbrennung bezeichnet. Eine reduzierte Sauerstoffzufuhr ($\lambda < 1$) wird als unterstöchiometrische Verbrennung bezeichnet.

$$\lambda = \frac{O_{\text{theo}}}{O_{\min}} \quad (2.8)$$

Die für die Verbrennung erforderliche Luftmenge (\dot{V}_L) wird nach Gleichung (2.9) bestimmt⁹. M_L bezeichnet die molare Masse der Luft und ρ_L die Dichte der Luft. \dot{m}_B bezeichnet den Brennstoffmassenstrom.

$$\dot{V}_L = \frac{\lambda O_{\min} M_L \dot{m}_B}{0,2095 \rho_L} \quad (2.9)$$

Die Zusammensetzung des Abgases ist bei einer Verbrennung von Bedeutung. Diese kann aus den einzelnen Molenströmen \dot{n}_x mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{w_{C,B}}{12} \dot{m}_B; \quad \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{w_{H,B}}{2} + \frac{w_{\text{H}_2\text{O},B}}{18} \right) \dot{m}_B; \quad (2.10)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = (\lambda - 1) O_{\min}; \quad \dot{n}_{\text{N}_2} = \left(\frac{w_{N,B}}{28} + 3,77 \lambda O_{\min} \right) \dot{m}_B \quad (2.11)$$

Aus dem Gesamtmolstrom \dot{n}_{ges} werden die einzelnen Gaskonzentrationen x_{CO_2} , $x_{\text{H}_2\text{O}}$ und x_{O_2} nach den folgenden Gleichungen bestimmt:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{\text{N}_2}}; \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{\text{N}_2}}; \quad x_{\text{N}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{N}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{\text{N}_2}} \quad (2.12)$$

2.4 Die Freisetzung von Schadstoffen in Biomasse

Im Abschnitt 2.2 wurden die in pflanzlicher Biomasse enthaltenen Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen beschrieben. Darauf aufbauend wird in den folgenden Abschnitten die Freisetzung dieser Verbindungen bei der thermochemischen Umwandlung anhand von Literaturanalysen

⁹Es wird ein trockenes Gasmisch aus 20,95 % O₂ und 79,05 % N₂ angenommen.

betrachtet und ein Überblick über durchgeführte Studien gegeben.

2.4.1 Schwefelverbindungen

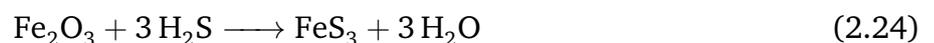
Die Freisetzung von Schwefelverbindungen in Biomasse wird in der Literatur in die organische und anorganische Freisetzung unterteilt. Die organischen Verbindungen werden bei niedrigen Temperaturen freigesetzt und durch die Zersetzung schwefelhaltiger Proteine ausgelöst. Studien [43, 107] vermuten, dass die Freisetzung bei einer Temperatur von ca. 180 °C mit der Zersetzung von Cystein beginnt und sich bei höheren Temperaturen mit der Zersetzung von Methionin, Tyrosin und weiteren schwefelhaltigen Proteinen fortsetzt. Der Schwefel kann in Form von Kohlenwasserstoffverbindungen freigesetzt werden. Zu den Verbindungen gehören Methanthiol (CH_4S), Ethanthiol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$) und langkettige schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe. Schwefel kann zudem in Form von Kohlenstoffdisulfid (CS_2), Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS) freigesetzt werden. Diese Moleküle sind nur unter sauerstoffarmen Bedingungen stabil. Unter sauerstoffreichen Bedingungen werden die Moleküle hauptsächlich zu Schwefeldioxid (SO_2) oxidiert. Schwefeldioxid kann auch direkt aus dem Brennstoff durch den in Proteinen enthaltenen Sauerstoff freigesetzt werden. Ein kleiner Teil des Schwefeldioxids kann bei hohen Temperaturen nach Gleichung (2.13) zu Schwefeltrioxid (SO_3) reagieren [65, 73, 74].

Unter sauerstoffarmen Bedingungen finden verschiedene Reaktionen statt. CS_2 kann mit CO_2 zu COS nach Gleichung (2.14) reagieren. Eine Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit Wasser zu Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff nach Gleichung (2.15) ist ebenfalls zu erwarten. Die Reaktion von H_2S mit Kohlenmonoxid CO oder Kohlendioxid CO_2 nach den Gleichungen (2.16) und (2.17) ist ebenfalls möglich. Schwefelwasserstoff kann zusätzlich mit Schwefeldioxid nach dem Claus-Prozess zu elementarem Schwefel reagieren (Gleichung (2.18)) [146].





Der anorganische Anteil des im Brennstoff enthaltenen Schwefels verbleibt während der Pyrolyse im Koks [107, 116]. Zu den Freisetzungswegen gehören die Verdampfung oder die Zersetzung von Alkali- und Erdalkalisulfaten bei hohen Temperaturen. Die Zersetzung der Sulfate (MeSO_4) erfolgt nach Gleichung (2.19). Das freigesetzte SO_3 steht immer im Gleichgewicht mit SO_2 (Gleichung (2.13)). Freigesetzte Schwefelgase können je nach Umgebungsbedingungen durch heterogene Reaktionen gebunden und erneut freigesetzt werden [119]. Calciumoxid (CaO) kann mit Schwefelwasserstoff, Carbonylsulfid und Schwefeldioxid nach den Gleichungen (2.20) – (2.23) reagieren [29, 47, 93, 192]. Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Eisen(III)-oxid nach Gleichung (2.24) [104]. Natrium und Kalium können Schwefel ebenfalls in Form von Natrium- und Kaliumsulfat (NaSO_4 und K_2SO_4) binden [165, 216].



In der Studie [119] wird bei der Pyrolyse von Biomasse die Freisetzung von mehr als 50 % des im Brennstoff gebundenen Schwefels bei einer Temperatur von 400 °C beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C wird hingegen nur eine geringe Schwefelfreisetzung beobachtet. Eine Untersuchung [166] im Fallrohrreaktor zeigt, dass bei der Verbrennung verschiedener Biomassen in einer O_2/N_2 -Atmosphäre nicht mehr als 50 % des im Brennstoff gebundenen Schwefels als SO_2 in die Gasphase übergehen, während bei Steinkohle mehr als 80 % freigesetzt werden. Die SO_2 -Emissionen aus der Verbrennung von torrefizierter Biomasse sind bei den Untersuchungen niedriger als die von Rohbiomasse. Eine weitere Studie [111] zeigt die Reduktion des Schwefelge-

halts von Birkenholz um ca. 40 % durch Torrefizierung bei 240 °C. Die Torrefizierung bei 280 °C führt zu einer Verringerung des Schwefelgehalts der Biomasse um 55 %. Untersuchungen in [170] stellen eine Schwefelfreisetzung in einer N₂-Atmosphäre zwischen 40 und 70 % bei sechs verschiedenen Biomassen fest. Der Schwefelgehalt der Biomasse hat keinen Einfluss auf die Freisetzung. Die Untersuchungen bestätigen, dass ein Teil des organischen Schwefels bereits bei niedrigen Temperaturen in die Gasphase freigesetzt wird. Experimente mit Kohle in N₂-Atmosphären zeigen die Bildung von CS₂ und Thiophenen. Die Bildung von CS₂ wird in der Studie [70] auf die Reaktion von H₂S mit Kohlenstoff und CH₄ zurückgeführt.

Experimente mit Biomasse und Kohle zeigen bei Temperaturen über 800 °C eine höhere COS-Bildung in einer CO₂-Atmosphäre als in einer inerten Atmosphäre [32, 83, 84, 228, 237]. Neben der COS-Freisetzung wird die Bildung von CS₂ beobachtet [32]. Die Autoren der Studie vermuten die Zersetzung der organischen C–S-Bindungen durch CO₂ [82–84]. Eine weitere Studie [237] stellt eine Abnahme der H₂S-Konzentration in der CO₂-Atmosphäre bei Temperaturen unterhalb von 500 °C fest. TGA-Experimente mit Kohle und Modellverbindungen zeigen, dass die Zersetzung organischer Verbindungen zu COS bereits bei niedrigen Temperaturen beginnt [60, 84]. Bei Experimenten mit niedrigen Aufheizraten ist in der CO₂-Atmosphäre mehr Schwefel in der Gasphase vorhanden als in einer inerten Ar-Atmosphäre. In der Ar-Atmosphäre ist hingegen der Anteil des in Teeren gebundenen Schwefels größer [209].

Untersuchungen mit Getreideschlempe in einem Fallrohrreaktor (T = 1127 °C) zeigen bei Oxyfuel-Verbrennung (21 % O₂/CO₂) eine um mehr als 30 % geringere SO₂-Bildung als bei konventioneller Verbrennung (21 % O₂/N₂) [135]. Durch eine Torrefizierung des Brennstoffs werden die SO₂-Emissionen während der Verbrennung in beiden Atmosphären reduziert. Eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts von 21 auf 30 % verringert die SO₂-Freisetzung vom Rohbrennstoff und erhöht die SO₂-Freisetzung vom torrefizierten Brennstoff. Eine Begründung für diese Beobachtung wird in der Studie nicht gegeben.

In einer weiteren Studie [110] wird die Bildung von SO₂ bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung von Zuckerrohrrückständen und verschiedenen Kohlen untersucht. In beiden Verbrennungsumgebungen wird eine geringe Freisetzung von SO₂ bei Zuckerrohrrückständen beobachtet, während bei einer Kohle der im Brennstoff enthaltene Schwefel vollständig als SO₂ in die Gasphase übergeht. Die Autoren der Studie stellen eine Abhängigkeit der SO₂-Emissionen vom Calciumgehalt der Brennstoffe fest. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in beiden Atmosphären hat keinen Einfluss auf die SO₂-Freisetzung von Zuckerrohrrückständen.

Tabelle 2.3 fasst die zuvor beschriebenen experimentellen Studien und weitere Untersuchungen zur Schwefelfreisetzung aus Biomasse und Kohle zusammen. Die Studien sind in absteigender Reihenfolge nach dem Jahr der Veröffentlichung geordnet. Die überwiegende Anzahl der Untersu-

chungen befasst sich mit der Schwefelfreisetzung aus Kohle, nur wenige mit der Freisetzung aus Biomasse. In 56 Studien wird die Schwefelfreisetzung in der N₂-Atmosphäre untersucht. Nur elf Arbeiten befassen sich mit der Freisetzung von Schwefel in einer CO₂-Atmosphäre. Ein Vergleich der S-Freisetzung in einer N₂-Atmosphäre mit der Freisetzung in einer CO₂-Atmosphäre erfolgt nur in vier Studien. Die Schadstofffreisetzung von Biomasse in die beiden Umgebungen wird lediglich in zwei Studien verglichen.

Unter oxidierenden Bedingungen untersuchen 24 Studien die S-Freisetzung in einer O₂/N₂-Atmosphäre und 14 Arbeiten in einer O₂/CO₂-Atmosphäre. Die Schadstofffreisetzung bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung wird in neun Studien verglichen. Der Großteil der vorliegenden Arbeiten befasst sich mit der Verwendung von Kohle als Brennstoff. In nur zwei Studien wird die S-Freisetzung aus Biomasse betrachtet, was den Forschungsbedarf verdeutlicht.

Die in Tabelle 2.3 aufgeführten Arbeiten untersuchen hauptsächlich die Freisetzung von Schwefel als SO₂, H₂S und COS. In einigen Studien wird die Schwefelfreisetzung durch Feststoffanalysen bestimmt. Aus den Analysen geht nicht hervor, in welcher Form der im Brennstoff enthaltene Schwefel in die Gasphase übergeht. Schwefelverbindungen wie Kohlenstoffdisulfid (CS₂) und Methanthiol (CH₃SH) werden nur in wenigen Studien erfasst. Sie können, wie in diesem Abschnitt beschrieben, bei der thermochemischen Umwandlung von Biomasse entstehen und sind für das Verständnis der Freisetzungsmechanismen von großer Bedeutung.

Tabelle 2.3: Studien zur experimentellen Bestimmung der Freisetzung von Schwefelverbindungen in festen Brennstoffen in Anlehnung an [66], bearbeitet und ergänzt

Ref	Reaktor ^a	Heizrata [K min ⁻¹]	T _{max} [°C]	Messmethoden	Schwefelverbindungen	Brennstoffe ^b	Atmosphäre			
							N ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	O ₂ /CO ₂
[226]	Flugstrom	hoch	1100	MS	SO ₂ , H ₂ S, COS	1 BM	•	•		
[225]	Flugstrom	hoch	1300	MS	SO ₂ , H ₂ S, COS	1 BM	•	•	•	•
[175]	Flugstrom	hoch	1300	FTIR	SO ₂	1 SK		•		
[132]	SF	hoch	1400	GC	SO ₂ , H ₂ S, COS, CS ₂	3 SK			•	
[132]	SF	hoch	1400	GC	SO ₂ , H ₂ S, COS, CS ₂	3 SK			•	
[168]	FR	hoch	1123	UV, FTIR	SO ₂	2 SK, 2 BM			•	
[221]	FB	10	900	GC, XANES	H ₂ S, COS, SO ₂ , Sol	1 SK, 2 MV	•			•
[105]	FB	20	800	GC	H ₂ S, COS, Teer, Sol	1 BK, 1 MV	•			
[83]	Ofen	5	1000	MS, GC	H ₂ S, SO ₂ , div. org. S	1 SK	•			•
[68]	Flugstrom	hoch	1300	MS	SO ₂ , H ₂ S, COS	1 SK	•		•	
[157]	WS	ca. 10 ⁵	1000	FTIR	SO ₂ , COS, CS ₂	1 SK, 1 BM	•			
[166]	FR	hoch	1123	UV	SO ₂	1 SK, 7 BM			•	
[234]	FR	hoch	1300	FTIR, GC	SO ₂ , H ₂ S, COS	5 SK	•		•	
[118]	Flugstrom	3·10 ⁶ – 10 ⁷	1500	GC	H ₂ S, COS, SO ₂ , CS ₂	1 SK		•		
[207]	FB	10	1000	GC, XANES	H ₂ S, COS, Sol	1 SK, 1 BK, 2 MV	•			
[209]	FB	10	1000	GC	H ₂ S, COS, SO ₂	2 SK, 4 MV	•			•
[104]	FB	20	800	GC	H ₂ S, COS, CH ₄ S, Teer	1 BK	•			
[82]	Ofen	5	1000	MS, GC	H ₂ S, SO ₂ , div. org. S	1 SK	•			•
[67]	TGA	10, 20	900	MS	SO ₂ , H ₂ S, COS	2 SK	•			•
[19]	SF	hoch	n/a	GC, NDIR	SO ₂	1 SK			•	
[235]	Ofen	10	1050	MS, XRD	S ₂ , SO ₂ , H ₂ S, Sol	2 SK, 3 MV	•			
[136]	Ofen	5	1000	MS	H ₂ S, SO ₂ , Sol	1 SK	•			
[193]	Ofen	hoch	1400	MBMS	H ₂ S, COS, SO ₂	6 BK		•		
[18]	Ofen	hoch	1500	MBMS	COS, H ₂ S	1 SK,		•		
[170]	Drehrohr, FB	<50	600	GC	Sol	6 BM, 1 MV	•			

^a FB: Festbett, FR: Fallrohr, TGA: Thermogravimetrische Analyse, SF: Staubfeuerung, WS: Wirbelschicht

^b BK: Braunkohle, BM: Biomasse, MV: Modellverbindung, SK: Steinkohle

Tabelle wird auf nächster Seite fortgesetzt

Ref	Reaktor ^a	Heizrata [K min ⁻¹]	T _{max} [°C]	Messmethoden	Schwefelverbindungen	Brennstoffe ^b	Atmosphäre			
							N ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	O ₂ /CO ₂
[208]	FB	5	850	GC	H ₂ S, COS, Sol	1 SK, 2 BM, 4 MV	•			
[17]	Ofen	hoch	1400	MBMS	COS, H ₂ S	6 SK, 2 BK		•		
[23]	SF	hoch	1300	FTIR	COS, H ₂ S, SO ₂ , SO ₃	7 SK, 1 BK			•	•
[32]	FR	hoch	1000	GC	H ₂ S, SO ₂ , COS, CS ₂ , SO ₃	1 BK	•	•		•
[106]	FB	hoch	1300	GC, IC	HCl, Sol	2 BM			•	
[130]	WS	hoch	900	NDIR	SO ₂	1 SK, 1 BK			•	•
[206]	FB	15	900	GC, XANES	H ₂ S, COS, Sol	4 SK	•			
[194]	WS	hoch	900	IR, IC	Sol	1 BM	•		•	
[219]	Flash-Py	100 – 10 ⁶	1300	GC	Thiophene	5 SK, 2 BK	•			
[233]	FB	10, hoch	900	GC	H ₂ S, COS	1 BK	•			
[15]	Ofen	ca. 2·10 ⁴	1400	MBMS	H ₂ S, SO ₂	6 SK, 4 BK		•		
[16]	FR	hoch	1300	MBMS	COS, H ₂ S, SO ₂	2 SK		•		
[31]	FR	hoch	1000	XANES	Sol	1 BK	•		•	•
[174]	Ofen	5	800	FTIR	SO ₂ , COS	1 SK	•			
[2]	SF, WS	hoch	1050	CCM	SO ₂ , SO ₃	3 SK			•	•
[63]	SF	hoch	1200	n/a	SO ₂ , Sol	1 BK			•	•
[228]	TGA	40	950	FTIR	SO ₂ , COS	1 BK, 1 BM	•		•	•
[231]	TGA, FB	10, hoch	800	MS	SO ₂	4 BK, 7 MV	•			
[236]	TGA, FB	10, hoch	900	MS	H ₂ S, SO ₂ , COS, CS ₂	1 SK, 2 MV	•			
[126]	Ofen	5	1025	MS	SO ₂ , H ₂ S	2 SK, 3 MV	•			
[223]	TGA, FB	10, 50, hoch	1000	MS	H ₂ S, SO ₂	2 BK, 3 MV	•			
[224]	TGA, FB	10, hoch	1500	MS	SO ₂	2 BK, 3 MV	•			•
[59]	TGA	30	1000	FTIR	H ₂ S, COS, SO ₂	1 SK, 1 Koks			•	•
[60]	TGA	10 – 70	1000	FTIR	H ₂ S, COS, SO ₂	1 SK	•			•
[222]	TGA, FB	10, hoch	800	MS	SO ₂	1 BK, 2 MV	•			
[201]	Ofen, FB,	30, hoch	500, 1150	IC	Sol	2 BM	•		•	
[35]	Ofen, FB	10, hoch	950	GC	H ₂ S, COS	1 SK	•	•		
[127]	FB	5, 10, 15	700	GC, XPS	H ₂ S, Sol	2 SK	•			

^a FB: Festbett, FR: Fallrohr, TGA: Thermogravimetrische Analyse, SF: Staubfeuerung, WS: Wirbelschicht

^b BK: Braunkohle, BM: Biomasse, MV: Modellverbindung, SK: Steinkohle

Tabelle wird auf nächster Seite fortgesetzt

Ref	Reaktor ^a	Heizrate [Kmin ⁻¹]	T _{max} [°C]	Messmethoden	Schwefelverbindungen	Brennstoffe ^b	Atmosphäre			
							N ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	O ₂ /CO ₂
[8]	FB	17 – 30	1000	GC	H ₂ S, SO ₂	5 SK	•			
[199]	Ofen, FB,	30, hoch	500, 1150	IC	Sol	2 BM	•		•	
[150]	Ofen	hoch	1100	MBMS	SO ₂	4 BM, 1 SK			•	
[186]	Ofen	5	1025	MS, GC	H ₂ S, SO ₂ , CH ₄ S, org. S	4 BK	•			
[237]	FB	5	1000	GC	H ₂ S, COS, CH ₄ S	3 SK, 1 BK	•			•
[116]	FB	3000	1150	IC	Sol	6 BM			•	
[96]	Ofen	100 – 150	745	GC, XPS	H ₂ S, COS, Teer, Sol	3 BK, 4 SK	•			
[133]	Ofen	5	1025	MS, XPS	H ₂ S, SO ₂ , Sol	2 BK, 2MV	•			
[158]	WS	hoch	800	n/a	SO ₂ , Sol	2 SK	•			
[220]	FB	5	800	FPD, FID	Gas-S	1 SK	•			
[144]	TGA, FB	5, 20, 10 ⁵	920	MS	H ₂ S, COS, CS ₂ , SO ₂ , CH ₄ S, C ₂ H ₆ S	10 SK	•			
[27]	FB, TGA	5, 10	950	CHNS, GC	Sol, Teer	1 SK, 1 BK, 1 MV	•			
[98]	Flugstrom	hoch	1300	n/a	SO ₂	1 BK			•	•
[29]	FB	10	650	GC	H ₂ S, COS, CH ₄ S	1 BK, MV	•			
[26]	FB	10	650	GC	H ₂ S, COS, CH ₄ S, CS ₂	1 SK, 1 BK	•			
[181]	FB	5	900	GC	H ₂ S, COS	3 SK, 1BK, 8 MV	•			
[81]	Ofen	5	1000	div.	Sol	1 SK, 1 MV	•			
[177]	Ofen	hoch	1350	GC	H ₂ S, COS, CH ₄ S, SO ₂ , CS ₂	15 SK	•			
[70]	FB	6·10 ⁵ , 300	1200	GC	H ₂ S, COS, CS ₂ , Thiophene	3 SK, 1BK	•			
[80]	Ofen	5	1700	div.	Sol	1 SK	•			
[179]	TGA	10	750	FTIR	SO ₂ , COS, H ₂ S	4 SK	•			
[188]	TGA, FR	20, 100, 4·10 ⁵	960	ISE	H ₂ S, Teer	1 SK	•			
[10]	TGA	30	900	FTIR	H ₂ S, SO ₂ , Teer-S	1 BK, 7 SK 3 MV	•		•	
[95]	WS	hoch	850	IC	Sol	3 SK			•	
[22]	Pyroprobe	ca. 10 ⁶	1000	GC	CH ₄ S, COS, CS ₂ , H ₂ S, SO ₂	1 SK, 1 BK, MV	•			
Summe							56	11	24	18

^a FB: Festbett, FR: Fallrohr, TGA: Thermogravimetrische Analyse, SF: Staubfeuerung, WS: Wirbelschicht

^b BK: Braunkohle, BM: Biomasse, MV: Modellverbindung, SK: Steinkohle

2.4.2 Chlorverbindungen

Die Konzentrationen und Bindungsformen von Chlor variieren in verschiedenen pflanzlichen Biomassen [48, 101]. In holzartiger Biomasse ist die Menge in der Regel gering und liegt oft unter 0,01 %. Halmgutartige Biomasse enthält in der Regel mehr Chlor als holzartige Biomasse. Die Chlorkonzentration liegt in der Regel zwischen 0,1 und 0,6% [214]. Das in der Biomasse enthaltene Chlor wird in wasserlösliches und wasserunlösliches Chlor unterteilt. Wasserlösliches Chlor macht einen großen Teil des Gesamtchlors in pflanzlicher Biomasse aus und ist überwiegend als Salz in Form von Natrium-, Kalium- und Calciumchlorid (NaCl , KCl , CaCl_2) gebunden [134, 213]. Aufgrund des hohen Kaliumgehalts in der Biomasse liegt Chlor hauptsächlich als KCl vor, das als eine der wichtigsten Komponenten bei der Chlorfreisetzung angesehen wird.

Bei thermochemischen Umwandlungsprozessen von Biomasse wird Chlor hauptsächlich während der Entgasungsphase freigesetzt. Untersuchungen verschiedener holzartiger Biomassen in einem Festbettreaktor mit Aufheizraten von 30 K min^{-1} zeigen, dass 60 – 80 % der Chlorfreisetzung während der Pyrolyse erfolgt [199, 201]. Weitere Untersuchungen von Biomasse mit hohen Chlorgehalten zeigen, dass 40 – 60 % des Chlors während der Pyrolyse bei Temperaturen von 500 – 800 °C freigesetzt werden [102, 106, 107, 116]. Eine weitere Studie [160] stellt fest, dass bei der Pyrolyse von Baumrinde nur wenig Chlor im Koks verbleibt. Es wird vermutet, dass die Freisetzung von Chlor bei der Pyrolyse von Biomasse bei niedrigen Temperaturen unter anderem durch die Reaktion von KCl mit Carboxylgruppen (R-COOH) nach Gleichung (2.25) erfolgt [199, 201]. Eine weitere Studie [14] zeigt, dass die Zugabe von KCl in Form einer wässrigen Lösung zu chlorfreiem Holz zu einer Freisetzung von 30 – 50 % des Chlors durch Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C führt. Im Gegensatz dazu wird bei KCl -beladenem Sand bei Temperaturen unter 600 °C keine signifikante Chlorfreisetzung beobachtet [14]. Die Hypothese der Chlorfreisetzung nach Gleichung (2.25) wird durch weitere Untersuchungen gestützt, die bei der Pyrolyse im Temperaturbereich von 200 bis 700 °C eine relativ geringe Kaliumfreisetzung im Vergleich zur Chlorfreisetzung beobachten [102, 106, 107, 116, 199, 201].

Die Freisetzung von anorganischem Chlor kann durch Verdampfung der im Brennstoff enthaltenen Metallchloride (MeCl) erfolgen. Die Siedepunkte von Natriumchlorid und Kaliumchlorid liegen bei 1461 und 1413 °C. Beide Salze gehen bereits bei Temperaturen von 801 °C (NaCl) bzw. 773 °C (KCl) in die flüssige Phase über.

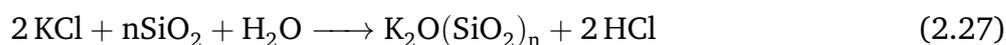
Metallchloride können mit Wasser nach Gleichung (2.26) unter Freisetzung von Chlorwasserstoff reagieren [107]. Björkman und Strömberg führen die Freisetzung von HCl auf Gleichung (2.27) zurück, in der Kaliumchlorid mit Siliciumoxid reagiert [14]. Weitere Studien legen die Wechselwirkung von Natriumchlorid nach Gleichung (2.28) zugrunde [36, 120]. Metallchloride können zusätzlich mit SO_2 reagieren. Bei diesen Reaktionen wird ebenfalls Chlorwasserstoff freigesetzt

und Schwefeldioxid durch Kalium bzw. Calcium gebunden (Gleichungen (2.29) und (2.30)).

Freigesetzter Chlorwasserstoff kann in der Gasphase durch Sauerstoff nach Gleichung (2.31) zu molekularem Chlor [44] oxidiert werden. Das molekulare Chlor kann wiederum mit Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid und Chlorwasserstoff reagieren (Gleichung (2.32)). Weitere Untersuchungen zeigen, dass Chlor, welches bei niedrigen Temperaturen in Form von HCl freigesetzt wird, durch Sekundärreaktionen mit den im Brennstoff gebundenen Metallen zurückgewonnen werden kann [20, 91, 116]. Eine Möglichkeit ist die Reaktion mit Calciumoxid (CaO) nach Gleichung (2.33) [36] oder die Reaktion mit Kaliumcarbonat (K₂CO₃) nach Gleichung (2.34) [106, 117].

Neben der Freisetzung von HCl wird in Studien die Freisetzung von Methylchlorid (CH₃Cl) beobachtet. Untersuchungen von holzartiger Biomasse zeigen eine CH₃Cl-Bildung bei einer Temperatur von 150 °C, die bei einem Temperaturanstieg auf 300 °C deutlich zunimmt [87]. Untersuchungen mit Stroh zeigen ebenfalls eine Freisetzung von CH₃Cl in einem Temperaturbereich von 250 – 500 °C [170]. Die Freisetzung nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur ab. Weitere Untersuchungen zeigen eine Methylierungsfähigkeit von Chlor in Pektin bzw. Lignin im Temperaturbereich von 200-300 °C [40, 169].

Studien zeigen, dass sich die Gesamtchlorfreisetzung bei niedrigen Temperaturen in einer CO₂-Atmosphäre im Vergleich zu einer N₂-Atmosphäre sowohl bei Kohle als auch bei Biomasse kaum ändert [14, 122]. Bei Temperaturen über 800 °C überwiegt in einer CO₂-reichen Atmosphäre die Chlorfreisetzung, da Koks durch die Vergasungsreaktion nach Gleichung (2.3) umgesetzt und das in der Brennstoffmatrix enthaltene Chlor freigesetzt wird.



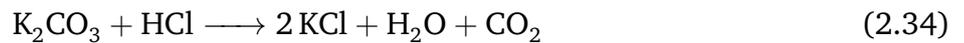


Tabelle 2.4 fasst experimentelle Studien zur Chlorfreisetzung aus festen Brennstoffen in absteigender Reihenfolge nach dem Jahr der Veröffentlichung zusammen. Im Vergleich zur Freisetzung von Schwefelverbindungen (Tabelle 2.3) befassen sich weniger Studien mit der Freisetzung von Chlor aus festen Brennstoffen.

Die Freisetzung von Chlor in einer N_2 -Atmosphäre wird in 23 Studien untersucht. In zwölf Studien wird C-Freisetzung in einer CO_2 -Atmosphäre untersucht. 15 Studien befassen sich mit der Chlorfreisetzung in einer O_2/N_2 -Verbrennungsatmosphäre. Nur drei Studien untersuchen die Chlorfreisetzung unter Oxyfuel-Bedingungen. Die geringe Anzahl der Studien belegt den bestehenden Forschungsbedarf. Darüber hinaus betrachten nur wenige Studien die Freisetzung von Schwefel und Chlor gleichzeitig, obwohl Wechselwirkungen bei der Freisetzung der beiden Elemente festgestellt werden. Außerdem wird in vielen Studien die Chlorfreisetzung aus Feststoffproben bestimmt. In den Studien wird nicht untersucht, in welcher Form Chlor in die Gasphase freigesetzt wird und welche Schadstoffe in der Gasphase zu erwarten sind. Wird Chlor in der Gasphase bestimmt, erfolgt dies in der Regel über die HCl-Konzentration. Andere Chlorverbindungen werden in der Regel nicht berücksichtigt. Nur eine Studie untersucht die Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen. Dies unterstreicht die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen. Während sich die Mehrheit der Studien mit der Chlorfreisetzung aus Kohle befasst, besteht im Bereich der Biomasse Forschungsbedarf.

Tabelle 2.4: Studien zur experimentellen Bestimmung der Freisetzung von Chlorverbindungen in festen Brennstoffen in Anlehnung an [66], bearbeitet und ergänzt

Ref	Reaktor ^a	Heizrata [Kmin ⁻¹]	T [°C]	Messmethoden	Chlorverbindungen	Brennstoffe ^b	Atmosphäre			
							N ₂ ^c	CO ₂ ^d	O ₂ /N ₂	O ₂ /CO ₂
[226]	Flugstrom	hoch	1100	MS	HCl	1 BM	•	•		
[225]	Flugstrom	hoch	1300	MS	HCl	1 BM	•	•	•	•
[175]	Flugstrom	hoch	1300	FTIR	HCl	1 SK		•		
[168]	FR	hoch	1123	UV, FTIR	HCl	2 SK, 2 BM			•	
[68]	Flugstrom	hoch	1300	MS	HCl	1 SK	•		•	
[210]	TGA	10 –1000	850	GC	HCl, Sol	5 BM, 4 MV	•			
[165]	Ofen, FR	niedrig, hoch	1123	FTIR, IC	HCl, Sol	3 BM	•		•	
[67]	TGA	10, 20	900	MS	HCl	2 SK	•			•
[28]	FB	ca. 1000	1200	CHNS, XPS	Sol	2 BM	•			
[232]	FR	hoch	1400	FTIR	HCl	1 SK			•	
[161]	FB	10	400	IC	Gas-Cl, Sol	1 MV	•			
[193]	Ofen	hoch	1400	MBMS	Cl, HCl, NaCl	6 BK		•		
[170]	Drehrohr, FB	<50	600	GC	Sol, CH ₃ Cl	6 BM, 1 MV	•			
[18]	Ofen	hoch	1500	MBMS	HCl, NaCl, KCl	1 SK		•		
[23]	SF	hoch	1300	FTIR	HCl	7 SK, 1 BK			•	•
[17]	Ofen	hoch	1400	MBMS	HCl, NaCl, KCl	6 SK, 2 BK		•		
[160]	FB, FR	10, 6·10 ⁴	900	IC	Gas, Teer, Sol	1 BM, div. Kokse	•			
[106]	FB	hoch	1300	GC, IC	HCl, Sol	2 BM			•	
[194]	WS	hoch	900	IR, IC	Sol	1 BM	•		•	
[196]	FB	400	1000	IR, IC	HCl, Cl ₂ , Sol	2 SK	•	•		
[197]	FB	10	1000	IR, XPS, XANES	HCl, Cl ₂ , Sol	8 SK	•			
[15]	Ofen	ca. 2·10 ⁴	1400	MBMS	HCl, NaCl, KCl	6 SK, 4 BK		•		
[16]	FR	hoch	1300	MBMS	HCl, NaCl, KCl	2 SK		•		
[107]	FB	2400	1150	IC	Sol	1 BM	•		•	
[201]	Ofen, FB,	30, hoch	500, 1150	IC	Sol	2 BM	•		•	

^a FB: Festbett, FR: Fallrohr, TGA: Thermogravimetrische Analyse, SF: Staubfeuerung, WS: Wirbelschicht

^b BK: Braunkohle, BM: Biomasse, MV: Modellverbindung, SK: Steinkohle

^c einschließlich Ar, ^d einschließlich H₂O

Tabelle wird auf nächster Seite fortgesetzt

Ref	Reaktor ^a	Heizrate [Kmin ⁻¹]	T [°C]	Messmethoden	Chlorverbindungen	Brennstoffe ^b	Atmosphäre				
							N ₂ ^c	CO ₂ ^d	O ₂ /N ₂	O ₂ /CO ₂	
[199]	Ofen, FB,	30, hoch	500, 1150	IC	Sol	2 BM	•		•		
[150]	Ofen	hoch	1100	MBMS	NaCl, KCl, HCl	4 BM, 1 SK			•		
[191]	Ofen, FB, FR	10, hoch	1600	NDIR, XPS	HCl, Sol	1 SK	•	•			
[195]	FB	10	800	IR, AAS	HCl, Sol	14 SK, 2 BK, 4 MV	•				
[122]	WS	hoch	950	Titration	Sol	3 SK	•	•			
[116]	FB	3000	1150	IC	Sol	6 BM			•		
[87]	FB	10	350	MS	CH ₃ Cl	6 BM	•		•		
[102]	Ofen	3000, 30	1050	IC	Sol	1 BM	•				
[178]	TGA	10	750	FTIR, IC	HCl, Gas-Cl	4 SK	•				
[14]	FB	50	900	IC	Sol	5 BM, MV	•	•			
[95]	WS	hoch	850	IC	Sol	3 SK			•		
Summe							23	12	15	3	

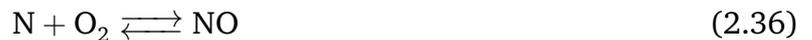
^a FB: Festbett, FR: Fallrohr, TGA: Thermogravimetrische Analyse, SF: Staubfeuerung, WS: Wirbelschicht

^b BK: Braunkohle, BM: Biomasse, MV: Modellverbindung, SK: Steinkohle

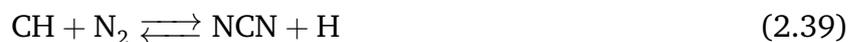
^c einschließlich Ar, ^d einschließlich H₂O

2.4.3 Stickstoffverbindungen

Die Bildung von Stickstoffoxiden (NO_x) wird in die thermische, prompte und brennstoffgebundene Bildung unterteilt. Die thermische Bildung resultiert aus der Oxidation von dem in Verbrennungsumosphäre enthaltenen molekularen Stickstoff. Dabei wird im ersten Schritt gemäß Gleichung (2.35) die Dreifachbindung des molekularen Stickstoffs durch ein Sauerstoffatom aufgebrochen [229]. Das entstandene Stickstoffatom reagiert anschließend nach den Gleichungen (2.36) und (2.37) zu NO [62, 229]. Für die Aufspaltung der Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls nach Gleichung (2.35) ist eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich. Die Reaktion findet bei Temperaturen über 1300°C statt.



Die prompte NO_x -Bildung ist auf den Angriff von Kohlenwasserstoffradikalen auf N_2 zurückzuführen. In frühen Studien wurde angenommen, dass die Kohlenwasserstoffradikale nach Gleichung (2.38) zu Cyanwasserstoff HCN reagieren [76, 140]. Mittlerweile wird davon ausgegangen, dass die Reaktion durch das Einfügen von CH-Radikalen in die N_2 -Dreifachbindung nach Gleichung (2.39) erfolgt [39, 147]. Das Gebildete HCN beziehungsweise NCN wird schließlich zu NO oxidiert. Wie bei der thermischen NO_x -Bildung erfolgt der Mechanismus erst bei Temperaturen über 1300°C [77].

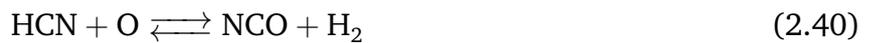


Bei der Verbrennung von Biomasse werden selten Temperaturen von über 1300°C erreicht, bei denen die thermischen und prompten NO_x -Bildungswege aktiv werden. Daher ist die Umwandlung von brennstoffgebundenem Stickstoff die relevante Quelle für NO_x -Emissionen bei der Verbrennung von Biomasse [72, 183].

Brennstoffgebundene NO_x -Emissionen resultieren aus der Oxidation von Stickstoff, der im

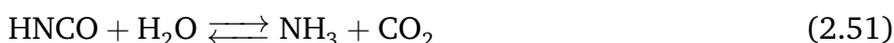
Brennstoff gebunden ist [72]. Ein Teil des gebundenen Stickstoffs wird während der Pyrolyse in Form von flüchtigen Bestandteilen hauptsächlich als Cyanwasserstoff (HCN), Isocyanensäure (HNCO) und Ammoniak (NH₃) freigesetzt [72, 77]. Die NO_x-Vorläufer reagieren im zweiten Schritt weiter. Sie können je nach Temperatur und Umgebungsbedingungen zu Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂) und Distickstoffmonoxid (N₂O) oxidiert werden oder molekularen Stickstoff (N₂) bilden. Im Folgenden werden die wichtigsten Reaktionsschritte der drei NO_x-Vorläufer zusammengefasst:

Cyanwasserstoff (HCN) kann nach Gleichung (2.40) zu Isocyanat (NCO) und Wasserstoff (H₂) reagieren [140]. Isocyanat kann in einem zweiten Schritt nach den Gleichungen (2.41) und (2.42) zu NO oxidiert werden [69, 141]. Außerdem kann NCO mit NO zu N₂O und CO oxidiert werden Gleichung (2.43) beziehungsweise zu N₂ und CO₂ Gleichung (2.44) reagieren [238]. Cyanwasserstoff kann die Bildung von HNCO nach Gleichung (2.45) begünstigen [142]. HCN begünstigt die Bildung von Ammoniak-Radikalen (NH und NH₂) nach den Gleichungen (2.46) und (2.47) [140, 142].



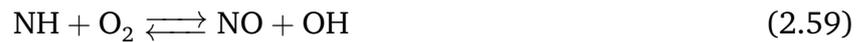
Isocyanensäure (HNCO) reagiert im ersten Reaktionsschritt nach den Gleichungen (2.48) und

(2.50) zu NCO [11, 217], welches im zweiten Reaktionsschritt nach den Gleichungen (2.42) und (2.44) zu NO, N₂O oder N₂ reagieren kann [77]. HNCO kann mit H₂O zu NH₃ gemäß Gleichung (2.51) reagieren [34, 212].



Ammoniak (NH₃) kann wie Isocyansäure zu NO, N₂O oder N₂ reagieren. Die Reaktion läuft in mehreren Stufen ab. Unabhängig vom Produkt reagiert NH₃ zunächst zu NH₂ nach den Gleichungen (2.52) und (2.54) [137, 171, 190]. NH₂ kann in der Anwesenheit von NO oder NO₂ zu N₂ (Gleichung (2.55)) beziehungsweise zu N₂O reagieren (Gleichungen (2.56)). Eine Reaktion von NH₂ zu NH nach den Gleichungen (2.57) und (2.58) ist ebenfalls möglich [114, 115]. In Gegenwart von Sauerstoff kann NH nach Gleichung (2.59) zu NO oxidiert werden [143]. Ist NO in der Atmosphäre vorhanden, kann NH nach Gleichung (2.60) zu molekularem Stickstoff reagieren [77]. In Interaktion mit CO₂ kann NH₃ zu HNCO nach Gleichung (2.61) reagieren [34, 212]. Die Zwischenprodukte NH und NH₂ können ebenfalls zu HNCO in Wechselwirkung mit CO₂ und CO nach den Gleichungen (2.62) und (2.63) reagieren.





Stickstoffmonoxid (NO) kann neben den oben aufgeführten Reaktionsmechanismen durch die Reaktion von N_2O mit Sauerstoff nach Gleichung (2.64) entstehen. Gebildetes NO wird unter bestimmten Randbedingungen zu N_2 reduziert. Eine Möglichkeit ist die Reduktion durch NH_3 gemäß Gleichung (2.65). Eine weitere Option ist die Wechselwirkung mit Kohlenstoffverbindungen. Dabei kann NO zum einen durch Kohlenstoffmonoxid (CO) nach Gleichung (2.66) oder durch elementaren Kohlenstoff (C) nach Gleichung (2.67) zu N_2 reduziert werden.

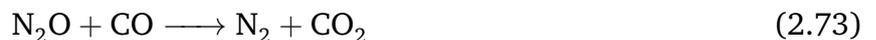
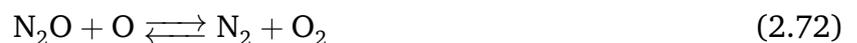


Stickstoffdioxid (NO_2) entsteht durch die Reaktion von NO mit einem HO_2 -Radikal nach Gleichung (2.68) [11]. Das Radikal kann durch die Zersetzung des Brennstoffs oder durch die

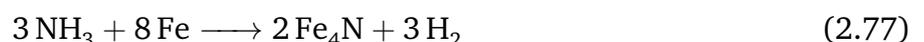
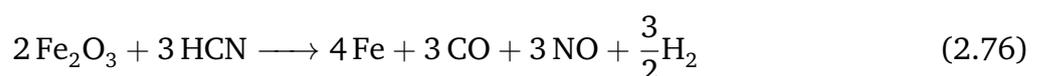
Reaktion der im Brennstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff gebildet werden [152]. Entandenes NO₂ kann durch Wasserstoff (H) oder Kohlenstoffmonoxid mit Hilfe katalytischer Effekte nach den Gleichungen (2.69) und (2.70) zu NO reduziert werden [139, 152].



Distickstoffmonoxid (N₂O): Wie oben dargelegt, ist eine Reaktion von Distickstoffmonoxid (N₂O) zu Stickstoffmonoxid (NO) möglich. Die Reduktion von N₂O kann durch Wasserstoff (H) oder Sauerstoff (O) nach den Gleichungen (2.71) und (2.72) erfolgen [115]. Eine Reduktion von Distickstoffmonoxid durch CO zu N₂ nach Gleichung (2.71) ist ebenfalls möglich.



Mineralien beeinflussen die NO_x-Bildung. Calcium, Magnesium und Eisen können die Bildung von NO_x und deren Vorläufersubstanzen reduzieren. Metalle begünstigen die N₂-Bildung sowohl durch katalytische Effekte als auch durch Reaktionen nach den Gleichungen (2.74) – (2.78) [30, 124, 151, 218].





Studien belegen, dass bei der Verbrennung von Biomasse vergleichbare [110] oder höhere [58] NO_x -Mengen freigesetzt werden als bei der Verbrennung von Kohle. Die Höhe der Stickstoffemissionen ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Zu den Einflussgrößen zählen die Brennstoffeigenschaften, insbesondere die Art der Biomasse, der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt, der Feuchtegehalt, die Partikelgröße sowie die Prozessbedingungen [9, 72, 86, 88, 121, 187]. Zu den Prozessbedingungen gehören die Verbrennungstemperatur, das Verbrennungsluftverhältnis und die Zusammensetzung der Umgebungsluft. Untersuchungen zeigen, dass HCN und NH_3 die wichtigsten Vorläufersubstanzen bei der Bildung von NO_x sind. Diese werden beim Zersetzen der in der Biomasse enthaltenen Proteine freigesetzt und reagieren unter sauerstoffreichen Bedingungen weiter zu NO_x [30, 162, 164].

Untersuchungen mit niedrigen Aufheizraten in einer Argon-Atmosphäre zeigen bei Temperaturen ab etwa 180°C eine Stickstofffreisetzung in Form von HCN, NH_3 , HCNCO und NO [164]. Die Autoren führen die N-Freisetzung auf den Abbau von Aminosäuren zurück und untersuchen in einer weiteren Studie drei Aminosäuren, welche in Stroh enthalten sind. Bei allen drei Aminosäuren (Phenylalanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure) wird die Freisetzung von HCN, NH_3 , HCNCO und NO bei Temperaturen zwischen 180 und 800°C beobachtet [163].

Flash-Pyrolyse-Experimente mit Stroh, Kiefernholz und Sojabohnen in einer Ar-Atmosphäre zeigen eine Abnahme der HCN-Konzentration mit steigender Temperatur in einem Temperaturbereich von 600 bis 1200°C [227]. Die NH_3 -Konzentrationen weisen einen steigenden Trend bis zu einer Temperatur von 800°C auf, bevor sie fallen. Die Autoren vermuten eine Reduktion von HCN und NH_3 zu N_2 . Die Studie [227] zeigt deutlich höhere Konzentrationen von HCN im Vergleich zu NH_3 . Es wird vermutet, dass heterozyklischer Stickstoff durch Polymerisationsreaktionen zwischen Lignin, Cellulose, Hemicellulose und Proteinen gebildet wird. Die Bildung von heterozyklischem Stickstoff führt bei der Zersetzung zu einer höheren Freisetzung von HCN im Vergleich zu NH_3 [227]. Experimente in einer Laborwirbelschicht mit Weizenstroh zeigen, dass eine CO_2 -reiche Atmosphäre die Bildung von NH_3 hemmt und die HCN-Ausbeute fördert [123]. Die Studie zeigt außerdem, dass CO_2 die Gesamtfreisetzung von NH_3 und HCN sowohl für Kohle als auch für Biomasse unterdrückt, wodurch mehr Brennstoff-N in N_2 umgewandelt werden kann.

Meng et al. [135] untersuchen die N-Freisetzung bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung von roher und torrefizierter Biomasse (Reishülsen und getrocknete Getreideschlempe) in einem Fallrohrreaktor. Die Studie zeigt eine höhere NO-Bildung im Vergleich zur HCN-Bildung bei einer Temperatur von 1127°C , während die NH_3 -Bildung als vernachlässigbar eingestuft wird (< 20 ppm). Die NO-Freisetzung ist in der $21\% \text{O}_2/\text{N}_2$ -Atmosphäre um $2 - 6\%$ höher als in der

21 % O₂/CO₂-Atmosphäre. Die Autoren beobachten zudem eine höhere HCN-Bildung während der Verbrennung in der O₂/N₂-Atmosphäre. Aufgrund der hohen HCN-Konzentrationen ist davon auszugehen, dass der Verbrennungsprozess an der Position der Gasmessungen nicht vollständig abgeschlossen ist. Durch eine Torrefizierung werden in beiden Atmosphären geringere HCN- und höhere NO-Emissionen beobachtet. Die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration von 21 auf 30 % in der CO₂-reichen Atmosphäre reduziert die HCN-Freisetzung und erhöht die NO-Bildung. In der Studie werden 28 – 38 % des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs in der Gasphase als HCN und NO nachgewiesen. Die NO₂-Bildung wird als vernachlässigbar eingestuft [135].

Kazanc et al. [110] untersuchen ebenfalls in einem Fallrohrreaktor die NO_x-Emissionen bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung von Zuckerrohrrückständen und deren Mischungen mit Kohle bei 1127 °C. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls höhere NO_x-Emissionen in einer 21 % O₂/N₂-Atmosphäre sowohl für Zuckerrohrrückstände als auch für deren Mischungen mit Kohle.

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Studien zur NO_x-Bildung in stickstoffreichen Atmosphären durchgeführt. Glarborg et al. [77] fassen einige dieser Studien und die Mechanismen der NO_x-Bildung zusammen. Während die Bildung von NO_x aus Kohle bei der Oxyfuel-Verbrennung in einigen Studien untersucht werden [5, 38, 94, 97, 98, 110, 113, 128, 154, 189, 202], existieren nur wenige Untersuchungen zur Stickstofffreisetzung aus Biomasse. Wie bei den durchgeführten Untersuchungen zur Freisetzung von Schwefel- und Chlor-Verbindungen liegen nur wenige Studien vor, welche die Stickstoffemissionen bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung vergleichen. Sofern ein Vergleich durchgeführt wird, erfolgt dies überwiegend mit Experimenten mit niedrigen Aufheizraten. Experimente mit hohen Aufheizraten werden ebenfalls überwiegend im Labormaßstab durchgeführt. Es besteht Forschungsbedarf in der Freisetzung und Bildung von Stickstoffverbindungen sowohl bei der Entgasung als auch bei der Verbrennung unter Oxyfuel-Bedingungen.

In dieser Arbeit sollen Experimente sowohl bei niedrigen Aufheizraten als auch bei realen Aufheizraten in verschiedenen Atmosphären zu einem besseren Verständnis der S-, Cl- und N-Emissionen während der Oxyfuel-Verbrennung beitragen und die Unterschiede zur konventionellen Verbrennung aufzeigen.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Charakterisierung der Brennstoffe

In dieser Dissertation wird die Freisetzung von Schadstoffen bei der Verbrennung von pflanzlicher Biomasse untersucht. Als nachwachsende Brennstoffe werden Walnusschalen (WNS), Buchenholz (BW) und torrefiziertes Pappelholz (TP) verwendet. Die Walnusschalenpartikel weisen einen mittleren Durchmesser von $d_{50,WNS} = 141 \mu\text{m}$ auf. Die Partikelgrößen liegen im Bereich von $85 - 235 \mu\text{m}$. Die Buchenholzpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von $d_{50,BW} = 227 \mu\text{m}$. Die Partikelgrößen variieren zwischen $90 - 300 \mu\text{m}$. Die torrefizierten Pappelholzpartikel weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von $d_{50,TP} = 175 \mu\text{m}$ auf. Die Partikelgrößen bewegen sich zwischen $50 - 275 \mu\text{m}$. Abbildung 3.1 veranschaulicht die Summenverteilung der Partikelgrößen der drei Brennstoffe. In der Tabelle 3.1 werden die Größen zusammengefasst.

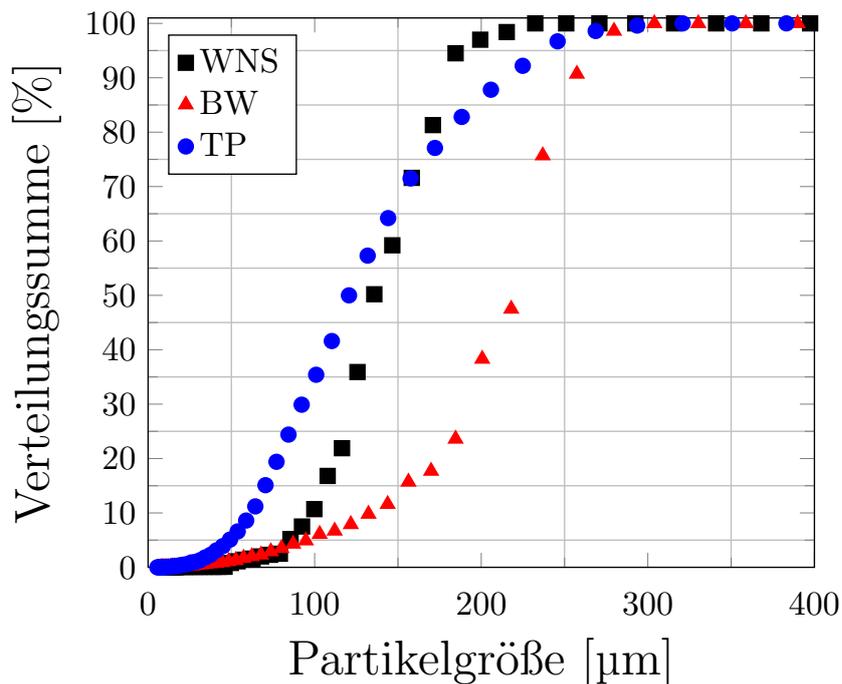


Abbildung 3.1: Partikelgrößenverteilung von Walnusschalen (WNS), Buchenholz (BW) und torrefiziertem Pappelholz (TP)

Der Feuchte-, Flüchtig- und Aschegehalt der drei Brennstoffe wird nach den deutschen Normen DIN 51718, DIN 51719 und DIN 51720 [51–53] bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt der

Tabelle 3.1: Partikelgrößenverteilung von Walnussschalen (WNS), Buchenholz (BW) und torrefiziertem Pappelholz (TP) zusammengefasst

d in μm	<100	<105	<115	<125	<135	<145	<155	<175	<185	<235
w WNS in %	10,7	16,8	21,9	35,9	50,2	59,2	71,9	81,3	94,5	100,0
d in μm	<100	<105	<125	<145	<185	<200	<215	<235	<260	<300
w BW in %	4,9	6,1	7,9	11,6	23,6	38,3	47,5	75,7	90,7	100,0
d in μm	<70	<85	<100	<120	<145	<170	<190	<225	<245	<320
w TP in %	15,1	24,4	35,4	50,0	62,4	77,1	82,8	92,4	96,7	100,0

drei Brennstoffe liegt zwischen 48,7 und 53,9 %. Der Sauerstoffgehalt der Brennstoffe variiert zwischen 40,0 und 51,5 %. Durch den Torrefizierungsvorgang weist das Pappelholz den höchsten Kohlenstoffgehalt und den niedrigsten Sauerstoffgehalt auf.

Der Schwefel-, Chlor- und Stickstoffgehalt der Brennstoffe wird nach den Normen DIN 51724, DIN 51727 und DIN 16948 bestimmt [54–56]. Der Schwefelgehalt der Brennstoffe variiert zwischen 0,014 und 0,040 %, wobei die Walnussschalen und das torrefizierte Pappelholz den gleichen Gehalt aufweisen. Der in den Brennstoffen gebundene Stickstoffgehalt liegt zwischen 0,15 und 0,21 %. Im Vergleich zu den Walnussschalen (0,29 %) und der torrefizierten Pappel (0,19 %) ist im Buchenholz mit 0,05 % am wenigsten Chlor enthalten.

Die Ultimat- und Proximatanalysen sowie die Aschezusammensetzung sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Brennstoffe haben vergleichbare Aschegehalte (0,50 – 0,64 %). Die Zusammensetzung der Asche unterscheidet sich. Die Walnussschalen weisen einen hohen Kaliumgehalt auf, während das Buchenholz einen hohen Calciumgehalt enthält. Der Calcium- und Kaliumgehalt der torrefizierten Pappel liegt zwischen dem der Walnussschalen und dem des Buchenholzes (Tabelle 3.2). Das Buchenholz enthält mit 10,22 % den höchsten Siliziumgehalt und den höchsten Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (84,7 %). Die Brennwerte der Brennstoffe liegen zwischen 19,5 und 21,2 MJ kg⁻¹.

Tabelle 3.2: Ultimat-, Proximat- und Ascheanalyse der eingesetzten Brennstoffe

	WNS	BW	TP
<i>Ultimatanalyse^a</i>			
Kohlenstoff C [%]	48,73	46,40	53,86
Stickstoff N [%]	0,15	0,19	0,21
Wasserstoff H [%]	6,30	4,14	5,74
Schwefel S [%]	0,040	0,014	0,040
Chlor Cl [%]	0,290	0,050	0,190
Sauerstoff O ^b [%]	44,49	51,46	39,96
<i>Proximatanalyse</i>			
Asche [%]	0,64	0,71	0,50
Flüchtige [%]	81,07	84,70	77,69
Brennwert [MJ kg ⁻¹]	20,51	19,47	21,16
<i>Zusammensetzung der Asche</i>			
Aluminium Al [%]	0,16	0,74	0,11
Calcium Ca [%]	7,93	30,38	21,59
Eisen Fe [%]	0,21	0,77	0,42
Kalium K [%]	29,14	4,81	12,20
Magnesium Mg [%]	1,33	2,05	2,53
Natrium Na [%]	1,63	0,59	1,78
Phosphor P [%]	1,41	1,01	1,30
Silizium Si [%]	1,01	10,22	0,75

^a wasserfrei ^b aus Differenz

3.2 Bestimmung der Schadstoffe in der Gasphase

Eine zuverlässige quantitative Bestimmung der Schadstoffe in der Gasphase ist für diese Arbeit von großer Bedeutung. Es werden zwei Gasanalysatoren mit unterschiedlichen analytischen Messtechniken zur Bestimmung der Versuchsatmosphäre und zur Bestimmung von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen eingesetzt. In den folgenden Abschnitten wird die Funktionsweise der Massenspektrometrie (MS) und der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) sowie die Kalibrierung der Messgeräte beschrieben.

3.2.1 Massenspektrometrie

Bei der Massenspektrometrie wird die Gaskonzentration durch Ionisierung von Molekülen in der Gasphase bestimmt. Ein Massenspektrometer besteht im Wesentlichen aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Die zu analysierenden Gasmoleküle werden in einem Vakuum mit energiereichen Elektronen beschossen, die von einer Ionenquelle bereitgestellt werden¹. Beim Auftreffen der Ionen auf die zu analysierenden Moleküle werden Elektronen abgespalten und es entstehen geladene Molekül-Ionen (Haupt-Ionen). Die Molekül-Ionen werden durch Fragment-Ionen begleitet. Diese entstehen ebenfalls durch Ionisierung, bei der ein Molekül in mehrere Ionen zerfällt. Je nach Analyt und Energie der Ionenquelle können mehrere Ionen getrennt werden, so dass mehrfach geladene Molekül-Ionen entstehen. Die Molekül- und Fragment-Ionen werden durch ihr Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) charakterisiert und dem Analysator zugeführt [79].

Im Analysator werden Molekül-Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt. Der Molekül-Ionenstrahl wird dabei entlang von vier Stabelektroden geführt². Die Stabelektroden sind quadratisch angeordnet und werden mit einer Gleichspannung beaufschlagt, welche mit einer hochfrequenten Wechselfeldspannung überlagert ist. Infolge der angelegten Spannung entsteht ein elektrisches Feld, welches Einfluss auf die Flugbahn der Molekül-Ionen hat. Je nach Größe der angelegten Spannung und Frequenz können nur Moleküle mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis den Analysator auf einer oszillierenden Bahn durchqueren und den Detektor erreichen. Die übrigen Molekül-Ionen treffen auf die Elektroden und gelangen nicht zum Detektor. Während einer Messung werden die an den Elektroden anliegenden Spannungen und Frequenzen variiert, dass ausschließlich die Molekül-Ionen der zu analysierenden Gase den Detektor erreichen. Mit zunehmender Anzahl der zu analysierenden Gase verlängert sich das Messintervall³ [79, 100].

Das eingesetzte Massenspektrometer nutzt einen Sekundärelektronenvervielfacher (*Secondary Electron Multiplier*, SEM) zur Detektion der Menge der Molekül-Ionen. Bei dieser Methode treffen die Molekül-Ionen auf eine Metall- oder Halbleiteroberfläche und lösen Sekundärelektronen aus. Diese treffen auf eine Anode, wodurch ein Stromfluss generiert wird. Der Strom wird gemessen und ist proportional zur Anzahl der auftreffenden Molekül-Ionen [79, 100].

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wird ein Quadrupol-Massenspektrometer des Modells *GAM 200* vom Hersteller *InProcess Instruments* verwendet. Dieses detektiert Molekül-Ionen mit Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen von 1 bis 100. Die Gaszufuhr erfolgt über eine Quarzkapillare mit einem Innendurchmesser von 75 μm , die auf 240 °C beheizt wird. Das Vakuum wird durch

¹Das Verfahren wird als Elektronenstoßionisation (EI) bezeichnet. Neben der EI existieren weitere Ionisationsverfahren, die an dieser Stelle nicht näher erläutert werden.

²Beschrieben wird die Funktionsweise eines Quadrupol-Massenspektrometers, welches in dieser Arbeit zum Einsatz kommt.

³Das Messintervall bezeichnet die Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen.

die Kombination aus einer Membran-Vorvakuum Pumpe und einer Turbomolekularpumpe erzeugt. Der Druck während der Messungen beträgt $6 \cdot 10^{-6}$ mbar [100].

Die zuverlässige Bestimmung von Schadstoffen in der Gasphase ist für diese Arbeit von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der geringen Gehalte an Schwefel, Chlor und Stickstoff in der Biomasse ist zu erwarten, dass die Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase sehr gering sein werden. Dies erschwert die quantitative Messung. Gleichzeitig muss sichergestellt werden, dass die Versuchsatmosphäre den Anforderungen entspricht. Daher müssen die Gaskonzentrationen von N_2 , CO_2 und O_2 ⁴, die zum Teil in hohen Konzentrationen vorliegen, gleichzeitig erfasst werden. Die Bestimmung der Konzentration von Argon (Ar) in der Versuchsatmosphäre ist von Vorteil. Diese beträgt in der Umgebungsluft 0,93 %. Eine erhöhte Menge in der Versuchsatmosphäre ist ein Anzeichen auf Undichtigkeiten an der Versuchsanlage. Da einige Schadstoffe mit Gasen in der Versuchsatmosphäre reagieren können, ist die Bestimmung der Zusammensetzung der Atmosphäre von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang hat die Erfassung der Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH_4) und Wasser (H_2O) einen hohen Stellenwert.

Durchgeführte Studien [45, 46, 175, 225] haben eine Freisetzung des im Brennstoff enthaltenen Schwefels als Schwefeldioxid (SO_2), Carbonylsulfid (COS) und Schwefelwasserstoff (H_2S) gezeigt. Darüber hinaus wird in Studien vermutet, dass Schwefel in der Biomasse als Kohlenstoffdisulfid (CS_2) und Methanthiol (CH_4S) freigesetzt wird [225, 226]. Die Bestimmung der genannten Verbindungen ist daher für die Untersuchung der Schwefelfreisetzung von Bedeutung. Wie im Abschnitt 2.4.2 beschrieben, wird bei der thermochemischen Umwandlung von Biomasse Chlor als Chlorwasserstoff (HCl) in die Gasphase überführt. In Untersuchungen [225, 226] wird zudem die Bildung von Chlormethan (CH_3Cl) und Chlorethan (C_2H_5Cl) vermutet. Die am häufigsten freigesetzten Stickstoffverbindungen bei der thermochemischen Umwandlung sind Ammoniak (NH_3), Cyanwasserstoff (HCN), Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2), Distickstoffmonoxid (N_2O) und molekularer Stickstoff (N_2) (Abschnitt 2.4.3). In Tabelle 3.4 sind die beschriebenen Verbindungen den Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen (m/z) zugeordnet. Die Übersicht listet die Haupt-Ionen (■) auf, welche bei der Ionisierung der jeweiligen Moleküle entstehen. Die Häufigkeit der zu erwartenden Fragment-Ionen ist in drei Bereiche eingeteilt (◆ 10 – 99,99 %, ▲ 0,001 – 99,99 % und ◇ ppm-Bereich). Die Übersicht zeigt Überschneidungen in den Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen der einzelnen Spezies. Insbesondere N_2 und CO_2 , die bei den Experimenten in hohen Konzentrationen in der Versuchsatmosphäre vorhanden sein werden, überschneiden sich mit allen aufgeführten Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen. Außerdem überlagern sich die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse aller Stickstoffverbindungen untereinander,

⁴Aufgrund der geringen Änderung des Dipolmomentes sind N_2 - und O_2 -Konzentrationen mit eines FTIR nicht detektierbar und müssen mit MS analysiert werden (Abschnitt 3.2.1).

was die quantitative Bestimmung der einzelnen N-Spezies erschwert. Insbesondere entstehen bei der Ionisation von NO und NO₂ Haupt-Ionen mit einem gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ($m/z = 30$). Die Fragment-Ionen von SO₂, COS, H₂S, CS₂ und CH₄S haben ebenfalls ein gleiches Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ($m/z = 32$). Aufgrund der zahlreichen Überschneidungen wird in dieser Dissertation davon abgesehen, das Massenspektrometer für die gleichzeitige Bestimmung der Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen zu verwenden.

Mit dem MS wird die Zusammensetzung der Versuchsatmosphäre (N₂, CO₂, CO, CH₄ und Ar) und die H₂S-Konzentration überwacht, die wegen der geringen Dipolmoment-Änderung mit der FTIR nicht erfasst werden kann. Die übrigen Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen werden mit der FTIR analysiert, die im Abschnitt 3.2.2 beschrieben wird. Aufgrund der instationären Versuchsbedingungen bei der thermogravimetrischen Analyse (Abschnitt 3.3) und den daraus resultierenden sich ändernden Gaskonzentrationen sind kurze Messintervalle zur Erfassung der Gase notwendig. Auf die massenspektrometrische Bestimmung der H₂O-Konzentration wird daher verzichtet.

Die Bestimmung der N₂-Konzentration in der CO₂- und O₂/CO₂-Atmosphäre ist von besonderem Interesse. Sie dient der Feststellung, ob der im Brennstoff gebundene Stickstoff zu N₂ reduziert wird und dadurch NO_x-Emissionen vermieden werden. Die Erfassung der N₂-Konzentration ist wegen den Überlagerungen der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von N₂ und CO ($m/z = 14, 28, 29$) mit dem MS nicht möglich (Tabelle 3.4). CO, das unter CO₂-reichen Bedingungen gebildet wird, würde als N₂ erfasst werden. Aufgrund einer geringen Dipolmoment-Änderung ist es ebenfalls nicht möglich die N₂-Konzentrationen mithilfe eines FTIR zu bestimmen. Es wird eine N-Massenbilanz erstellt, um Rückschlüsse über eine mögliche N₂-Bildung zu erhalten (Abschnitt 3.4.4).

Tabelle 3.3 fasst die Parameter der MS-Messmethode zusammen. Kalibriert wird das Messgerät mit 100 % N₂, 100 % CO₂ und Gasmischen. Das Messverfahren analysiert die Konzentration von sechs Gasen in einem Messintervall von $30 \pm 0,7$ s. Die Kalibrierung wird mit den maximalen Gaskonzentrationen durchgeführt, die in Tabelle 3.3 angegeben sind. Die relative Messunsicherheit beträgt 2,5 % des Messwerts.

Tabelle 3.3: Parameter der Messmethode des Massenspektrometers

Gas	Ionenstrom [m/z]	Messbereich
Ar	18, 19, 20, 36, 38, 40	0 – 1 Vol-%
N ₂	14, 15, 28, 29, 30	0 – 100 Vol-%
CO ₂	12, 13, 16, 22, 28, 29, 32, 44, 45, 46	0 – 100 Vol-%
O ₂	16, 32, 33, 34	0 – 30 Vol-%
CH ₄	16	0 – 10 Vol-%
H ₂ S	34	0 – 1000 ppm

Tabelle 3.4: Masse-zu-Ladung-Verhältnisse von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen

m/z	Atmosphäre							Schwefelverbindungen					Chlorverbindungen			Stickstoffverbindungen				
	N ₂	CO ₂	O ₂	Ar	CO	CH ₄	H ₂ O	SO ₂	COS	H ₂ S	CS ₂	CH ₄ S	HCl	CH ₃ Cl	C ₂ H ₅ Cl	NO	N ₂ O	NO ₂	NH ₃	HCN
12		▲			▲	▲			◇			▲								▲
13		◇				▲						▲								▲
14	▲				◇	◆						▲				◆	◆			▲
15						◆						◆		◆		▲			◆	
16		▲	◆		◇	■	▲	▲								▲		◆	◆	
17						▲	◆												■	
18				◇			■													
19				◇			◇													
20				◆			◇													
22		▲																		
24								◇												
26																				◆
27																				■
28	■	◆			■				◆						◆		◆			
29	◇	◇			▲										◆					
30					◇				◇							■	◆	■		
32			■					◆	◆	◆	◆	▲								
33			◇						▲	◆		▲								
34			◇					◇	▲	■	▲	▲								
35									◇	▲			◆							
36				◇						▲			■							
37													▲							
38				◇							▲		◆							

- 100 %
- ◆ 10 - 99,99 %
- ▲ 0,0001 - 10 %
- ◇ ppm

Tabelle wird auf nächster Seite fortgesetzt

m/z	Atmosphäre							Schwefelverbindungen					Chlorverbindungen			Stickstoffverbindungen				
	N ₂	CO ₂	O ₂	Ar	CO	CH ₄	H ₂ O	SO ₂	COS	H ₂ S	CS ₂	CH ₄ S	HCl	CH ₃ Cl	C ₂ H ₅ Cl	NO	N ₂ O	NO ₂	NH ₃	HCN
40				■																
44		■							▲		◆	▲					■			
45		▲										◆								
46		◇									◇	◆						◆		
47												■								
48								◆				◆								
49								◇				▲								
50								▲				▲		■						
52								▲				▲		◆						
60									■											
61									▲											
62									▲											
64								■	◇						■					
65								◇												
66								▲												
76											■									
77											▲									
78											▲									

- 100 %
- ◆ 10 - 99,99 %
- ▲ 0,0001 - 10 %
- ◇ ppm

3.2.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ist eine analytische Technik, die auf der Absorption von Infrarotstrahlung durch Moleküle basiert. Die Infrarotstrahlung versetzt dabei die Moleküle in Schwingung und Rotation. Ein FTIR-Spektrometer besteht hauptsächlich aus einer Strahlungsquelle, einem Interferometer, einer Messzelle und einem Strahlungsdetektor (Abbildung 3.2).



Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers

Die Erzeugung der Infrarotstrahlung erfolgt durch eine Infrarotstrahlenquelle, die breitbandige Strahlung aussendet. Diese wird durch ein Interferometer geleitet, welches die Infrarotstrahlung in zwei Strahlen aufteilt (Abbildung 3.3). Ein Strahl wird von einem feststehenden Spiegel und der andere von einem sich kontinuierlich bewegenden Spiegel reflektiert. Anschließend werden die Strahlen überlagert, um ein Interferogramm zu erzeugen. Dieses enthält alle Wellenlängen, die durch die Messzelle mit dem Analyten transmittiert werden. Nach Verlassen der Messzelle wird die Strahlung auf einen gekühlten Infrarot-Detektor geleitet. Durch die Anwendung einer Fourier-Transformation wird das Interferogramm in den Frequenzbereich umgewandelt, was eine gleichzeitige Erfassung aller Frequenzen des Infrarotspektrums ermöglicht. Diese Messwerte werden in ein Spektrum umgewandelt, welches die Absorption von Infrarotstrahlung durch den Analyten in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellt [6].

In Abbildung 3.4 ist ein Messspektrum dargestellt. Die Intensität der Absorption (A_λ) des Laserstrahls vom Analyten wird dabei über der Wellenlänge dargestellt. Die Absorption hängt von der Konzentration, der Temperatur und dem Druck des Gases ab. Da die Temperatur und der Druck in der Messzelle überwacht werden, kann die Konzentration bestimmt werden. Dazu werden die gemessenen Spektren mit Referenzspektren verglichen. Referenzspektren sind Spektren, die bei der Kalibrierung eines Gases aufgenommen werden. Jedem Spektrum ist eine bestimmte Gaskonzentration zugeordnet. Zur Auswertung eines Messspektrums werden die Referenzspektren überlagert und daraus Linearkombinationen erzeugt. Die Linearkombinationen werden vom Messspektrum subtrahiert, wodurch ein Restspektrum entsteht. Ziel ist es, ein möglichst geringes Restspektrum zu erzeugen. Durch die Auswertung der Linearkombinationen werden schließlich die Gaskonzentrationen bestimmt [6].

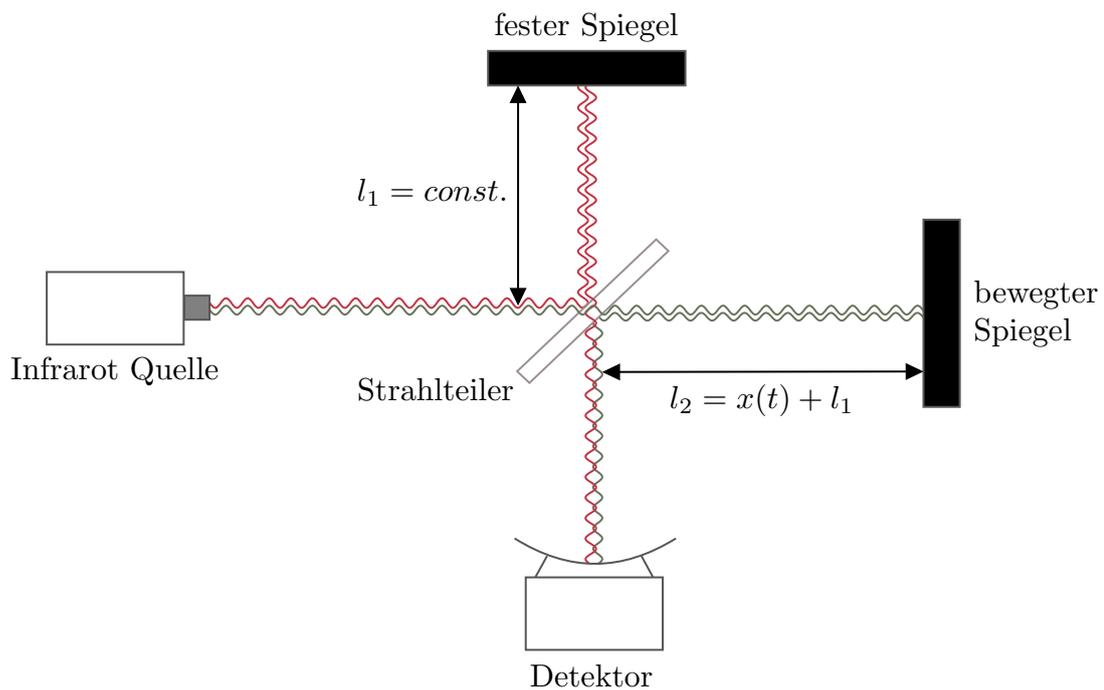


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines Michelson Interferometers nach [64]

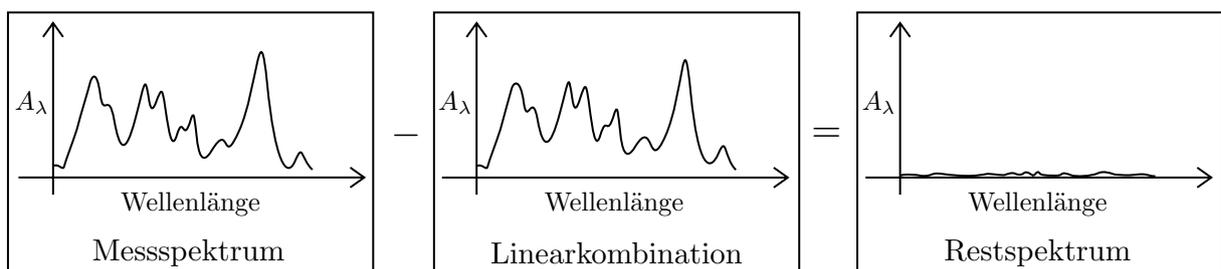


Abbildung 3.4: Auswertung von FTIR-Messspektren nach [6]

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wird ein FTIR des Modells *GasmetTM CX4000* des Herstellers *Ansyco* eingesetzt. Der Auswertebereich der Wellenlängen liegt bei $900 - 4200 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Auflösung von $7,7 \text{ cm}^{-1}$. Die optische Weglänge der Messzelle beträgt 5000 mm .

Dem FTIR wird bei den Versuchen im Flugstromreaktor das Probenentnahmesystem *SYCOS P-HOT QL (Ansyco)* vorgeschaltet. Dieses besteht im Wesentlichen aus einem Feststofffilter, der Partikel aus der Gasphase filtert, um die Messzelle zu schützen, und einer Förderpumpe, die das Gas in die Messzelle transportiert. Alle Teile des Probenentnahmesystems werden auf 200 °C beheizt, um eine Kondensation der Gase zu verhindern.

Es wird ein Messverfahren entwickelt, mit dem die Gaskonzentrationen von H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 , COS , CS_2 , CH_4S , CH_3Cl , CH_5Cl , CO , HCN , NH_3 , NO , NO_2 und N_2O qualitativ be-

stimmen werden (Tabelle 3.5). Für die Auswertung werden den verschiedenen Gasen bestimmte Auswertebereiche (Wellenlängen) zugeordnet. Die Auswertebereiche müssen die Wellenlängen enthalten, bei denen das jeweilige Gas die Infrarotstrahlung absorbiert. Außerdem sind überlappende Auswertebereiche zu vermeiden, um die Gaskonzentrationen eindeutig zuordnen zu können. Da sich eine Überschneidung der Auswertebereiche nicht immer vermeiden lässt⁵, werden für einige Gase mehrere Auswertebereiche definiert. Tabelle 3.5 fasst die Parameter der FTIR-Messmethode zusammen. Die Kalibrierung und damit die Aufnahme der Referenzspektren erfolgt für ein Gas an mehreren Kalibrierpunkten, da die Referenzspektren von der Gaskonzentration abhängig sind. Die Kalibrierung der Schadstoffe (SO₂-N₂O) erfolgt mit den spezifischen Gaskonzentrationen von 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 600 ppm und 1000 ppm. Die relative Messunsicherheit beträgt 2 % vom Messwert. Das Messintervall der FTIR-Methode beträgt 22 ± 1,0 s.

Tabelle 3.5: Parameter der Messmethode der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Gas	Auswertebereich [cm ⁻¹]	Messbereich
H ₂ O	1800 – 2000, 3200 – 3401	0 – 60 Vol-%
CO ₂	875 – 1121	0 – 100 Vol-%
CO	1994 – 2266	0 – 10 Vol-%
CH ₄	2969 – 3049	0 – 10 Vol-%
SO ₂	1162 – 1254, 1363 – 1409	0 – 1000 ppm
COS	1988 – 2112, 2266 – 2402	0 – 1000 ppm
CS ₂	1480 – 1576, 2002 – 2102	0 – 1000 ppm
CH ₄ S	865 – 1180, 2953 – 3220	0 – 1000 ppm
HCl	2946 – 3108	0 – 1000 ppm
CH ₃ Cl	911 – 1022, 1249 – 1338, 278 – 2971	0 – 1000 ppm
C ₂ H ₅ Cl	892 – 1076, 2680 – 3104	0 – 1000 ppm
HCN	3173 – 2404	0 – 1000 ppm
NH ₃	839 – 1217, 2358 – 2450, 2959 – 3168	0 – 1000 ppm
NO	1690 – 1985	0 – 1000 ppm
NO ₂	1504 – 1617	0 – 1000 ppm
N ₂ O	1225 – 1340, 2108 – 2214	0 – 1000 ppm

⁵Einige Gase absorbieren Strahlung im gleichen Wellenlängenbereich.

3.3 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist ein Analyseverfahren, bei dem eine Probe nach einem festgelegten Temperaturprofil erhitzt wird. Bei der Analyse wird die Massenänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die im Vergleich zu realen Aufheizraten in Kraftwerken geringen Aufheizgeschwindigkeiten ermöglichen die Zuordnung von thermochemischen Umwandlungsprozessen zu bestimmten Temperaturen. Die Kopplung einer TGA mit einer Gasanalyse ermöglicht die Bestimmung der freigesetzten Gase unter Zuordnung der jeweiligen Temperatur.

3.3.1 Versuchsaufbau

Die thermogravimetrischen Experimente werden mit der Thermowaage *STA 449 Jupiter® F3* des Herstellers *Netzsch* durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Die TGA besteht im wesentlichen aus einem temperaturgeregelten Ofen, einem Wägesystem und der Gasversorgung, welche die Versuchsatmosphäre herstellt.

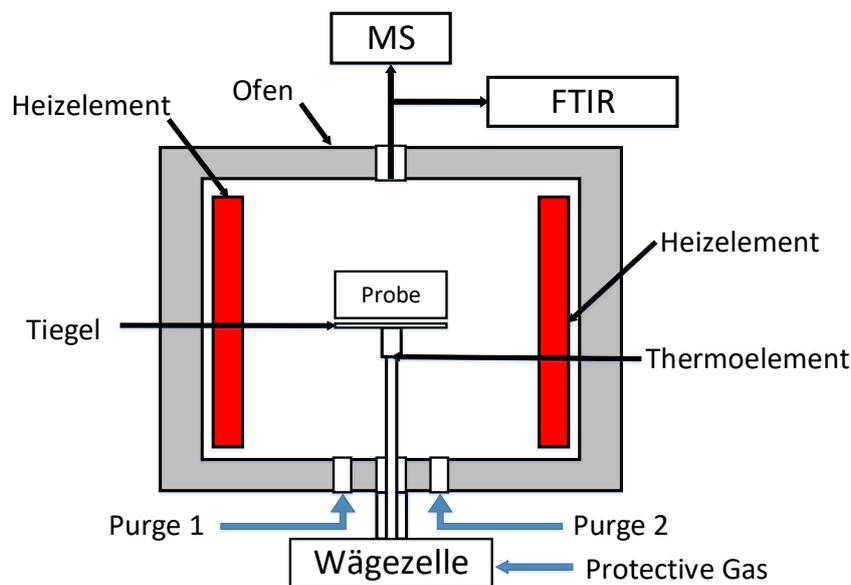


Abbildung 3.5: Schema der thermogravimetrischen Analyse und der TG-MS-FTIR Kopplung

An der Innenwand des Ofens befinden sich Heizelemente aus Siliziumkarbid, die den Ofen auf eine maximale Temperatur von 1600 °C aufheizen können. Die maximale Aufheizgeschwindigkeit beträgt dabei 50 K min⁻¹. Die Probe befindet sich auf einem runden, flachen Tiegel aus Aluminiumoxid mit einem Durchmesser von 10 mm. Die Probe wird mit dem Tiegel auf dem Thermoelement

positioniert (Abbildung 3.5). Dieses erfasst die Proben­temperatur mit einer Genauigkeit von 0,001 K. Die Probe, der Tiegel und das Thermoelement sind auf der Wä­ge­zelle positioniert, welche die Proben­masse mit einer Auflösung von 0,1 µg kontinuierlich erfasst. Die Wä­ge­zelle wird mit einem Schutzgas (Protective gas) mit einem konstanten Volumenstrom ($\dot{V}_{Pro} = 20 \text{ mL min}^{-1}$) gespült. Das Eindringen von Sauerstoff aus der Umgebung in die Messzelle, welches zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen kann, wird durch das kontinuierliche Spülen verhindert. Bei Untersuchungen in der N_2 - und O_2/N_2 -Atmosphäre wird Stickstoff als Schutzgas verwendet. Für die Versuche in der CO_2 - und O_2/CO_2 -Umgebung wird Kohlendioxid als Schutzgas eingesetzt. Das Gas strömt durch die Wä­ge­zelle und anschließend in den Ofen. Über zwei weitere Anschlüsse werden Spülgase (Purge 1 und Purge 2) in den Ofen geleitet, mit denen die Versuchs­atmosphäre eingestellt wird. Die Volumen­ströme der drei Gase ($\dot{V}_{Pro}, \dot{V}_{P1}, \dot{V}_{P2}$) werden mithilfe von Durchflussreglern eingestellt. Alle Versuchs­daten (Proben­masse, Temperatur und Gas­volumen­ströme) werden während der Experimente alle 0,6 s gemessen und gespeichert. Am Ausgang des Ofens befindet sich ein T-Stück, durch das ein Teil des Abgases aus der TGA in die Kapillare des Massenspektrometers geleitet wird. Der restliche Teil des Abgasstroms wird durch eine 0,9 m lange Leitung aus Polytetrafluorethylen (PTFE) zur FTIR geleitet. Der Innendurchmesser der Leitung beträgt 4 mm. Das T-Stück und die Leitung sind auf 200 °C beheizt, um eine Kondensation der Gase zu verhindern.

3.3.2 Versuchsdurchführung

Im Rahmen dieser Dissertation wird die Freisetzung von Schadstoffen aus verschiedenen Brennstoffen mit Hilfe einer TGA untersucht. Aufgrund der Bindungsformen von Schwefel, Chlor und Stickstoff in der Biomasse und des hohen Anteils an flüchtigen Bestandteilen ist davon auszugehen, dass die Schadstoffe während der Entgasung, der frühen Phase bei der Verbrennung, freigesetzt werden. Detaillierte Kenntnisse über diesen Prozess sind für das Verständnis der Freisetzung und Bildung von Schadstoffen unerlässlich. Da in einer realen Feuerung die Brennstoffpartikel durch den Entgasungsvorgang weitgehend von der sauerstoffhaltigen Umgebung abgeschirmt werden, wird die Freisetzung der Schadstoffe mit der TGA in einer N_2 - und CO_2 -Atmosphäre untersucht. In den beiden Atmosphären sollen die Entgasungsvorgänge bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung abgebildet werden.

Für die Versuchsdurchführung wird eine Proben­masse von $m_B = 72,0 \pm 0,2 \text{ mg}$ auf den Tiegel gegeben. Das System wird geschlossen und eine Stunde lang mit dem spezifischen Gas gespült, um die Versuchs­atmosphäre einzustellen. Gleichzeitig wird der Ofen auf 90 °C aufgeheizt und die Probe getrocknet. Die definierte Versuchs­atmosphäre wird mit dem Massenspektrometer überprüft. Der Versuch wird gestartet, indem der Ofen mit einer konstanten Heizrate ($T'_p = 20 \text{ K min}^{-1}$) aufgeheizt wird. Die maximale Proben­temperatur in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre beträgt 900 °C.

In der O₂/N₂- und O₂/CO₂-Atmosphäre wird die Probe bis auf 650 °C aufgeheizt, da bei dieser Temperatur keine Massenänderung mehr festzustellen ist und die Reaktionen abgeschlossen sind. Tabelle 3.6 fasst die durchgeführten TGA-Versuche mit den Versuchsparametern zusammen. Vor und während der Versuche wird der Ofen der TGA kontinuierlich mit einem Gesamtgasfluss ($\dot{V} = \dot{V}_{Pro} + \dot{V}_{P1} + \dot{V}_{P2}$) von 200 mL min⁻¹ gespült (Abbildung 3.5). Bei den Versuchen in der N₂- und CO₂-Atmosphäre erfolgt dies durch die beiden Gasströme \dot{V}_{Pro} und \dot{V}_{P2} , welche je nach Versuch an eine N₂- oder CO₂-Versorgung angeschlossen sind. Die Gase werden durch Gasflaschen bereitgestellt. Die Reinheit der Gase beträgt über 99,999 mol%. Bei den Experimenten in O₂/N₂- und O₂/CO₂-Atmosphäre wird das System über \dot{V}_{P2} mit einem Sauerstoffstrom beaufschlagt, welcher ebenfalls eine Reinheit von über 99,999 mol% aufweist.

Die in der Tabelle 3.6 aufgeführten Experimente werden mindestens zweimal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Abbildung 3.6 zeigt zur Veranschaulichung die Ergebnisse von zwei Experimenten, die in der TGA unter gleichen Randbedingungen durchgeführt werden. Die beiden Versuche werden in einer CO₂-Atmosphäre durchgeführt. Der eingesetzte Brennstoff sind Walnusschalen. Die CH₄S-, CS₂-, COS- und SO₂-Konzentrationen, die in den beiden Experimenten (Exp. 1 und Exp. 2) gemessen werden, weisen nahezu identische Werte auf. Die gestrichelten Linien von Experiment 2 sind von den durchgestrichenen Linien von Experiment 1 überdeckt, so dass sie teilweise nicht zu erkennen sind (Abbildung 3.6). Aus der Überlagerung der Kurven lässt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche in der TGA ableiten. Die Ergebnisse der Experimente werden in Abschnitt 4.1 ausführlich diskutiert.

Tabelle 3.6: Versuchsparameter der TGA-Experimente in unterschiedlichen Atmosphären, Partikelauflöserrate ($T'_P = 20 \text{ K min}^{-1}$)

Brennstoff	Atmosphäre	\dot{V}_{Pro} [mL min ⁻¹]	\dot{V}_{P1} [mL min ⁻¹]	\dot{V}_{P2} [mL min ⁻¹]	T_{max} [°C]
WNS	100 % N ₂	20	0	180	900
WNS	100 % CO ₂	20	0	180	900
WNS	21 % O ₂ / 79 % N ₂	20	37,8	122,2	650
WNS	21 % O ₂ / 79 % CO ₂	20	37,8	122,2	650
BW	100 % N ₂	20	0	180	900
BW	100 % CO ₂	20	0	180	900
BW	21 % O ₂ / 79 % N ₂	20	37,8	122,2	650
BW	21 % O ₂ / 79 % CO ₂	20	37,8	122,2	650

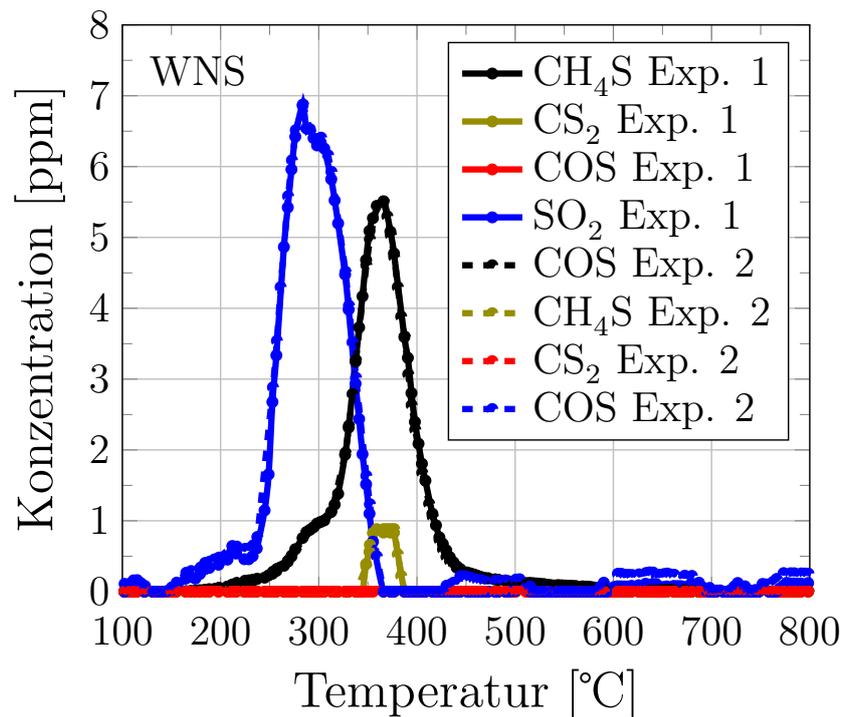


Abbildung 3.6: Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit der TGA-Versuche anhand von zwei Experimenten von WNS in CO_2 -Atmosphäre

3.4 Flugstromreaktor

3.4.1 Versuchsaufbau

In dieser Arbeit wird ein Flugstromreaktor (FSR) verwendet. Die Details des Versuchsaufbaus sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Bei den Untersuchungen wird der Reaktor elektrisch bis zu einer Temperatur von 1300 °C aufgeheizt. Im Reaktor wird je nach Versuch eine Atmosphäre aus $100\% \text{ N}_2$, $100\% \text{ CO}_2$, $21\% \text{ O}_2/79\% \text{ N}_2$ oder $21\% \text{ O}_2/79\% \text{ CO}_2$ eingestellt. Die Gase werden aus Gasbündeln entnommen und haben eine Reinheit von $\geq 99,999 \text{ mol}\%$ (N_2 und CO_2).

In einem kontinuierlich gerührten Behälter befinden sich die Brennstoffpartikel (in Abbildung 3.7 nicht dargestellt). Diese werden gravimetrisch über eine Förderschnecke mit einem konstanten Brennstoffmassenstrom ($\dot{m}_B = 200 \pm 3 \text{ g/h}$) dosiert. Ein konstanter Gasstrom (Primärstrom \dot{V}_{pri}) strömt durch das Dosiersystem in die Injektorlanze (Abbildung 3.7). Die Partikel werden durch eine wassergekühlte Injektorlanze ($T = 20\text{ °C}$) in die Reaktionszone transportiert. Die Lanze befindet sich in der Vorheizstrecke des Reaktors.

Durch die Vorheizstrecke des Reaktors strömt der Sekundärgasstrom (\dot{V}_{sek}) (Abbildung 3.7).

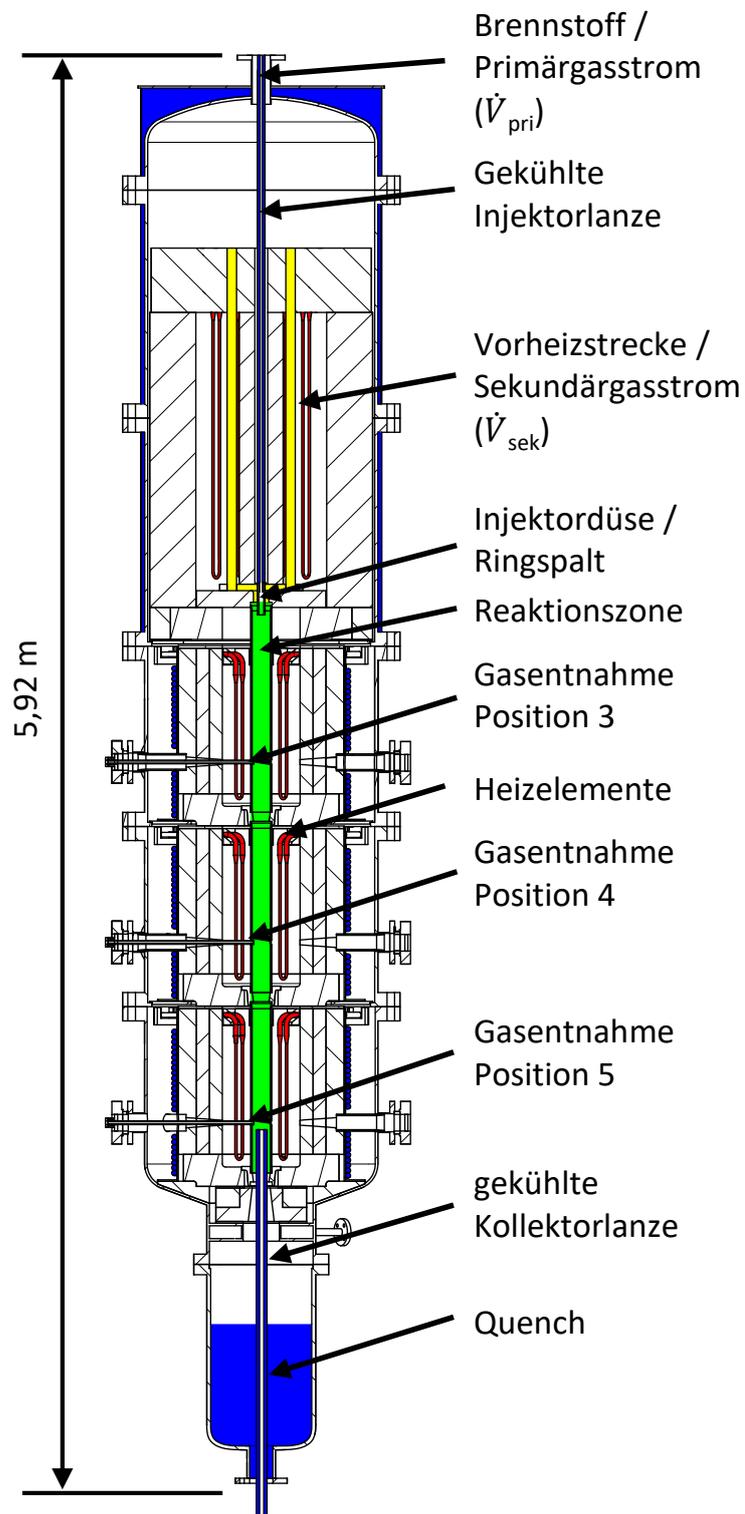


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des Flugstromreaktors

Dieser wird in der Vorheizstrecke geteilt und strömt durch neun Keramikrohre, welche mit Keramikugeln gefüllt sind. Die Rohre werden von außen elektrisch durch Heizelemente beheizt. Die Keramikugeln gewährleisten einen guten Wärmeübergang auf die Teilströme. Diese werden am Ende der Vorwärmstrecke wieder zum Sekundärgasstrom (\dot{V}_{sek}) zusammengeführt. Anschließend strömt der Sekundärgasstrom in die Reaktionszone und wird mit dem Primärstrom (\dot{V}_{pri}) vermischt. Durch die Vorwärmung des Sekundärgasstroms können Partikelaufrate von bis zu 10^4 K s^{-1} erreicht werden. Diese sind vergleichbar mit Aufheizraten in großtechnischen Anlagen.

Hauptbestandteil des Reaktors ist die vertikale Reaktionszone, in der ein Keramikrohr mit einer Gesamtlänge von 2200 mm und einem Innendurchmesser von 70 mm angeordnet ist. Die Wandtemperatur der Reaktionszone wird auf jeder Ebene durch sechs Heizelemente geregelt, die um die Reaktionszone angeordnet sind. Gasproben können an verschiedenen Stellen der Reaktionszone entnommen werden (Gasentnahmeöffnungen 3 – 5). Der Abstand von der Injektordüse beträgt jeweils 600, 1300 und 2000 mm. Im Rahmen der Untersuchungen werden an den Positionen 3 (P3) und 4 (P4) Gasproben mit Keramikrohren entnommen (Abbildung 3.7).

Ein nach den Keramikrohren angeordneter Filter entfernt Feststoffartikel aus dem zu analysierenden Gas (Abbildung 3.8). Dies wird durch einen 1 m langen PTFE-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 4 mm mit Hilfe einer Gasförderpumpe durch die Gasaufbereitung zum FTIR transportiert (Abschnitt 3.2.2). Im PTFE-Schlauch ist ein ein T-Stück positioniert, durch das ein Teil des Messgases zum Massenspektrometer geleitet wird (Abbildung 3.8). Filter, Schläuche und alle anderen Teile, die nach dem Reaktorausritt mit dem zu analysierenden Gas in Berührung kommen, werden auf 200°C erwärmt, um eine Kondensation in der Probenleitung zu verhindern.

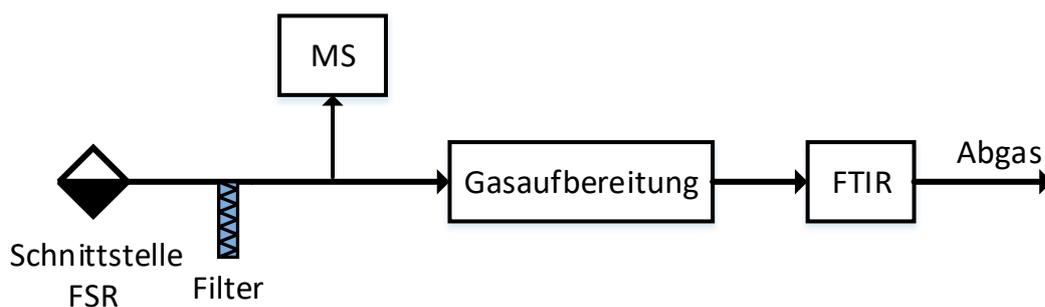


Abbildung 3.8: Anordnung von MS und FTIR am Flugstromreaktor

3.4.2 Versuchsdurchführung

Alle Experimente im Flugstromreaktor werden mit konstanten Brennstoffmassenströmen durchgeführt. Um detaillierte Kenntnisse über die Schadstofffreisetzung in der frühen Phase der Verbrennung, der Entgasung des Brennstoffs, zu erhalten, werden Experimente in einer N₂- und CO₂-Atmosphäre durchgeführt. Sie sollen die frühe Phase der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung unter hohen Partikelaufratens widerspiegeln. Die Untersuchungen werden mit einem konstanten Gasstrom ($\dot{V} = \dot{V}_{pri} + \dot{V}_{sek} = 2,5 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) durchgeführt. Die Reaktortemperatur wird variiert und beträgt bei den Versuchen in der N₂- und CO₂-Atmosphäre 1000, 1100, 1200 und 1300 °C. Tabelle 3.7 fasst die Randbedingungen der Experimente in in der N₂- und CO₂-Atmosphäre zusammen.

Tabelle 3.7: Versuchsparameter der FSR-Experimente in N₂- und CO₂-Atmosphäre

Brennstoff	Atmosphäre	\dot{m}_B [g h ⁻¹]	\dot{V}_{pri} [Nm ³ h ⁻¹]	\dot{V}_{sek} [Nm ³ h ⁻¹]	T [°C]
WNS	100 % N ₂	200	1,0	1,5	1000
WNS	100 % N ₂	200	1,0	1,5	1100
WNS	100 % N ₂	200	1,0	1,5	1200
WNS	100 % N ₂	200	1,0	1,5	1300
TP	100 % N ₂	150	1,0	1,5	1000
TP	100 % N ₂	150	1,0	1,5	1100
WNS	100 % CO ₂	200	1,0	1,5	1000
WNS	100 % CO ₂	200	1,0	1,5	1100
WNS	100 % CO ₂	200	1,0	1,5	1200
WNS	100 % CO ₂	200	1,0	1,5	1300
TP	100 % CO ₂	150	1,0	1,5	1000
TP	100 % CO ₂	150	1,0	1,5	1100

Die Verbrennungsversuche (konventionelle Verbrennung) werden in einer 21 % O₂ / 79 % N₂-Atmosphäre bei einer Reaktortemperatur von 1300 °C durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchungen werden die Bedingungen in großtechnischen Anlagen nachgestellt, in denen der Brennstoff mit Luft mit einem Sauerstoffanteil von 20,95 % verbrannt wird. Um die Schadstofffreisetzungen in beiden Atmosphären vergleichen zu können, wird die Oxyfuel-Verbrennung in einer 21 % O₂ / 79 % CO₂-Atmosphäre mit identischem Sauerstoffgehalt durchgeführt. In beiden Atmosphären wird die Verbrennungsstöchiometrie variiert ($\lambda = 0,8 - 1,1$), um den Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Schadstofffreisetzung zu untersuchen. Die Änderung erfolgt über den Primär- und Sekundärstrom (\dot{V}_{pri} und \dot{V}_{sek}). Die Verbrennungsversuche werden mit einem Brennstoffmassenstrom

Tabelle 3.8: Versuchsparameter der FSR-Experimente bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung

Brennstoff	Atmosphäre	\dot{m}_B [g h ⁻¹]	\dot{V} [Nm ³ h ⁻¹]	λ [-]	T [°C]
WNS	21 % O ₂ /79 % N ₂	200	1,00	0,8	1300
WNS	21 % O ₂ /79 % N ₂	200	1,13	0,9	1300
WNS	21 % O ₂ /79 % N ₂	200	1,25	1,0	1300
WNS	21 % O ₂ /79 % N ₂	200	1,38	1,1	1300
WNS	21 % O ₂ / 79 % CO ₂	200	1,00	0,8	1300
WNS	21 % O ₂ / 79 % CO ₂	200	1,13	0,9	1300
WNS	21 % O ₂ / 79 % CO ₂	200	1,25	1,0	1300
WNS	21 % O ₂ / 79 % CO ₂	200	1,38	1,1	1300

von $\dot{m}_B = 200 \text{ g h}^{-1}$ durchgeführt. Tabelle 3.8 fasst die Randbedingungen der Experimente bei der konventionellen- und Oxyfuel-Verbrennung zusammen.

Die Reaktionszone und die Brennstoffzufuhr des Flugstromreaktors werden vor den Experimenten drei Stunden lang mit dem spezifischen Gas gespült, um die erforderliche Versuchsatmosphäre herzustellen. Die Atmosphäre wird mit dem Massenspektrometer überwacht. Die Brennstoffzufuhr wird nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur (Reaktionszone und Vorwärmstrecke) gestartet. Sobald stationäre Bedingungen (stabile Gaskonzentrationen) erreicht sind, werden diese für mindestens 10 min mit dem MS und dem FTIR aufgezeichnet. Die Versuche werden bei einem maximalen atmosphärischen Überdruck von 3,5 mbar betrieben. Die Gasentnahme im Reaktor erfolgt an den Entnahmepositionen 3 und 4.

3.4.3 Bestimmung der Gasverweilzeit

Die Freisetzungs- und Bildungsmechanismen der Schadstoffe hängen wesentlich von der Temperatur und der Verweilzeit der Gase im Reaktor ab. Im Folgenden werden die minimale und die maximale mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor abgeschätzt. Dabei wird angenommen, dass die Brennstoffteilchen aufgrund des hohen Anteils an flüchtigen Bestandteilen beim Eintritt in den Reaktor schlagartig in die Gasphase übergehen und die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor annehmen. Diese hängt wiederum von der Temperatur der Gase im Reaktor ab. In der Vorheizstrecke wird der Sekundärgasstrom auf die Reaktortemperatur aufgeheizt (Abbildung 3.7). Der Brennstoff wird dem Reaktor mithilfe des Primärgasstroms zugeführt. Die Temperatur des Primärstroms wird durch die wassergekühlte Injektorlanze vorgegeben und beträgt 20 °C. Die minimale Strömungsgeschwindigkeit liegt am Eintritt zur Reaktionszone vor. Primär- und der Sekundärgasstrom vermischen sich, wodurch die Gastemperatur an dieser Stelle am niedrigsten ist (Abbildung 3.7). Beim Durchströmen des Reaktors wird das Gas auf die Reaktortemperatur erwärmt.

Die Folge ist eine Verringerung der Gasdichte und eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit. Die minimale Gastemperatur in der Reaktionszone $T_{\text{Gas,min}}$ wird nach Gleichung (3.1) berechnet. Mit \dot{m}_{pri} und \dot{m}_{sek} werden die Massenströme der in den Reaktor eintretenden Gase bezeichnet. Die spezifischen Wärmekapazitäten der beiden Gasströme werden mit c_{pri} und c_{sek} bezeichnet. Sie sind von der Gastemperatur abhängig. Tabelle 3.9 fasst die Gastemperaturen zusammen. Die Minimaltemperaturen ergeben sich aus der Gleichung (3.1). Die Höchsttemperaturen sind durch die Reaktortemperatur festgelegt.

$$T_{\text{Gas,min}} = \frac{\dot{m}_{\text{pri}}c_{\text{pri}}T_{\text{pri}} + \dot{m}_{\text{sek}}c_{\text{sek}}T_{\text{sek}}}{\dot{m}_{\text{pri}}c_{\text{pri}} + \dot{m}_{\text{sek}}c_{\text{sek}}} \quad (3.1)$$

Tabelle 3.9: Bestimmung der minimalen und maximalen Gastemperaturen in der Reaktionszone des Flugstromreaktor

Atmosphäre	$T_{\text{FSR}} = T_{\text{Gas,max}}$ [°C]	λ [-]	\dot{V}_{pri} [Nm ³ h ⁻¹]	\dot{V}_{sek} [Nm ³ h ⁻¹]	$T_{\text{Gas,min}}$ [°C]
100 % N ₂	1000	–	1,0	1,5	660
100 % N ₂	1100	–	1,0	1,5	719
100 % N ₂	1200	–	1,0	1,5	783
100 % N ₂	1300	–	1,0	1,5	847
100 % CO ₂	1000	–	1,0	1,5	707
100 % CO ₂	1100	–	1,0	1,5	777
100 % CO ₂	1200	–	1,0	1,5	848
100 % CO ₂	1300	–	1,0	1,5	919
21 % O ₂ / 79 % N ₂	1300	0,8	0,71	1,00	475
21 % O ₂ / 79 % N ₂	1300	0,9	0,71	1,13	576
21 % O ₂ / 79 % N ₂	1300	1,0	0,71	1,25	650
21 % O ₂ / 79 % N ₂	1300	1,1	0,71	1,38	715
21 % O ₂ / 79 % CO ₂	1300	0,8	0,71	1,0	522
21 % O ₂ / 79 % CO ₂	1300	0,9	0,71	1,13	628
21 % O ₂ / 79 % CO ₂	1300	1,0	0,71	1,25	703
21 % O ₂ / 79 % CO ₂	1300	1,1	0,71	1,38	768

Die minimale und maximale mittlere Strömungsgeschwindigkeit ($v_{\text{Gas,min}}$, $v_{\text{Gas,max}}$) im Reaktor wird nach der Gleichung (3.2) aus den Massenströmen der in den Reaktor eintretenden Gase, deren Dichte (ρ) und dem Rohrrinnendurchmesser (d_i) der Reaktionszone berechnet. Tabelle 3.10 fasst die minimale und maximale mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktionszone des Reaktors zusammen.

$$v_{Gas} = \frac{4(\dot{m}_{pri} + \dot{m}_{sek})}{d_i^2 \pi \rho} \quad (3.2)$$

Tabelle 3.10: Bestimmung der minimalen und maximalen Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktionszone des Flugstromreaktor

Atmosphäre	T_{FSR} [°C]	λ [-]	$v_{Gas,min}$ [m s ⁻¹]	$v_{Gas,max}$ [m s ⁻¹]
100 % N ₂	1000	–	0,604	0,852
100 % N ₂	1100	–	0,642	0,919
100 % N ₂	1200	–	0,683	0,986
100 % N ₂	1300	–	0,725	1,053
100 % CO ₂	1000	–	0,633	0,852
100 % CO ₂	1100	–	0,679	0,919
100 % CO ₂	1200	–	0,725	0,986
100 % CO ₂	1300	–	0,771	1,053
21 % O ₂ / 79 % N ₂	1300	0,8	0,194	0,421
21 % O ₂ / 79 % N ₂	1300	0,9	0,248	0,476
21 % O ₂ / 79 % N ₂	1300	1,0	0,298	0,527
21 % O ₂ / 79 % N ₂	1300	1,1	0,319	0,579
21 % O ₂ / 79 % CO ₂	1300	0,8	0,206	0,421
21 % O ₂ / 79 % CO ₂	1300	0,9	0,264	0,476
21 % O ₂ / 79 % CO ₂	1300	1,0	0,316	0,527
21 % O ₂ / 79 % CO ₂	1300	1,1	0,337	0,579

Die Strömungsverhältnisse im Flugstromreaktor werden durch die Reynoldszahl (Re) nach Gleichung (3.3) charakterisiert. Die Dichte des Fluids wird mit ρ bezeichnet. d_i bezeichnet den Rohrrinnendurchmesser und η die dynamische Viskosität. Die Reynolds-Zahl bei den Experimenten im Flugstromreaktor, die für diese Arbeit durchgeführt werden, liegt im Bereich von $118 < Re < 534$. Dadurch bildet sich im Reaktor eine laminare Rohrströmung aus.

$$Re = \frac{\rho v_{Gas} d_i}{\eta} \quad (3.3)$$

Die Gasverweilzeit im Reaktor an den einzelnen Gasentnahmestellen wird mit mittels der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionsrohr bestimmt. Sie berechnet sich aus der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionsrohr ($v_{Gas,min}$, $v_{Gas,max}$) und dem Abstand der Gasentnahmepositionen (l) vom Beginn der Reaktionszone nach der Gleichung (3.4). In Tabelle 3.11 sind die berechneten

Gasverweilzeiten im Flugstromreaktor für verschiedene Versuchsbedingungen dargestellt. Für jede Gasentnahmeposition sind die minimal und maximal erreichbaren Gasverweilzeiten in der Reaktionszone des Flugstromreaktors angegeben.

$$t = \frac{l}{v_{Gas}} \quad (3.4)$$

Tabelle 3.11: Bestimmung der minimalen und maximalen Gasverweilzeit in der Reaktionszone des Flugstromreaktor

Atm	T [°C]	λ [-]	$t_{P3,min}$ [s]	$t_{P3,max}$ [s]	$t_{P4,min}$ [s]	$t_{P4,max}$ [s]	$t_{P5,min}$ [s]	$t_{P5,max}$ [s]
N ₂	1000	–	0,70	0,99	1,53	2,05	2,35	3,31
N ₂	1100	–	0,65	0,94	1,41	1,91	2,18	3,12
N ₂	1200	–	0,61	0,88	1,32	1,79	2,03	2,93
N ₂	1300	–	0,57	0,83	1,23	1,69	1,90	2,76
CO ₂	1000	–	0,70	0,95	1,53	2,05	2,35	3,16
CO ₂	1100	–	0,65	0,88	1,41	1,91	2,18	2,94
CO ₂	1200	–	0,61	0,83	1,32	1,79	2,03	2,76
CO ₂	1300	–	0,57	0,78	1,23	1,69	1,90	2,59
O ₂ /N ₂	1300	0,8	1,42	3,10	3,09	6,32	4,75	10,34
O ₂ /N ₂	1300	0,9	1,26	2,42	2,73	4,93	4,20	8,06
O ₂ /N ₂	1300	1,0	1,14	2,01	2,47	4,12	3,80	6,70
O ₂ /N ₂	1300	1,1	1,04	1,88	2,24	3,86	3,45	6,26
O ₂ /CO ₂	1300	0,8	1,42	2,92	3,09	6,32	4,75	9,72
O ₂ /CO ₂	1300	0,9	1,26	2,28	2,73	4,93	4,20	7,59
O ₂ /CO ₂	1300	1,0	1,14	1,90	2,47	4,12	3,80	6,33
O ₂ /CO ₂	1300	1,1	1,04	1,78	2,24	3,86	3,45	5,94

3.4.4 Bestimmung der Schwefel-, Chlor- und Stickstoff-Freisetzung

Für die Auswertung der Experimente im Flugstromreaktor ist es von Interesse, den Anteil der freigesetzten Schwefel-, Chlor- und Stickstoffmenge aus dem Brennstoff zu bestimmen. In diesem Abschnitt wird erläutert, wie die freigesetzten Mengen berechnet werden. Diese können nur über die Konzentrationen der Spezies ermittelt werden, die mit die Gasanalysen erfasst werden (Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2). Es können weitere Schwefel- Chlor- und Stickstoffverbindungen freigesetzt werden (Abschnitt 2.4). Diese fließen nicht in die Berechnung ein.

Zur Bestimmung der freigesetzten Schwefel-, Chlor- und Stickstoffmengen wird der Stoffmengenstrom des Abgases \dot{n}_{FG} berechnet. Es wird angenommen, dass N_2 bei Temperaturen unter $1300\text{ }^\circ\text{C}$ nicht an den Reaktionen beteiligt ist. Daher ist der in den Reaktor eintretende N_2 -Stoffmengenstrom gleich dem N_2 -Stoffmengenstrom im Abgas. Der Stoffmengenstrom des Abgases (\dot{n}_{FG}) wird über eine N_2 -Bilanz nach Gleichung (3.5) bestimmt. Dabei wird der in den Reaktor eintretende N_2 -Stoffmengenstrom (\dot{n}_{N_2}) dem N_2 -Abgasstrom gleichgesetzt. Der N_2 -Stoffmengenstrom des Abgases wird über den gemessenen Volumenanteil (x_{N_2}) bestimmt [225].

$$\dot{n}_{\text{FG}} = \frac{x_{\text{N}_2}^0}{x_{\text{N}_2}} \dot{n}_{\text{N}_2} = \frac{x_{\text{N}_2}^0}{x_{\text{N}_2}} \frac{p\dot{V}_{\text{N}_2}}{RT} \quad (3.5)$$

Die Gleichung (3.5) enthält den Stickstoffanteil ($x_{\text{N}_2}^0$) des in den Reaktor eintretenden Gases. Bei Versuchen in der N_2 -Atmosphäre ist der Faktor gleich eins, da reiner Stickstoff in den Reaktor eingeleitet wird. Bei den Verbrennungsversuchen wird $x_{\text{N}_2}^0$ gleich 0,79 gesetzt, was dem Stickstoffgehalt trockener Luft entspricht. Gleichung (3.5) enthält zudem den Druck (p), den Volumenstrom (\dot{V}), die Temperatur (T) und die universelle Gaskonstante (R).

Die spezifischen Schwefelfreisetzungen (y_{SO_2} , y_{COS} , $y_{\text{H}_2\text{S}}$, y_{CS_2} und $y_{\text{CH}_4\text{S}}$) sind definiert als das Verhältnis des in der Gasphase als SO_2 , COS , H_2S , CS_2 und CH_4S vorliegenden Schwefels (\dot{n}_{SO_2} , \dot{n}_{COS} , $\dot{n}_{\text{H}_2\text{S}}$, \dot{n}_{CS_2} und $\dot{n}_{\text{CH}_4\text{S}}$) und der in den Reaktor eintretenden Schwefelmenge ($\dot{n}_{\text{S,B}}$) nach den Gleichungen (3.6)-(3.10) [66]:

$$y_{\text{SO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{SO}_2}}{\dot{n}_{\text{S,B}}} = \dot{n}_{\text{FG}} x_{\text{SO}_2} \left(\frac{\dot{m}_B w_{\text{S,B}}}{M_S} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

$$y_{\text{COS}} = \frac{\dot{n}_{\text{COS}}}{\dot{n}_{\text{S,B}}} = \dot{n}_{\text{FG}} x_{\text{COS}} \left(\frac{\dot{m}_B w_{\text{S,B}}}{M_S} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

$$y_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S}}}{\dot{n}_{\text{S,B}}} = \dot{n}_{\text{FG}} x_{\text{H}_2\text{S}} \left(\frac{\dot{m}_B w_{\text{S,B}}}{M_S} \right)^{-1} \quad (3.8)$$

$$y_{\text{CS}_2} = \frac{2\dot{n}_{\text{CS}_2}}{\dot{n}_{\text{S,B}}} = \dot{n}_{\text{FG}} x_{\text{CS}_2} \left(\frac{\dot{m}_B w_{\text{S,B}}}{2M_S} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

$$y_{\text{CH}_4\text{S}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4\text{S}}}{\dot{n}_{\text{S,B}}} = \dot{n}_{\text{FG}} x_{\text{CH}_4\text{S}} \left(\frac{\dot{m}_B w_{\text{S,B}}}{M_S} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

In den Gleichungen (3.6)-(3.10) werden der Stoffmengenstrom des Abgases (\dot{n}_{RG}), der molare Massenanteil der Schwefelspezies (x_{SO_2} , x_{COS} , $x_{\text{H}_2\text{S}}$, x_{CS_2} , $x_{\text{CH}_4\text{S}}$), der Brennstoffmassenstrom (\dot{m}_B), der Schwefelgehalt des Brennstoffs ($w_{\text{S,B}}$) und die molare Masse von Schwefel (M_S) zur Berech-

nung der Schwefelfreisetzung verwendet. Die S-Freisetzung (y_S) wird aus den Freisetzungen der einzelnen Spezies ermittelt (Gleichung (3.11)).

$$y_S = y_{SO_2} + y_{COS} + y_{H_2S} + y_{CS_2} + y_{CH_4S} \quad (3.11)$$

Die Chlorfreisetzung (y_{Cl}) wird definiert als das Verhältnis zwischen der in der Gasphase als HCl (\dot{n}_{HCl}), CH_3Cl (\dot{n}_{CH_3Cl}) und C_2H_5Cl ($\dot{n}_{C_2H_5Cl}$) vorliegenden Chlormenge und der in den Reaktor eintretenden Chlormenge (\dot{n}_{Cl}) nach den Gleichungen (3.12)–(3.14).

$$y_{HCl} = \frac{\dot{n}_{HCl}}{\dot{n}_{Cl,B}} = \dot{n}_{FG} x_{HCl} \left(\frac{\dot{m}_B w_{Cl,B}}{M_{Cl}} \right)^{-1} \quad (3.12)$$

$$y_{CH_3Cl} = \frac{\dot{n}_{CH_3Cl}}{\dot{n}_{Cl,B}} = \dot{n}_{FG} x_{CH_3Cl} \left(\frac{\dot{m}_B w_{Cl,B}}{M_{Cl}} \right)^{-1} \quad (3.13)$$

$$y_{C_2H_5Cl} = \frac{\dot{n}_{C_2H_5Cl}}{\dot{n}_{Cl,B}} = \dot{n}_{FG} x_{C_2H_5Cl} \left(\frac{\dot{m}_B w_{Cl,B}}{M_{Cl}} \right)^{-1} \quad (3.14)$$

In den Gleichungen (3.12)–(3.14) werden die molaren Massenanteile der Chlorspezies (x_{HCl} , x_{CH_3Cl} , $x_{C_2H_5Cl}$), der Chlorgehalt des Brennstoffs ($w_{Cl,B}$) und die molare Masse von Chlor (M_{Cl}) für die Berechnungen verwendet. Die Cl-Freisetzung (y_{Cl}) wird als die Summe der Freisetzungen der einzelnen Spezies definiert (Gleichung (3.15)).

$$y_{Cl} = y_{HCl} + y_{CH_3Cl} + y_{C_2H_5Cl} \quad (3.15)$$

Die Freisetzung der spezifischen Stickstoffspezies (y_{HCN} , y_{NH_3} , y_{NO} , y_{NO_2} , y_{N_2O}) ist definiert als das Verhältnis des in der Gasphase als HCN, NH_3 , NO, NO_2 und N_2O (\dot{n}_{HCN} , \dot{n}_{NH_3} , \dot{n}_{NO} , \dot{n}_{NO_2} , \dot{n}_{N_2O}) und der in den Reaktor eingebrachten Stickstoffmenge ($\dot{n}_{N,B}$) nach den Gleichungen (3.16)–(3.20).

$$y_{HCN} = \frac{\dot{n}_{HCN}}{\dot{n}_{N,B}} = \dot{n}_{RG} x_{HCN} \left(\frac{\dot{m}_B w_{N,B}}{M_N} \right)^{-1} \quad (3.16)$$

$$y_{NH_3} = \frac{\dot{n}_{NH_3}}{\dot{n}_{N,B}} = \dot{n}_{RG} x_{NH_3} \left(\frac{\dot{m}_B w_{N,B}}{M_N} \right)^{-1} \quad (3.17)$$

$$y_{NO} = \frac{\dot{n}_{NO}}{\dot{n}_{N,B}} = \dot{n}_{RG} x_{NO} \left(\frac{\dot{m}_B w_{N,B}}{M_N} \right)^{-1} \quad (3.18)$$

$$y_{NO_2} = \frac{\dot{n}_{NO_2}}{\dot{n}_{N,B}} = \dot{n}_{RG} x_{NO_2} \left(\frac{\dot{m}_B w_{N,B}}{M_N} \right)^{-1} \quad (3.19)$$

$$y_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2\dot{n}_{\text{N}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{N},\text{B}}} = \dot{n}_{\text{RG}} x_{\text{N}_2\text{O}} \left(\frac{\dot{m}_{\text{B}} w_{\text{N},\text{B}}}{2M_{\text{N}}} \right)^{-1} \quad (3.20)$$

In den Gleichungen (3.16)-(3.20) werden der Stoffmengenstrom des Abgases (\dot{n}_{RG}), die gemessenen molaren Massenanteile der Stickstoffspezies (x_{HCN} , x_{NH_3} , x_{NO} , x_{NO_2} , $x_{\text{N}_2\text{O}}$), der Brennstoffmassenstrom (\dot{m}_{B}), der Stickstoffgehalt des Brennstoffs ($w_{\text{N},\text{B}}$), die molare Masse des Stickstoffs (M_{N}) für die Berechnungen verwendet. Die N-Freisetzung (y_{N}) wird aus den Freisetzungen der einzelnen Spezies ermittelt (Gleichung (3.21)).

$$y_{\text{N}} = y_{\text{HCN}} + y_{\text{NH}_3} + y_{\text{NO}} + y_{\text{NO}_2} + y_{\text{N}_2\text{O}} \quad (3.21)$$

Bei Versuchen in den CO_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphären wird dem Reaktor kein inertes N_2 zugeführt. Die Bestimmung des Abgasstromes ist nach Gleichung (3.5) nicht möglich. Es wird angenommen, dass der Stoffmengenstrom des Abgases \dot{n}_{FG} in der CO_2 -Atmosphäre gleich dem molaren Massenstrom in der N_2 -Atmosphäre ist. Diese Annahme kann getroffen werden, da der in den Reaktor eingeleitete Gasstrom um das 20-fache größer ist als der Brennstoffstrom. Der systematische Fehler beträgt höchstens 1 %, wenn der Brennstoff vollständig in der CO_2 -Atmosphäre umgesetzt wird.

Zusätzlich wird angenommen, dass der Stoffmengenstrom des Abgases in der Luftatmosphäre den Oxyfuel-Bedingungen entspricht. Aufgrund des hohen CO_2 -Gehalts in der O_2/CO_2 -Atmosphäre kann der Kohlenstoffumsatz höher sein als in der Luftatmosphäre. Der maximale systematische Fehler beträgt 1 % bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung.

Für die Berechnung der Schwefel-, Chlor- und Stickstofffreisetzung werden Größen mit Unsicherheiten verwendet, welche in Tabelle (Table 3.12) zusammengefasst sind. Bei den dargestellten Messergebnissen in Abschnitt 4.2 geben die Fehlerbalken die Standardabweichung (σ) der aufgezeichneten Messwerte an. Die Standardabweichung wird nach der Gleichung (3.22) aus den einzelnen Messwerten (x_i) und deren Mittelwerten (\bar{x}) bestimmt.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.22)$$

Durch Gleichung (3.23) werden die Unsicherheiten nach DIN 1319-4 [50] kombiniert und die Standardabweichungen $u(y)$ der freigesetzten Schwefel-, Chlor-, und Stickstoffmengen bestimmt. Dabei werden die angewandten Rechenoperationen (Gleichungen (3.5)-(3.20)) partiell abgeleitet und mit dem Quadrat der Standardunsicherheit der Eingangsgröße $u(x_k)$ multipliziert.

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\delta G}{\delta x_k}\right)^2 u^2(x_k)} \quad (3.23)$$

Tabelle 3.12: Unsicherheiten bei der Bestimmung der Schwefel-, Chlor- und Stickstofffreisetzung

Symbol	Unsicherheit	Bemerkung
\dot{V}	max. 0,4 %	Messung des Gasdurchflusses
\dot{m}_B	1 %	Messung des Brennstoffmassenstromes
$w_{S,B}$	3 %	Zertifiziertes Labor
$w_{Cl,B}$	3 %	Zertifiziertes Labor
$w_{N,B}$	3 %	Zertifiziertes Labor
x_{N_2}	2,5 %	MS Messung
x_{H_2S}	2,5 %	MS Messung
x_{SO_2}	2 %	FTIR Messung
x_{COS}	2 %	FTIR Messung
x_{CS_2}	2 %	FTIR Messung
x_{CH_4S}	2 %	FTIR Messung
x_{HCl}	2 %	FTIR Messung
x_{CH_3Cl}	2 %	FTIR Messung
$x_{C_2H_5Cl}$	2 %	FTIR Messung
x_{HCN}	2 %	FTIR Messung
x_{NH_3}	2 %	FTIR Messung
x_{NO}	2 %	FTIR Messung
x_{NO_2}	2 %	FTIR Messung
x_{N_2O}	2 %	FTIR Messung

4 Ergebnisse

In dieser Arbeit werden Experimente mit niedrigen (TGA) und hohen Aufheizraten (FSR) durchgeführt, um die Freisetzung und Bildung von Schadstoffen unter verschiedenen Prozessbedingungen zu untersuchen. Die Versuche werden in verschiedenen Atmosphären durchgeführt, um den Einfluss der Umgebung auf die Schadstoffbildung zu bestimmen. Zunächst werden die Ergebnisse der TGA-Experimente diskutiert, anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen im Flugstromreaktor vorgestellt. Dabei wird jeweils zuerst auf die Schwefel- und Chlorfreisetzung und anschließend auf die Stickstofffreisetzung eingegangen. Wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, werden die Experimente in der TGA mindestens zweimal durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden zur besseren Übersicht jeweils die Ergebnisse eines Versuches dargestellt.

4.1 Experimente mit der thermogravimetrischen Analyse

Bei den TGA-Versuchen werden die Masse der Probe, die Temperatur sowie die S-, Cl- und N-Konzentrationen (FTIR-Messung) erfasst. Zusätzlich werden die CO- und CH₄-Konzentrationen mit dem FTIR bestimmt. Dies liefert detaillierte Informationen über den thermochemischen Umwandlungsprozess des Brennstoffs. Die kohlenstoffhaltigen Gase können die Freisetzung von S, Cl und N beeinflussen. Die Versuchsatmosphäre wird durch Messung der Konzentrationen von N₂, CO₂, O₂ und Ar mittels MS überwacht.

Die Änderungen der Probenmassen von den Walnussschalen (WNS) und dem Buchenholz (BW) in Abhängigkeit von der Temperatur sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 dargestellt. Die Kurven der Umwandlungsrate weisen für beide Brennstoffe und Atmosphären ein Profil mit mehreren Spitzen auf (Abbildung 4.2). Die Massenabnahme beginnt für beide Brennstoffe und Atmosphären bei einer Temperatur von etwa 190 °C (Abbildung 4.2). Bei den Walnussschalen liegt der erste Peak in beiden Atmosphären bei etwa 290 °C, während der zweite Peak bei 345 °C auftritt.

Die Position der beiden Peaks (Abbildung 4.2) kann auf die einzelnen Zersetzungsschritte der Brennstoffbestandteile Cellulose und Hemicellulose zurückgeführt werden, wodurch CO₂ freigesetzt wird. Wie bereits in früheren Untersuchungen gezeigt wurde, erreicht die Zersetzung von Hemicellulose ihr Maximum bei 305 °C, während Cellulose ihr Maximum bei 350 °C hat [155]. Für Lignin wird ein Peak bei 389 °C vorhergesagt. Es ist davon auszugehen, dass dieser Peak im Vergleich zu den beiden anderen Komponenten deutlich schwächer ausfallen und sich über einen breiteren Temperaturbereich erstrecken wird [78].

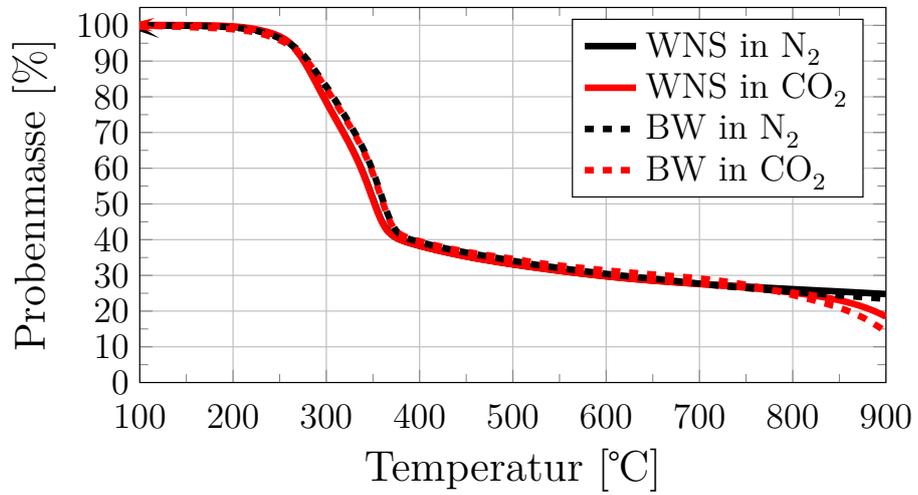


Abbildung 4.1: Probenmassen von WNS und BW bei den TGA-Versuchen in N₂- und CO₂-Atmosphäre

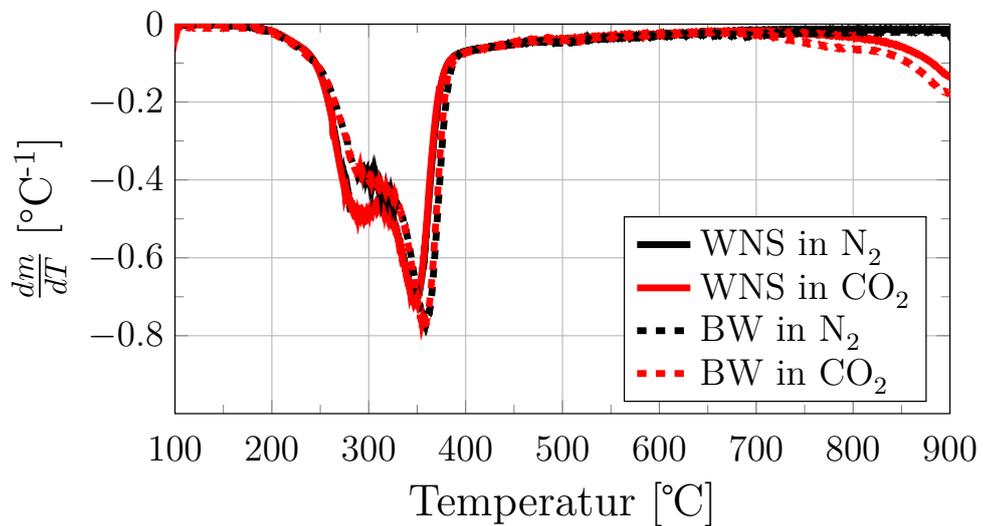


Abbildung 4.2: Änderung der Probenmassen von WNS und BW bei den TGA-Versuchen in N₂- und CO₂-Atmosphäre

Bei Buchenholz ist der erste Peak der Umsatzrate bei 290 °C schwächer ausgeprägt als bei Walnusschalen (Abbildung 4.2). Der zweite Peak der Umsatzrate ist bei Buchenholz stärker ausgeprägt, was auf einen höheren Cellulosegehalt schließen lässt. Bei einer Temperatur von 350 °C werden in beiden Atmosphären etwa 60 % der beiden Brennstoffe in die Gasphase überführt (Abbildung 4.1). Mit steigender Temperatur nimmt die Umwandlungsrate ab (Abbildung 4.2). Ab einer Temperatur von 370 °C bleibt sie für beide Brennstoffe und Atmosphären auf niedrigen Werten, was auf noch ablaufende Reaktionen hindeutet. Oberhalb von 700 °C gehen die Umwandlungsraten in der N₂-Atmosphäre für beide Brennstoffe gegen Null, so dass bei 900 °C kein Brennstoff mehr umgesetzt wird (Abbildung 4.2). Etwa 75 % der beiden Probenmassen werden bei der Temperatur 900 °C in der N₂-Atmosphäre in die Gasphase umgesetzt. In der CO₂-Atmosphäre steigt der Umsatz ab einer Temperatur von 700 °C wieder an (Abbildung 4.2). Aufgrund der Boudouard-Reaktion wird der Brennstoff weiter umgesetzt (Gleichung (4.1)). Dabei wird der im Brennstoff enthaltene Kohlenstoff in Kohlenstoffmonoxid umgesetzt.



Abbildung 4.4 veranschaulicht für beide Brennstoffe einen Anstieg der CO-Konzentration in der CO₂-Atmosphäre bei Temperaturen ab 600 °C. Die Abbildung zeigt ebenfalls die Freisetzung von CH₄, welche bei beiden Brennstoffen ab einer Temperatur von 330 °C beginnt und im Bereich von 700 – 740 °C endet. Die Freisetzung von CH₄ erreicht ihre Maximalwerte bei Temperaturen von 425 und 550 °C. Die Bildung von CH₄ bei einer Temperatur von 350 °C ist auf die Zersetzung von Cellulose zurückzuführen. Dies wird durch einen kleinen CO-Peak bei dieser Temperatur für beide Brennstoffe bestätigt (Abbildung 4.4). Das Maximum der CH₄-Konzentration bei einer Temperatur von 425 °C deutet auf die Zersetzung von Lignin hin. Eine Studie [85] hat bei dieser Temperatur ebenfalls einen CH₄-Peak bei der Zersetzung von Lignin in einem ähnlichen Temperaturbereich festgestellt. Der CH₄-Peak bei der Temperatur von 550 °C kann durch Zwischenprodukte verursacht werden, die bei der Zersetzung von Lignin entstehen. Weitere Studien [85, 172] zeigen ebenfalls eine CH₄-Freisetzung aus Biomasse und Lignin bei dieser Temperatur.

Bei der Zersetzung von Hemicellulose (T = 305 °C) in der CO₂-Atmosphäre wird CO in geringen Mengen (< 25 ppm) freigesetzt (Abbildung 4.4). Eine Freisetzung von CH₄ ist bei dieser Temperatur im Gegensatz zum Zerfall von Cellulose und Lignin nicht zu beobachten. Es wird vermutet, dass bei der Zersetzung von Hemicellulose (T = 305 °C) aufgrund des höheren Sauerstoffgehalts im Vergleich zu Cellulose und Lignin Kohlenstoff überwiegend in Form von CO₂ freigesetzt wird. Aufgrund der nahezu 100 % reinen CO₂-Atmosphäre ist eine Änderung der CO₂-Konzentration im ppm-Bereich bei dieser Temperatur nicht nachweisbar.

Die Untersuchungen der beiden Brennstoffe in der N₂-Atmosphäre zeigen vergleichbare Verläufe

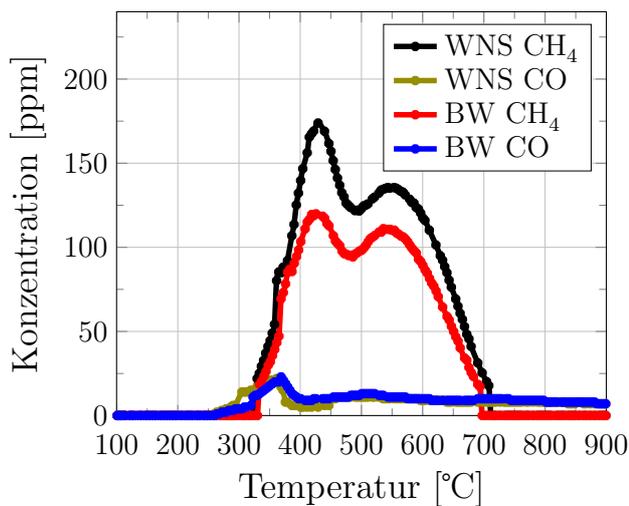


Abbildung 4.3: CO- und CH₄-Freisetzung von WNS und BW in N₂-Atmosphäre, TGA

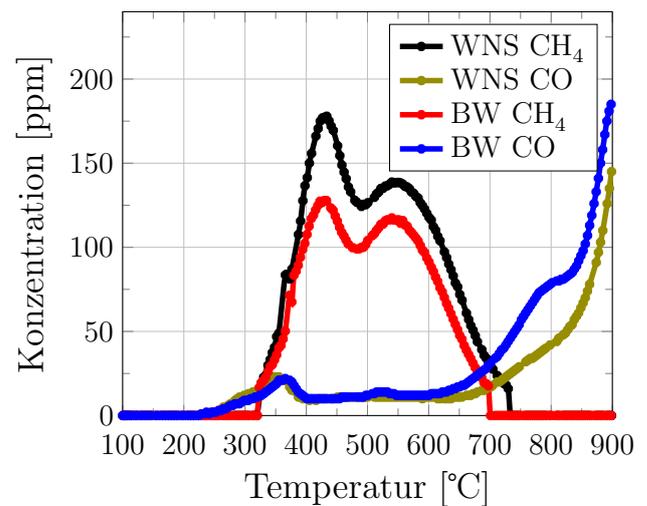


Abbildung 4.4: CO- und CH₄-Freisetzung von WNS und BW in CO₂-Atmosphäre, TGA

der CH₄-Konzentrationen (Abbildung 4.3). Die CO-Konzentrationen sind bis 600 °C vor dem Einsetzen der Reaktion nach Gleichung (4.1) ähnlich wie in der CO₂-Atmosphäre. In der N₂-Atmosphäre sinken die CO-Konzentrationen im Vergleich zur CO₂-reichen Atmosphäre ab einer Temperatur von 600 °C. Die Reaktion nach Gleichung (4.1) läuft wegen der niedrigen CO₂-Konzentrationen unter N₂-reichen Bedingungen nicht ab.

Die beiden Gasmessgeräte wurden für die Bestimmung der CO₂-Konzentration in hohen Konzentrationsbereichen kalibriert. Es ist daher nicht möglich, die CO₂-Bildung in einem niedrigen Konzentrationsbereich zu bestimmen. Abbildung 4.5 veranschaulicht den Verlauf der CO₂-Konzentration von Walnusschalen während der Pyrolyse in einer N₂-Atmosphäre mit geeigneter Kalibrierung. Die Messungen wurden für die vorherige Studie [155] durchgeführt. Aus der Darstellung geht hervor, dass die maximalen Konzentrationen bei 1800 und 2250 ppm liegen und die CO₂-Freisetzung (Abbildung 4.5) im Vergleich zu den Umsatzpeaks (Abbildung 4.2) bei höheren Temperatur ($\Delta T = 20\text{ °C}$) stattfindet. Diese Verschiebung ist auf den Ort der Temperaturmessung zurückzuführen. Diese erfolgte direkt an den Heizelementen der TGA und nicht an der Probe (Abbildung 3.5). Die Spitzen der CO₂-Konzentration (Abbildung 4.5) sind auf die Zersetzungsreaktionen von Cellulose und Hemicellulose zurückzuführen. Mit steigender Temperatur gehen die CO₂-Konzentration und der Brennstoffumsatz in der N₂-Atmosphäre gegen Null (Abbildung 4.2).

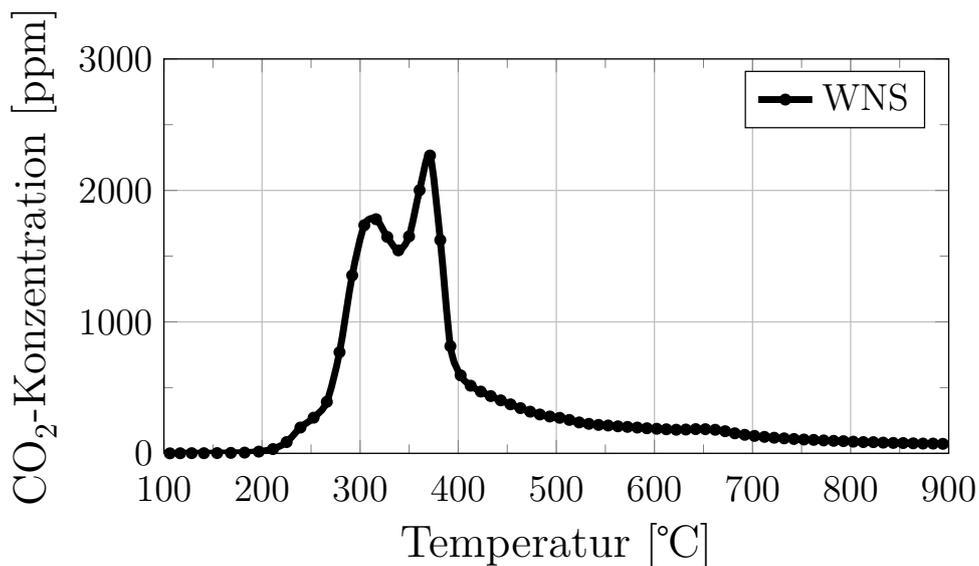


Abbildung 4.5: CO₂-Freisetzung bei den TGA-Versuchen von WNS in N₂-Atmosphäre, MS Messung

4.1.1 Experimente in Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre

Schwefelfreisetzung

Abbildung 4.6 veranschaulicht die Freisetzung und Bildung der Schwefelverbindungen SO₂, COS, CS₂ und CH₄S in der N₂-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 100 bis 900 °C. Die S-Freisetzung beginnt ab einer Temperatur von 180 °C. Die hauptsächliche Freisetzung erfolgt bei Temperaturen von 290 °C und 360 °C. Die Schwefelfreisetzung ist nicht auf Zersetzungsreaktionen von Hemicellulose, Cellulose und Lignin zurückzuführen. Der Schwefel wird durch den Zerfall der in den Walnusschalen enthaltenen Aminosäuren, Amide und aromatisch gebundenen Schwefelverbindungen freigesetzt. Wie bereits in einer vorangegangenen Studie [107] vermutet, beginnt die S-Freisetzung bei einer Temperatur 180 °C durch die Zersetzung der in den Pflanzen enthaltenen Proteine. Die beiden wichtigsten schwefelhaltigen Proteine sind Cystein (C₆H₁₂N₂O₄S₂) und Methionin (C₅H₁₁NO₂S). Cystein zerfällt bei einer Temperatur von 240 °C unter Freisetzung von CS₂, was durch den ersten CS₂-Peak (<1 ppm) verdeutlicht wird (Abbildung 4.6). Methionin hingegen zersetzt sich bei einer Temperatur von 280 °C. Dabei werden SO₂, CS₂ und CH₄S in Konzentrationen von 7,4, 4,5 und 1,4 ppm freigesetzt (Abbildung 4.6). Bei einer Temperatur von 360 °C erreicht die Konzentration von CH₄S mit 5,8 ppm ihr Maximum. Gleichzeitig wird CS₂ mit einer Konzentration von etwa 1 ppm freigesetzt. Die CH₄S- und CS₂- Peaks (T = 360 °C) können auf die Zersetzung von Cystathionin (C₇H₁₄N₂O₄S) zurückgeführt werden. Cystathionin ist eine Aminosäure, die an der Biosynthese von Cystein beteiligt ist. Sie hat im Vergleich zu den zuvor

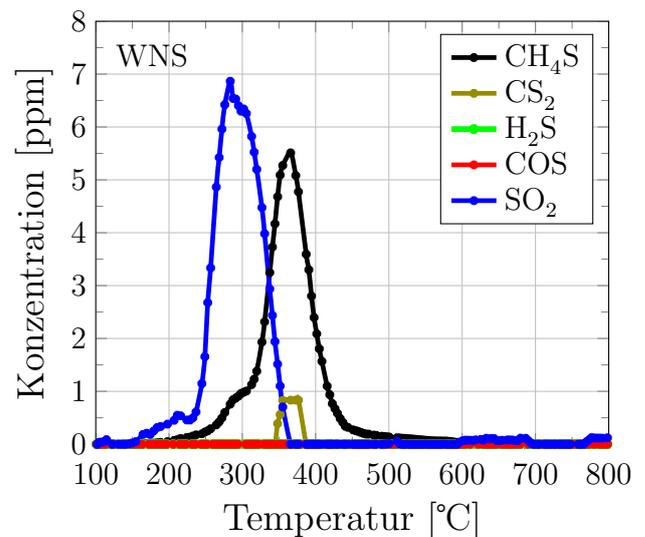
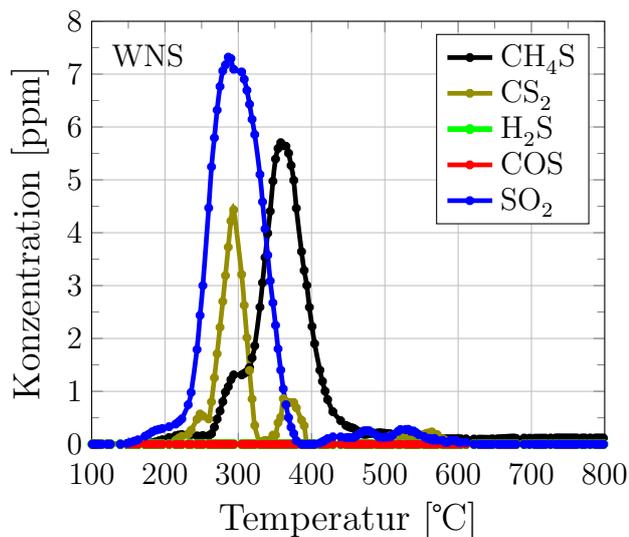


Abbildung 4.6: Schwefel-Freisetzung von WNS in N_2 -Atmosphäre, TGA

Abbildung 4.7: Schwefel-Freisetzung von WNS in CO_2 -Atmosphäre, TGA

genannten Aminosäuren einen hohen Schmelzpunkt (300 °C). Der hohe Schmelzpunkt deutet auf eine hohe Zersetzungstemperatur hin, die in der Literatur noch nicht bestimmt wurde.

Bei den Versuchen werden weder COS noch H_2S in der Gasphase nachgewiesen (Abbildung 4.6). Es wird angenommen, dass die beiden Gase als Zwischenprodukte bei der Zersetzung von Proteinen entstehen. Sie werden vermutlich mit dem im Brennstoff enthaltenen Sauerstoff direkt zu SO_2 oxidiert.

In Abbildung 4.7 wird die S-Freisetzung in der CO_2 -Atmosphäre veranschaulicht. Die Konzentrationsverläufe von SO_2 und CH_4S sind mit denen in der N_2 -Atmosphäre vergleichbar. Die CS_2 -Freisetzung erfolgt ausschließlich in einem Temperaturbereich von 340 bis 390 °C. Die CO_2 -Atmosphäre kann aufgrund ihrer weniger reduzierenden Eigenschaften im Vergleich zur N_2 -Atmosphäre die Bildung von sauerstoffhaltigen Thiolen wie Acetylcystein ($C_5H_9NO_3S$) fördern. Diese werden von dem FTIR nicht erfasst.

Wie bereits in der N_2 -Atmosphäre beobachtet, werden COS und H_2S in der CO_2 -Atmosphäre nicht in der Gasphase nachgewiesen (Abbildung 4.7). Eine Atmosphäre mit hohem CO_2 -Gehalt begünstigt die Bildung von COS nach den Gleichungen (4.2)-(4.4). Die Reaktion nach den Gleichungen (4.2) und (4.4) findet nur in Gegenwart von H_2S und bei hohen Temperaturen statt. Für die Reaktion nach Gleichung (4.3) sind die CO-Konzentrationen entscheidend. Die im Experiment ermittelten Konzentrationen erscheinen zu niedrig, da sie ab einer Temperatur von 600 °C in einer CO_2 -Atmosphäre ansteigen (Abbildung 4.4). Es ist davon auszugehen, dass der im Brennstoff enthaltene Schwefel bei dieser Temperatur bereits vollständig in die Gasphase übergegangen ist.

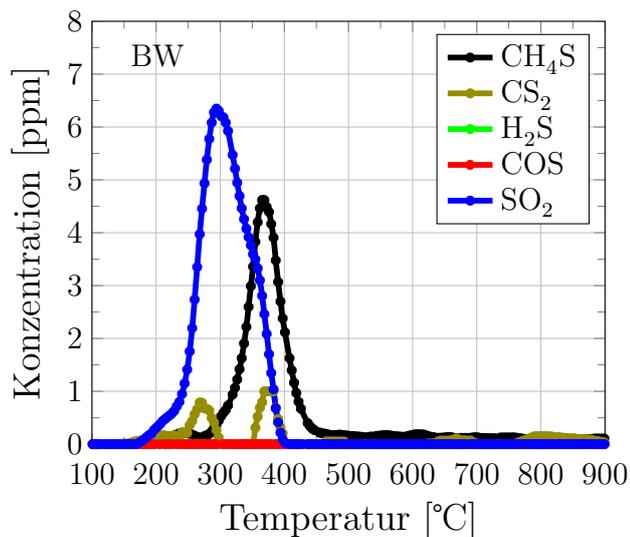


Abbildung 4.8: Schwefel-Freisetzung von BW in N₂-Atmosphäre, TGA

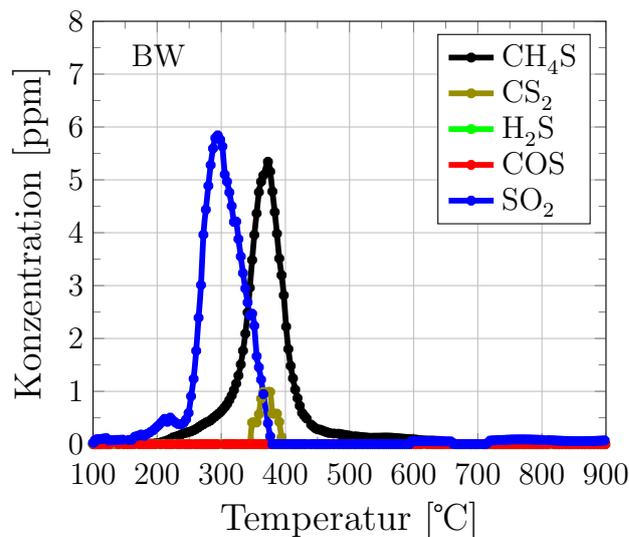


Abbildung 4.9: Schwefel-Freisetzung von BW in CO₂-Atmosphäre, TGA



Die SO₂- und CS₂-Freisetzung aus Buchenholz (Abbildung 4.6) ist ähnlich der aus Walnusschalen (Abbildung 4.9). Die maximale SO₂-Konzentration von 6,4 ppm wird ebenfalls wie bei den Walnusschalen bei der Zersetzung von Cystein bei einer Temperatur von 290 °C erreicht. Eine maximale CH₄S-Freisetzung (4,8 ppm) wird bei einer Temperatur von 360 °C erreicht. Die CS₂-Bildung bei 280 °C ist bei Buchenholz (Abbildung 4.8) weniger ausgeprägt als bei Walnusschalen (Abbildung 4.6). Die Freisetzung von CS₂ bei 360 °C ist bei beiden Brennstoffen vergleichbar. Aufgrund des geringeren Schwefelgehaltes von Buchenholz sind die SO₂-, CH₄S- und CS₂-Peaks (Abbildung 4.8) weniger stark ausgeprägt als bei den Walnusschalen (Abbildung 4.6).

Die Messungen der S-Freisetzung in der CO₂-Atmosphäre aus Buchenholz (Abbildung 4.9) zeigen eine nahezu identische Freisetzung wie bei den Walnusschalen (Abbildung 4.7). Aufgrund des geringeren Schwefelgehaltes des Buchenholzes sind die Werte niedriger als bei den Walnusschalen.

Chlorfreisetzung

Abbildung 4.10 veranschaulicht die Freisetzung von Chlor in einer Stickstoffatmosphäre. Bei einer Temperatur von 290 °C wird Chlor als C_2H_5Cl mit einer maximalen Konzentration von 46 ppm und HCl mit einer Konzentration von 3 ppm freigesetzt. Bei dieser Temperatur wird, wie bereits beschrieben, die im Brennstoff enthaltene Hemicellulose zersetzt (Abbildung 4.2). Es wird angenommen, dass bei der Zersetzung das in der Brennstoffmatrix enthaltene Chlor, das überwiegend als Metallchlorid ($MeCl$) vorliegt, mit den aufgebrochenen Ketten zu C_2H_5Cl und HCl reagiert.

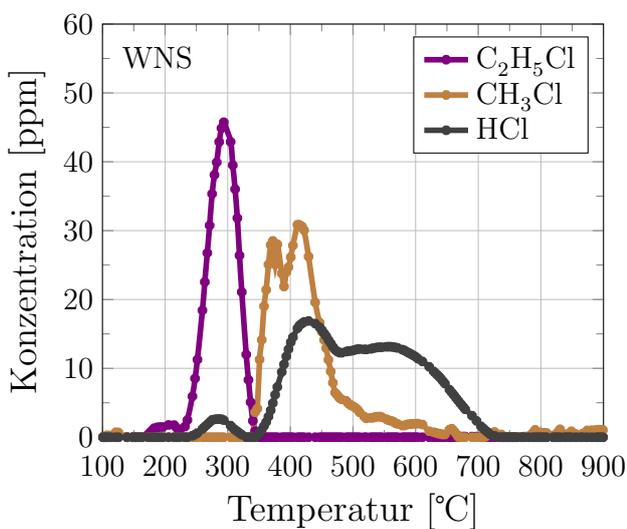


Abbildung 4.10: Chlor-Freisetzung von WNS in N_2 -Atmosphäre, TGA

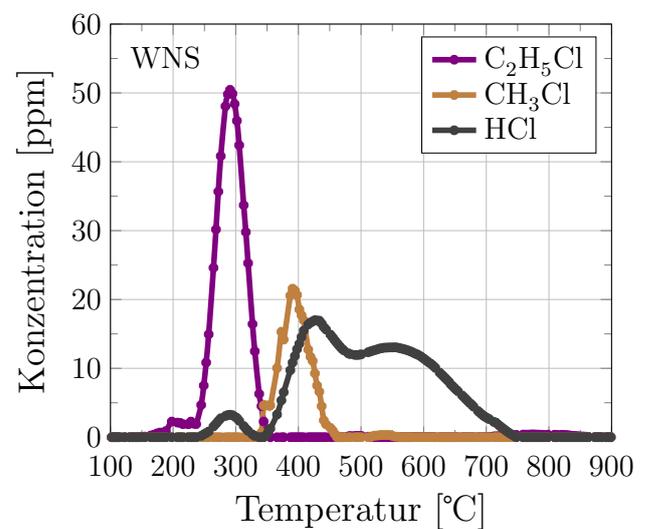


Abbildung 4.11: Chlor-Freisetzung von WNS in CO_2 -Atmosphäre, TGA

Die Freisetzung von CH_3Cl und HCl wird in einem Temperaturbereich von 340 bis 720 °C beobachtet. Die CH_3Cl -Konzentration zeigt zwei Maxima. Das erste Maximum (29 ppm), bei einer Temperatur von ca. 350 °C, liegt im Temperaturbereich der Zersetzung von Cellulose. Es wird angenommen, dass die Metallchloride mit den im Brennstoff enthaltenen funktionellen Gruppen ($R-COOCH_3$) nach Gleichung (4.5) reagieren und CH_3Cl freigesetzt wird. Das zweite Maximum der CH_3Cl -Konzentration liegt mit 31 ppm, bei einer Temperatur von ca. 425 °C, im Temperaturbereich der Zersetzung von Lignin. Auch hier wird davon ausgegangen, dass die Metallchloride nach Gleichung (4.5) reagieren. Die HCl-Konzentration hat ebenfalls ein Maximum bei der Temperatur von 425 °C. Wie bereits vermutet, können die Metallchloride mit den Carboxylgruppen nach Gleichung (4.6) zu HCl reagieren [169, 199]. Die Freisetzung von HCl erfolgt bis zu einer Temperatur von 720 °C, bei der Lignin bzw. seine Zwischenprodukte in die Gasphase umgesetzt werden. Erkennbar ist dies an der CH_4 -Freisetzung, die ebenfalls bei einer Temperatur von ca.

720 °C endet (Abbildung 4.3).



Die Experimente in der CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.11) zeigen ähnliche Verläufe der HCl- und C₂H₅Cl-Konzentrationen wie in der N₂-Atmosphäre. Die CH₃Cl-Konzentration ist in der CO₂-Atmosphäre niedriger als unter N₂-reichen Bedingungen. Unter CO₂-reichen Verhältnissen kann CH₃Cl zu Vinylchlorid (C₂H₃Cl) reagieren, wodurch die CH₃Cl-Konzentration sinkt.

Die Freisetzung des im Buchenholz gebundenen Chlors in der N₂-Atmosphäre erfolgt bei den gleichen Temperaturen wie bei den Walnussschalen (Abbildung 4.12). Der Verlauf der C₂H₅Cl-, CH₃Cl- und HCl-Freisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur ist vergleichbar mit dem der Walnussschalen (Abbildung 4.10). Die Konzentrationen der drei Chlorverbindungen sind aufgrund des geringeren Chloranteils im Buchenholz niedriger (Abbildung 4.12).

Wie bei den Walnussschalen ist bei Buchenholz die Freisetzung von C₂H₅Cl und HCl in der CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.13) nahezu identisch mit der in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.12). Die CH₃Cl-Bildung in der CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.13) ist ebenfalls wie bei den Walnussschalen geringer als in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.12).

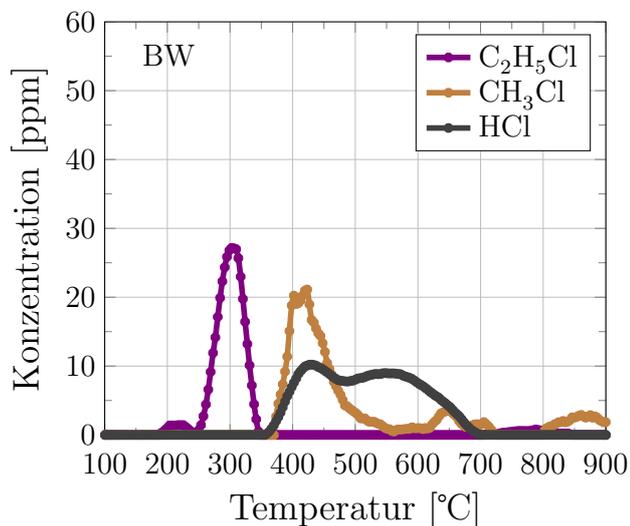


Abbildung 4.12: Chlor-Freisetzung von BW in N₂-Atmosphäre, TGA

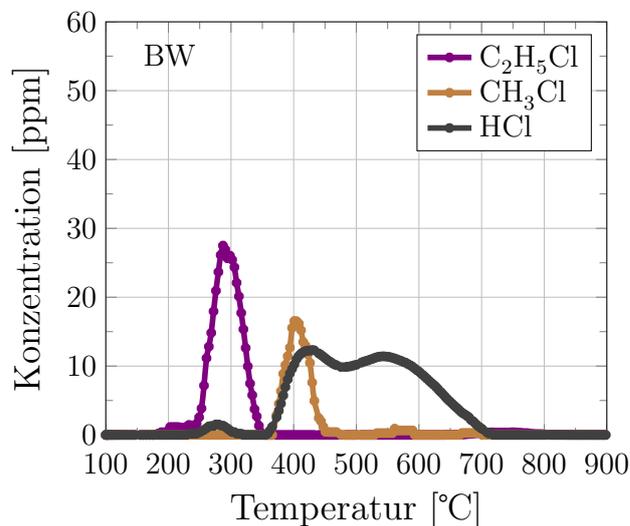


Abbildung 4.13: Chlor-Freisetzung von BW in CO₂-Atmosphäre, TGA

Stickstofffreisetzung

Abbildung 4.14 veranschaulicht die Freisetzung von Stickstoffverbindungen aus Walnusschalen in einer N_2 -Atmosphäre. Der im Brennstoff enthaltene Stickstoff wird hauptsächlich als NO_2 und N_2O bei Temperaturen von 290, 345 und 420 °C freigesetzt. Die NO_2 -Konzentrationen betragen bei diesen Temperaturen 30, 40 und 17 ppm, die N_2O -Konzentrationen 13, 23 und 4 ppm.

Die Freisetzung von Stickstoff ist auf den Zerfall von Aminosäuren und Proteinen zurückzuführen. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, gehören Methionin ($C_5H_{11}NO_2S$) und Tyrosin ($C_9H_{11}NO_3$) zu den Aminosäuren. Methionin beginnt sich ab einer Temperatur von 280 °C in weitere Bestandteile aufzulösen. Tyrosin zersetzt sich bei 342 °C unter der Freisetzung von NO_2 und N_2O . Weitere in pflanzlicher Biomasse vorkommende Aminosäuren sind Phenylalanin ($C_9H_{11}NO_2$), Asparaginsäure ($C_4H_7NO_4$) und Glutaminsäure ($C_5H_9NO_4$). Oberhalb von 400 °C ist die Freisetzung von Stickstoff ebenfalls auf die Zersetzungsmechanismen von Proteinen zurückzuführen [162].

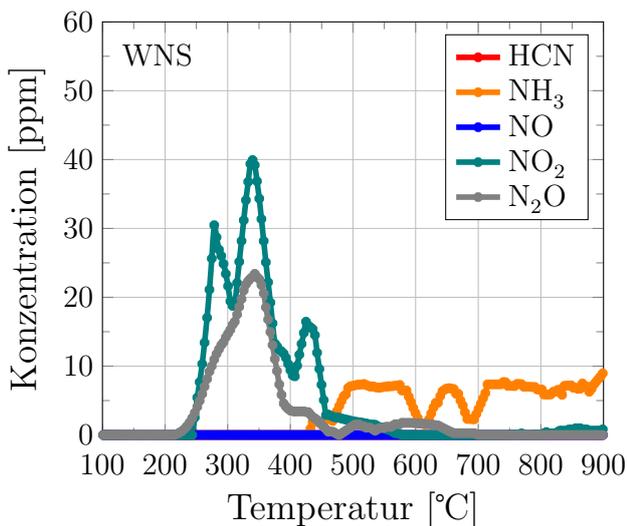


Abbildung 4.14: Stickstoff-Freisetzung von WNS in N_2 -Atmosphäre, TGA

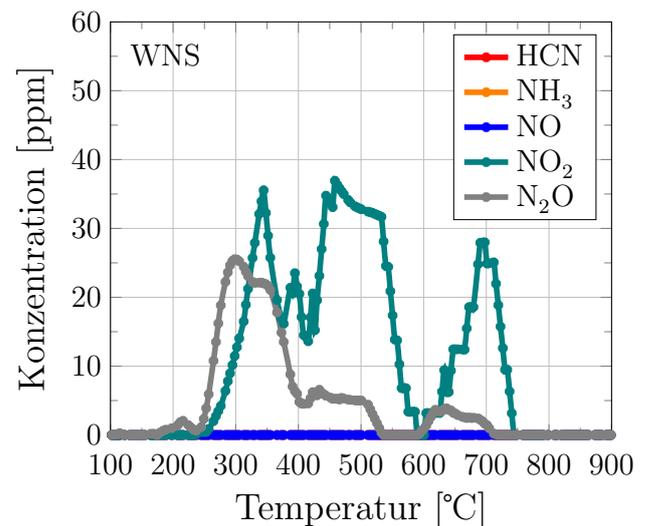


Abbildung 4.15: Stickstoff-Freisetzung von WNS in CO_2 -Atmosphäre, TGA

Bei den TGA-Experimenten wird kein HCN und NO in der Gasphase nachgewiesen (Abbildung 4.14). Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei der Proteinzersetzung kein HCN gebildet wird, oder der im Brennstoff enthaltene Sauerstoff gemäß den Gleichungen (4.7)-(4.8) zu N_2O oxidiert wird. NO kann zu NO_2 oxidieren oder mit NH_3 zu N_2 reduziert werden, wobei molekularer Stickstoff entsteht (Gleichung (4.9)).





In der CO₂-Atmosphäre wird bei einer Temperatur von 280 °C statt NO₂ hauptsächlich N₂O freigesetzt (Abbildung 4.15). Die Bildung von NO₂ und N₂O bei einer Temperatur von 340 °C ist vergleichbar mit der in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.14). Ab einer Temperatur von 430 °C steigt die NO₂-Konzentration in der CO₂-Atmosphäre im Gegensatz zur N₂-Atmosphäre an, wobei kein NH₃ gebildet wird. Die NO₂-Konzentration sinkt bei einer Temperatur von 600 °C zunächst auf Null und steigt daraufhin wieder an (Abbildung 4.15).

Bei der Freisetzung von NO₂ bei Temperaturen über 400 °C kommt es ebenfalls zur Bildung von N₂O (<8 ppm). Aufgrund der höheren CO-Konzentration in der CO₂-Atmosphäre wird NH₃ zu NO₂ und N₂O oxidiert und ist in der CO₂-Atmosphäre nicht nachweisbar. Dagegen wird NH₃ in der N₂-Atmosphäre bei einer Temperatur von 900 °C nachgewiesen (Abbildung 4.14). Die N-Freisetzung endet in der CO₂-Atmosphäre bei einer Temperatur von 750 °C (Abbildung 4.15). Der im Brennstoff enthaltene Stickstoff wird durch die Interaktion mit CO vollständig umgesetzt.

Die N-Freisetzung aus Buchenholz zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die aus Walnussschalen (Abbildung 4.16). Die Freisetzung beginnt ab einer Temperatur von 230 °C. Im Temperaturbereich von 230 – 450 °C wird der Stickstoff wie bei den Walnussschalen in Form von NO₂ und N₂O freigesetzt, wobei die N₂O-Konzentration höher ist als die NO₂-Konzentration. Ab einer Temperatur von 450 °C wird Stickstoff hauptsächlich in Form von NH₃ wie bei Walnussschalen freigesetzt. Die Stickstofffreisetzung endet bei einer Temperatur von 800 °C (Abbildung 4.16). Es ist davon auszugehen, dass der im Brennstoff enthaltene Stickstoff bei dieser Temperatur vollständig in die Gasphase übergegangen ist. Aufgrund des geringeren Stickstoffgehaltes von Buchenholz sind die NO₂- und N₂O-Konzentrationen geringer als bei den Walnussschalen. Bei einer Temperatur von 280 °C setzt Buchenholz weniger N₂O frei, was auf den vermutlich geringeren Cysteingehalt des Buchenholzes zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zu den Walnussschalen (Abbildung 4.14) ist ein lokales Maximum der NO₂-Konzentration bei 400 °C zu erkennen (Abbildung 4.16). Dies deutet auf die Zersetzung eines Proteins hin, welches in den Walnussschalen nicht enthalten ist.

Die Änderung der Atmosphäre hat bei dem Buchenholz ebenfalls einen Einfluss auf die N-Freisetzung. In der CO₂-Atmosphäre ist die NO₂-Bildung wie bei den Walnussschalen (Abbildung 4.15) bei einer Temperatur von 280 °C weniger ausgeprägt und es wird vermehrt N₂O freigesetzt (Abbildung 4.17). Die NO₂- und N₂O-Freisetzung bei der Temperatur von 340 °C ist ebenfalls vergleichbar mit der in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.16). Wie bei den Walnusss-

schalen nimmt ab einer Temperatur von 430 °C die NO₂-Konzentration in der CO₂-Atmosphäre im Gegensatz zu der N₂-Atmosphäre wieder zu (Abbildung 4.17). Aufgrund der Reaktion von NH₃ mit CO ist in der CO₂-Atmosphäre kein NH₃ nachweisbar. Die N-Freisetzung endet in der CO₂-Atmosphäre aufgrund des höheren Umsatzes bei einer niedrigeren Temperatur (680 °C) als in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.16).

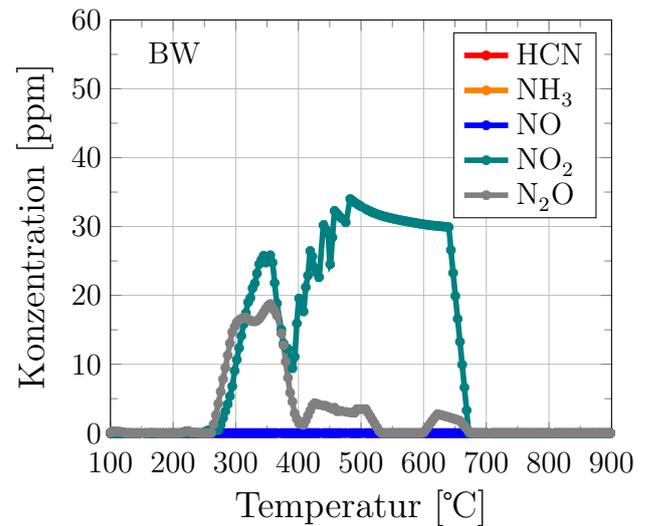
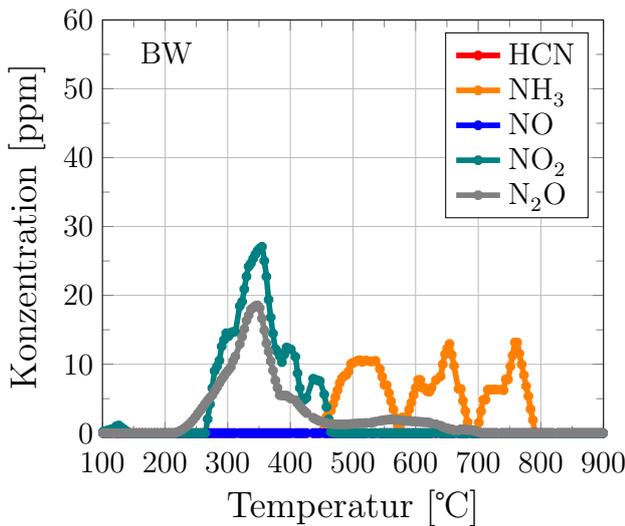


Abbildung 4.16: Stickstoff-Freisetzung von BW in N₂-Atmosphäre, TGA

Abbildung 4.17: Stickstoff-Freisetzung von BW in CO₂-Atmosphäre, TGA

4.1.2 Konventionelle und Oxyfuel-Verbrennung

Abbildung 4.18 zeigt die Änderung der Masse von Walnussschalen in Abhängigkeit von der Temperatur während der TGA-Experimente. Die Umsetzung der Probe in die Gasphase ist in vier unterschiedlichen Atmosphären dargestellt. Der Verlauf in der N₂- und CO₂-Atmosphäre wurde bereits im Abschnitt 4.1.1 beschrieben. Der Brennstoffumsatz in der O₂/N₂- und O₂/CO₂-Umgebung unterscheidet sich wesentlich von dem in der N₂- und CO₂-Atmosphäre. Dies ist auf die Zündung des Brennstoffs in einer O₂-reichen Atmosphäre zurückzuführen. Die Untersuchungen in der O₂/N₂- und O₂/CO₂-Umgebung werden bei einer maximalen Temperatur von 650 °C durchgeführt, da bei Temperaturen oberhalb von 500 °C keine Massenänderung auftritt.

In Abbildung 4.19 sind die Temperaturverläufe in der O₂/N₂- und O₂/CO₂-Umgebung als Funktion der Zeit bei einer konstanten Aufheizrate von 20 K min⁻¹ dargestellt. Der direkt an der Probe gemessene Temperaturverlauf (Abbildung 3.5) zeigt Abweichungen von einer konstanten Aufheizrate in der O₂/CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.19). Nach einer Aufheizzeit von 16 min wird der Brennstoff bei einer Temperatur von etwa 290 °C gezündet, was zu einem Temperaturanstieg und

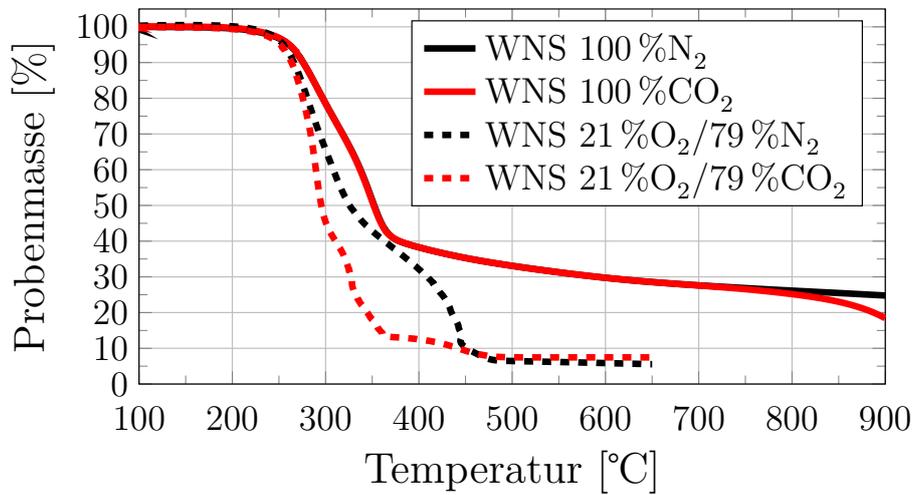


Abbildung 4.18: Probenmasse von WNS bei den TGA-Versuchen in N₂-, CO₂-, O₂/N₂- und O₂/CO₂- Atmosphäre

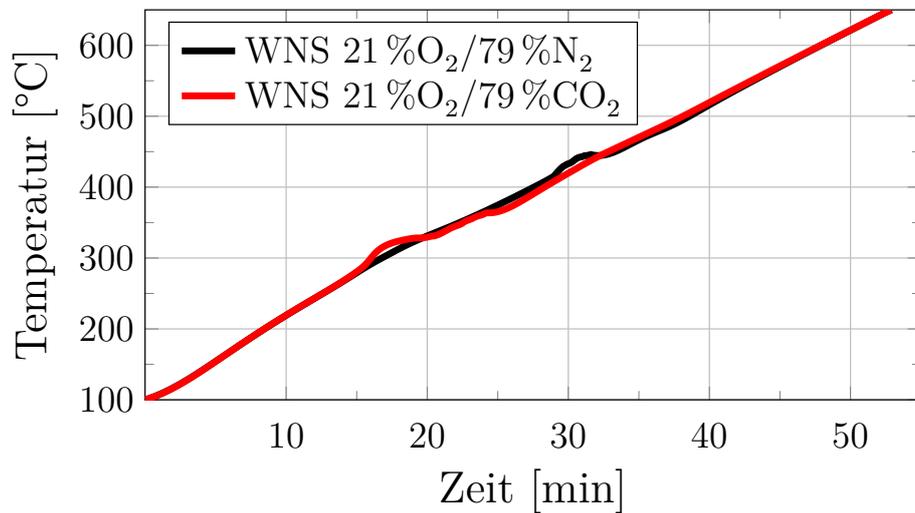


Abbildung 4.19: Temperaturverlauf bei den TGA-Versuchen von WNS in O₂/N₂- und O₂/CO₂- Atmosphäre

damit zu einer Abweichung vom Sollwert führt (Abbildung 4.19). Bei der Verbrennung in der O_2/CO_2 -Atmosphäre wird im Vergleich zur Aufheizung in der CO_2 -Atmosphäre mehr Brennstoff in die Gasphase umgesetzt. Der Umsatz beträgt 88 % bei einer Temperatur von 370 °C (Abbildung 4.18). Der Brennstoffumsatz in der O_2/N_2 -Atmosphäre weicht dagegen von der O_2/CO_2 -Atmosphäre ab. Der Grund dafür ist die spätere Zündung in der O_2/N_2 -Atmosphäre welche bei einer Temperatur von etwa 400 °C erfolgt. In Abbildung 4.19 ist dies durch eine Temperaturerhöhung nach einer Aufheizzeit von ca. 29 min zu erkennen. Der Grund für die frühere Zündung in der O_2/CO_2 -Atmosphäre ist die höhere Wärmekapazität von CO_2 im Vergleich zu N_2 .

Obwohl die Zündung des Brennstoffs sowohl in der O_2/N_2 - als auch in der O_2/CO_2 -Atmosphäre eingeleitet wird, verbrennt der Brennstoff nicht vollständig (Abbildung 4.19). Durch die Entgasung des Brennstoffes wird dieser von der O_2 -haltigen Atmosphäre bei den TGA-Versuchen abgeschirmt. Aufgrund des Vorgangs gelangt nicht genügend Sauerstoff an die Oberfläche des Brennstoffs, wodurch die Verbrennung gestoppt wird. Durch den Sauerstoffmangel wird CO freigesetzt. Die CO-Bildung ist in Abbildung 4.20 veranschaulicht. Sie hat ihre Maxima bei der Zündung des Brennstoffs in der jeweiligen Atmosphäre bei 18 und 30 min.

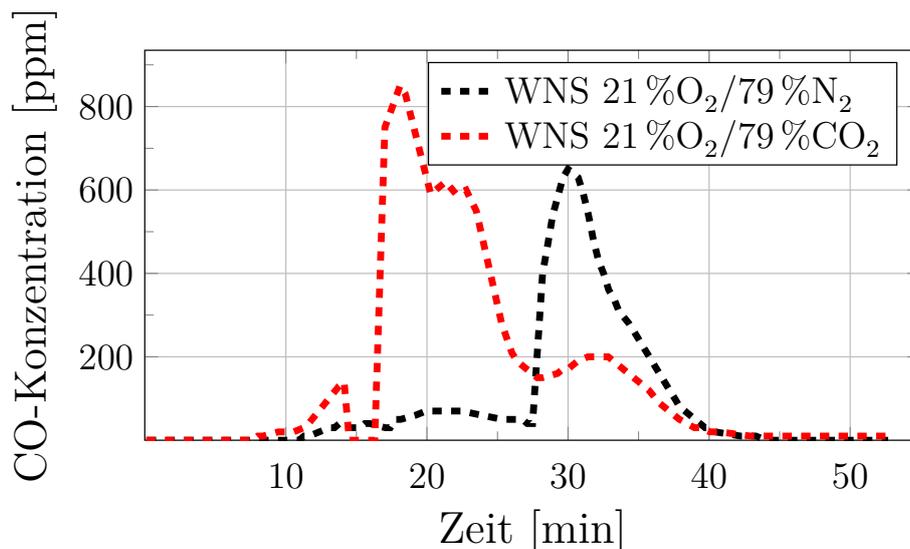


Abbildung 4.20: CO-Freisetzung bei den TGA-Versuchen von WNS in O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre

Aufgrund der unterschiedlichen Zündtemperaturen ist die Freisetzung der Schwefel-, Chlor- und Stickstoffspezies in der O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre nicht vergleichbar. Hinzu kommt, dass der Brennstoff nach der Zündung nicht direkt verbrennt, da er sich nicht wie bei einer Staubfeuerung mit dem Sauerstoff der Umgebungsatmosphäre vermischt. Bei den TGA-Experimenten handelt es sich dadurch nicht um eine vollständige Verbrennung, sondern um eine Teilverbrennung mit einer

Überlagerung der Brennstoffentgasung. Die Verbrennungskinetik bei den TGA-Experimenten hängt wiederum von der Verteilung des Brennstoffs auf dem Probenträger und der Oberfläche ab, die mit dem umgebenden Medium in Kontakt steht (Abbildung 3.5). Da nicht gewährleistet werden kann, dass der Brennstoff immer gleich verteilt ist und die gleiche Oberfläche zum umgebenden Medium hat, ist ein Vergleich der Experimente und damit der Schwefel-, Chlor- und Stickstofffreisetzung in den beiden Atmosphären nicht möglich.

Die Massenänderung der Buchenholzproben in den vier verschiedenen Atmosphären ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Wie bereits bei den Walnusschalen beobachtet, unterscheidet sich der Brennstoffumsatz in den O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphären von den N_2 - und CO_2 - Atmosphären.

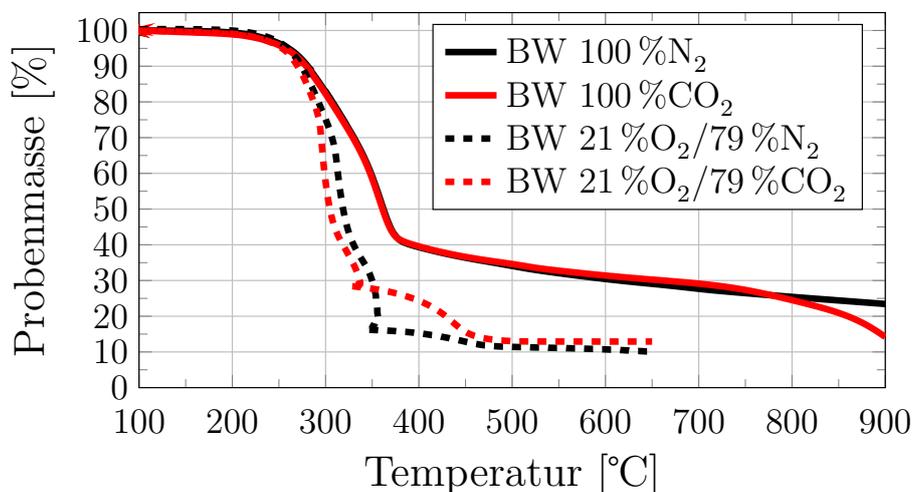


Abbildung 4.21: Probenmasse von BW bei den TGA-Versuchen in N_2 -, CO_2 -, O_2/N_2 - und O_2/CO_2 - Atmosphäre

Das Buchenholz entzündet sich in der O_2/CO_2 -Atmosphäre, ähnlich wie die Walnusschalen, bei einer Temperatur von ca. 290 °C, wie der Temperaturanstieg nach 17 min in Abbildung 4.22 zeigt. Die Zündung des Brennstoffs in der O_2/N_2 -Umgebung erfolgt wie bei den Walnusschalen bei einer höheren Temperatur. Sie liegt bei etwa 310 °C (Abbildung 4.22). Die Temperaturdifferenz zwischen der Zündung in der O_2/N_2 -Atmosphäre und in der O_2/CO_2 -Atmosphäre ist im Vergleich zu den Versuchen mit den Walnusschalen gering. Der Grund dafür liegt in der faserigen Struktur des Buchenholzes. Im Vergleich zur glatten Oberfläche der Walnusschalen weist Buchenholz aufgrund der Struktur eine große Oberfläche auf, die mit dem Sauerstoff der Umgebung in Kontakt kommt, welcher für eine Zündung notwendig ist.

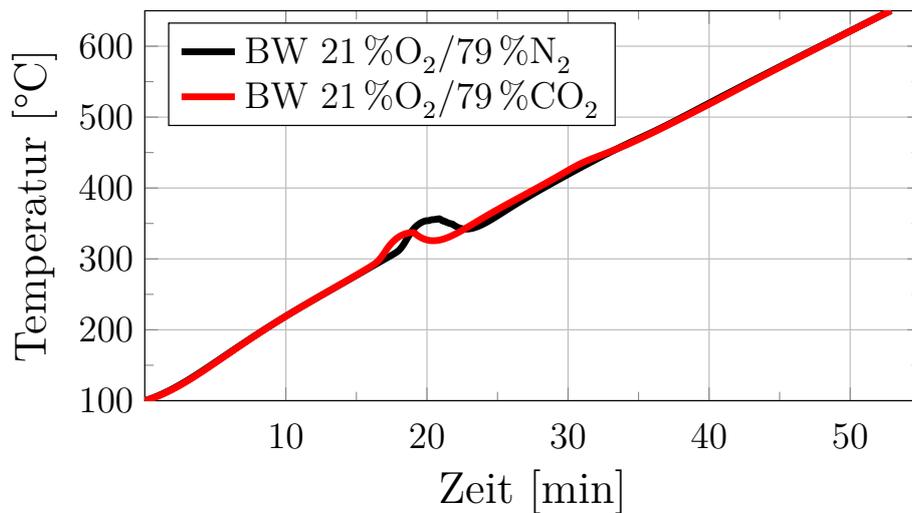


Abbildung 4.22: Temperaturverlauf bei den TGA-Versuchen in von BW O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre

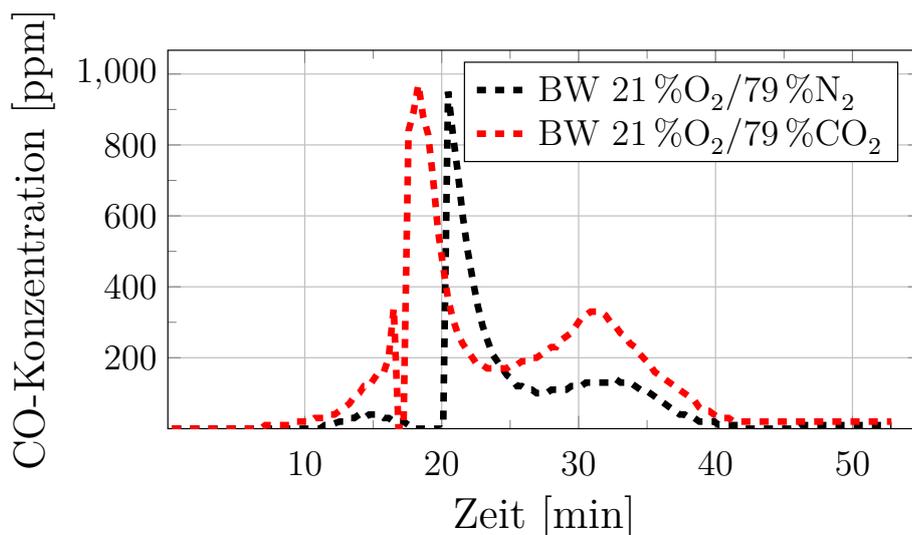


Abbildung 4.23: CO-Freisetzung bei den TGA-Versuchen von BW in O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre

Wie bei den Walnussschalen überlagert sich die Verbrennung des Buchenholzes mit der Entgasung des Brennstoffes, da die Verbrennung nach der Zündung durch Sauerstoffmangel an der Brennstoffoberfläche zum Erliegen kommt. Dadurch wird CO gebildet. Die Freisetzung ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Aufgrund der verzögerten Zündung des Brennstoffs erfolgt die maximale CO-Freisetzung in der O_2/N_2 -Atmosphäre zu einem späteren Zeitpunkt. Wie die Experimente mit den Walnussschalen gezeigt haben, ist ein Vergleich der S-, Cl- und N-Freisetzung aufgrund der

unterschiedlichen Verbrennungskinetik und der Überlagerung von Ausgasung und Verbrennung nicht möglich.

Die Ergebnisse der TGA-Experimente in der O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre sind aus den oben beschriebenen Gründen nicht reproduzierbar. Die Ergebnisse werden dennoch dargestellt. Die Abbildungen 4.24 – 4.35 veranschaulichen die Freisetzung von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen aus Walnusschalen und Buchenholz.

Bei den Brennstoffen werden aufgrund der unvollständigen Verbrennung CH_4S , CS_2 , COS und SO_2 sowohl in der O_2/N_2 - als auch in der O_2/CO_2 -Atmosphäre freigesetzt (Abbildungen 4.24 – 4.27). Die S-Freisetzung beginnt bei ähnlichen Temperaturen wie in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre (Abschnitt 4.1.1). Aufgrund der frühen Entzündung der Walnusschalen in der O_2/CO_2 -Atmosphäre (Abbildung 4.19) und des damit verbundenen höheren Brennstoffumsatzes (Abbildung 4.18), erfolgt die S-Freisetzung in der O_2/CO_2 -Atmosphäre in einem kleineren Temperaturbereich (180 – 320 °C) als in der O_2/N_2 -Atmosphäre (180 – 380 °C). Die maximalen CH_4S - und CS_2 -Konzentrationen sind durch den kleineren Temperaturbereich der Schwefelfreisetzung in der O_2/CO_2 -Atmosphäre größer als in der O_2/N_2 -Atmosphäre.

Durch die frühe Entgasung des Brennstoffs bei der Zündung und die damit verbundene Abschirmung vom umgebenden Luftsauerstoff wird in der O_2/CO_2 -Atmosphäre weniger Schwefel zu SO_2 oxidiert. Die maximalen CH_4S - und CS_2 -Konzentrationen sind in der O_2/CO_2 -Atmosphäre höher als in der N_2/CO_2 -Atmosphäre. Unter CO_2 -reichen Bedingungen sind die COS-Konzentrationen höher. Durch die Entflammung des Brennstoffs werden lokal höhere Temperaturen erreicht, was die Bildung von COS nach Gleichung (4.3) und (4.3) begünstigt.

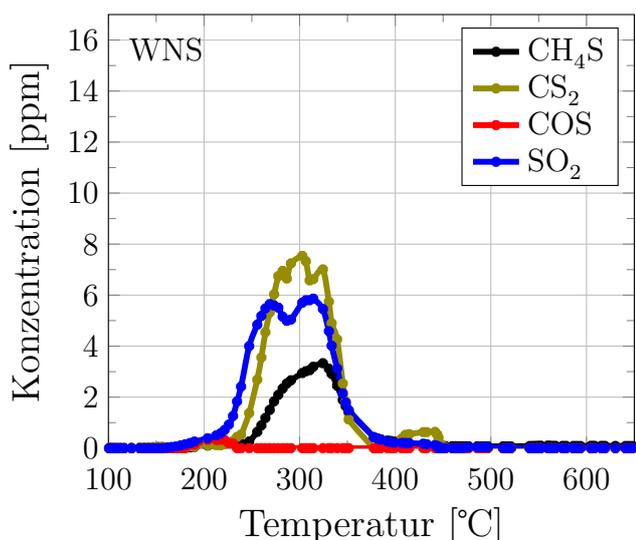


Abbildung 4.24: Schwefel-Freisetzung von WNS in O_2/N_2 -Atmosphäre, TGA

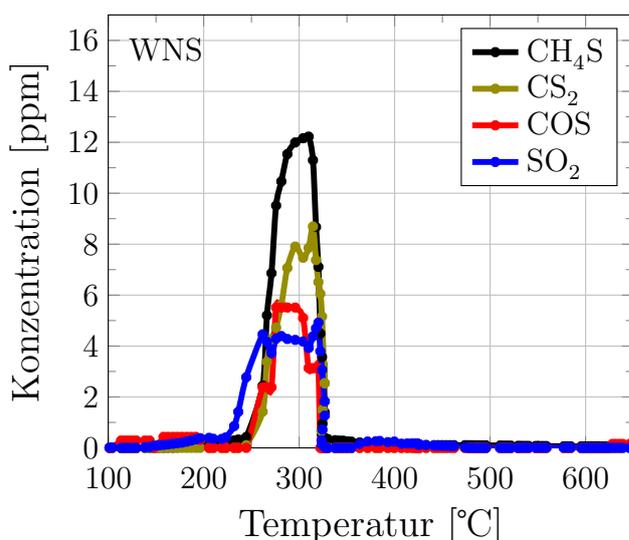


Abbildung 4.25: Schwefel-Freisetzung von WNS in O_2/CO_2 -Atmosphäre, TGA

Aufgrund der nahezu gleichen Zündtemperatur (Abbildung 4.22) erfolgt die S-Freisetzung aus Buchenholz in der O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre in einem ähnlichen Temperaturbereich von 180 bis 350 °C (Abbildungen 4.26 – 4.27). Aufgrund des höheren Brennstoffumsatzes bis 350 °C (Abbildung 4.21) wird mehr CS_2 in der O_2/N_2 -Atmosphäre freigesetzt als in der O_2/CO_2 -Atmosphäre. Wie bei den Walnussschalen ist bei Buchenholz unter CO_2 -reichen Bedingungen eine höhere COS-Konzentration festzustellen (Abbildung 4.27).

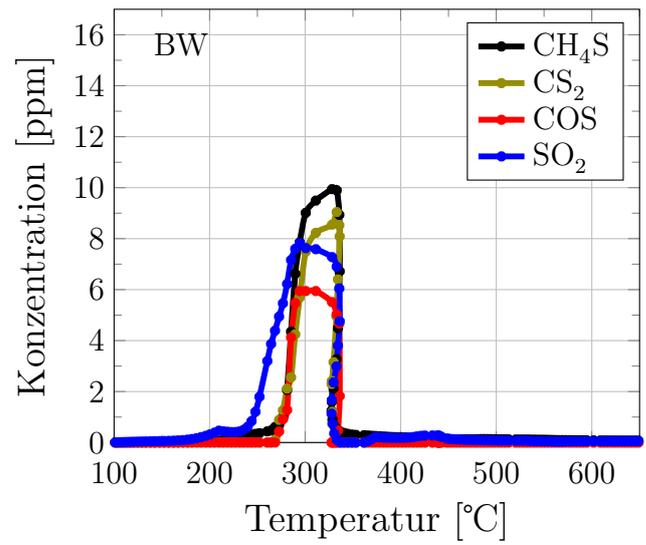
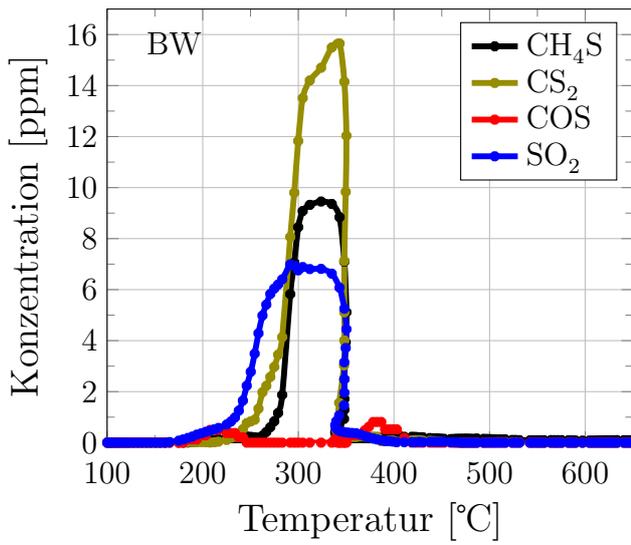


Abbildung 4.26: Schwefel-Freisetzung von BW in O_2/N_2 -Atmosphäre, TGA

Abbildung 4.27: Schwefel-Freisetzung von BW in O_2/CO_2 -Atmosphäre, TGA

Die Chlorfreisetzung in der O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre beginnt bei vergleichbaren Temperaturen wie in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre mit der Freisetzung von C_2H_5Cl (Abbildungen 4.28 – 4.31). Wie bei der Freisetzung von Schwefel erfolgt die Freisetzung von Chlor aus Walnussschalen in einem engeren Temperaturbereich mit höheren Maximalkonzentrationen in der O_2/CO_2 -Atmosphäre im Vergleich zur O_2/N_2 -Atmosphäre.

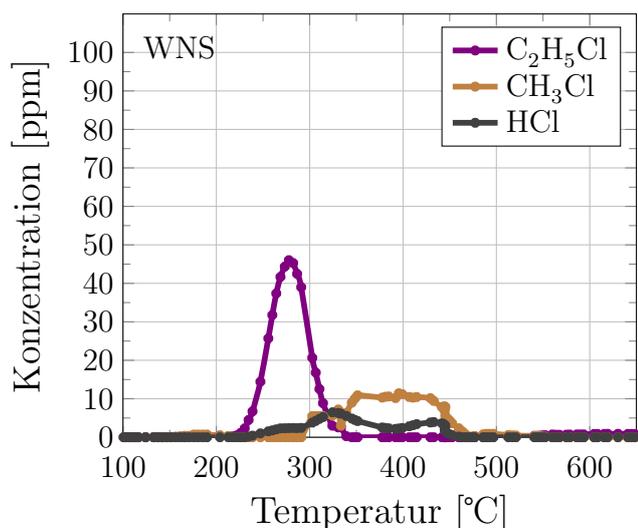


Abbildung 4.28: Schwefel-Freisetzung von WNS in O_2/N_2 -Atmosphäre, TGA

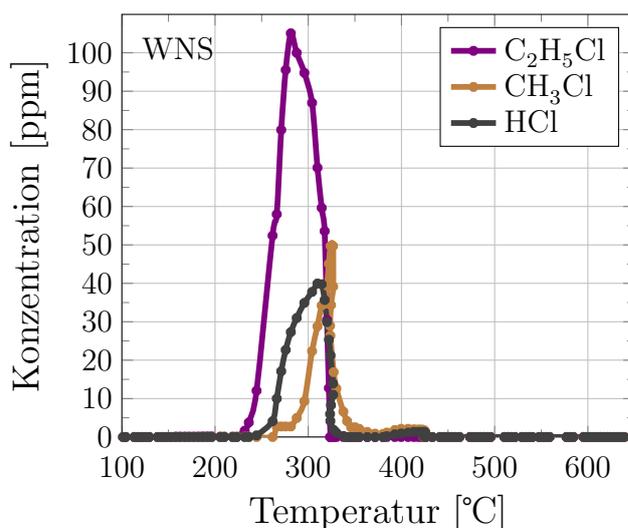


Abbildung 4.29: Schwefel-Freisetzung von WNS in O_2/CO_2 -Atmosphäre, TGA

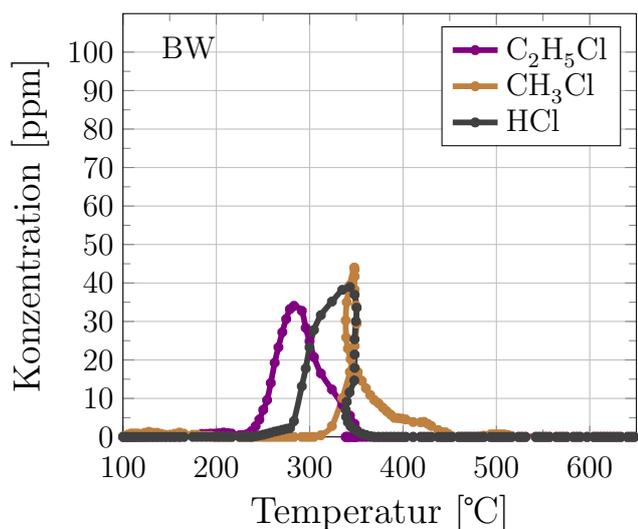


Abbildung 4.30: Schwefel-Freisetzung von BW in O_2/N_2 -Atmosphäre, TGA

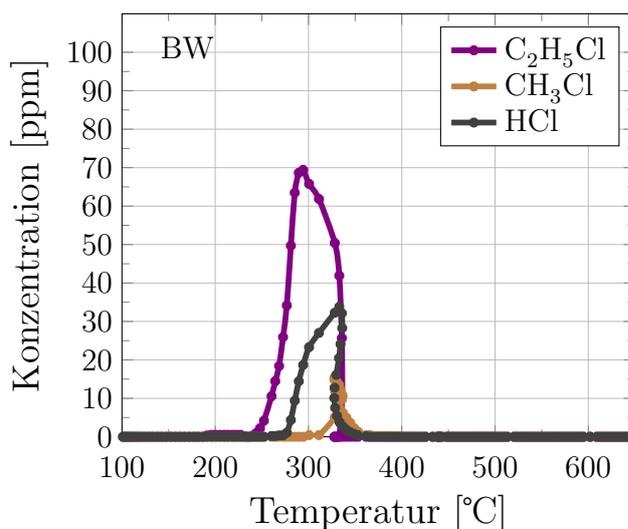


Abbildung 4.31: Schwefel-Freisetzung von BW in O_2/CO_2 -Atmosphäre, TGA

Bei den TGA-Experimenten in den beiden oxidierenden Atmosphären wird Stickstoff hauptsächlich in Form von NO_2 und N_2O freigesetzt (Abbildungen 4.32 – 4.35). Die Freisetzung beginnt bei vergleichbaren Temperaturen wie in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre (Abschnitt 4.1.1). Sie umfasst einen größeren Temperaturbereich als die Schwefel- und Chlorfreisetzung in der O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre (Abbildungen 4.24 – 4.31), so dass Stickstoffverbindungen in beiden Atmosphären bei Temperaturen oberhalb von 500 °C nachgewiesen werden. Wie bei den Experimenten

in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre ist das breite Temperaturintervall der Stickstofffreisetzung auf die Zersetzung der Aminosäuren zurückzuführen.

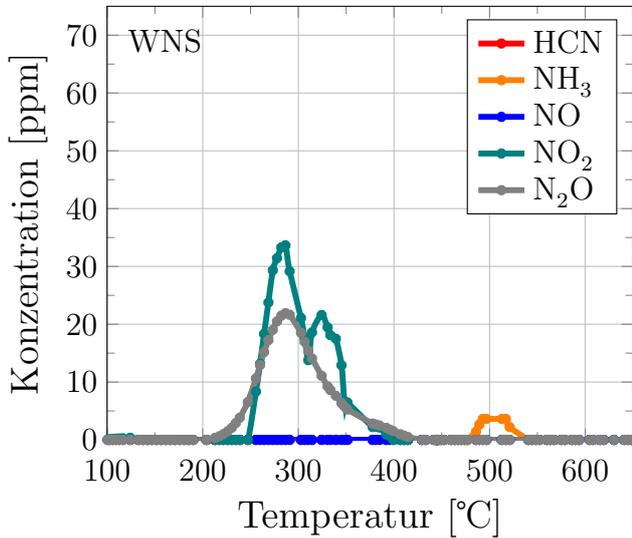


Abbildung 4.32: Schwefel-Freisetzung von WNS in O_2/N_2 -Atmosphäre, TGA

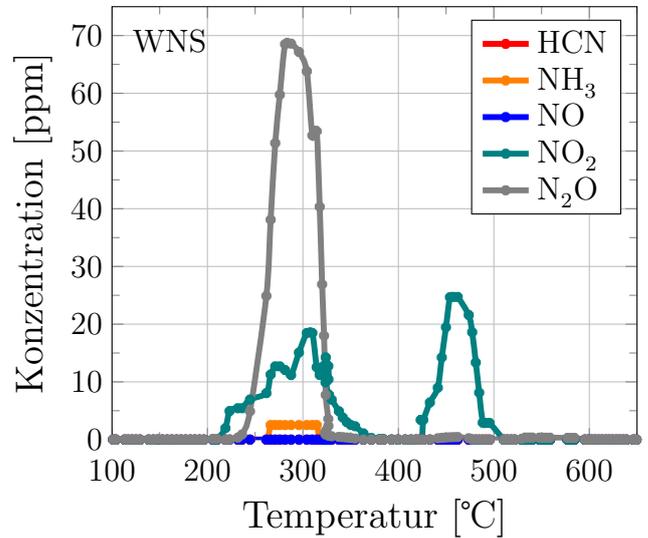


Abbildung 4.33: Schwefel-Freisetzung von WNS in O_2/CO_2 -Atmosphäre, TGA

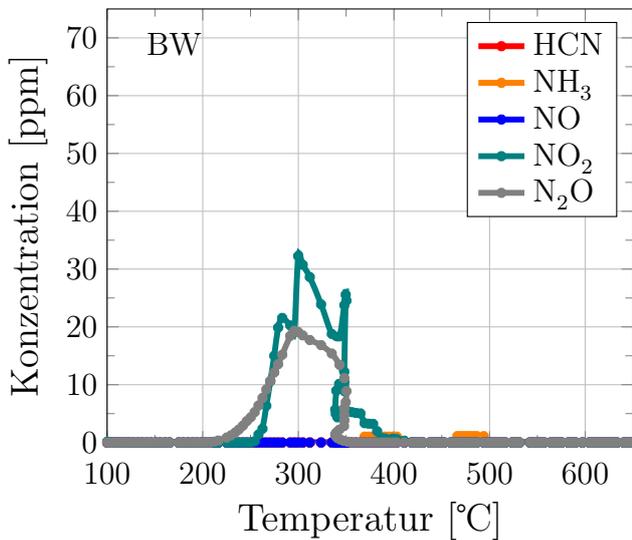


Abbildung 4.34: Schwefel-Freisetzung von BW in O_2/N_2 -Atmosphäre, TGA

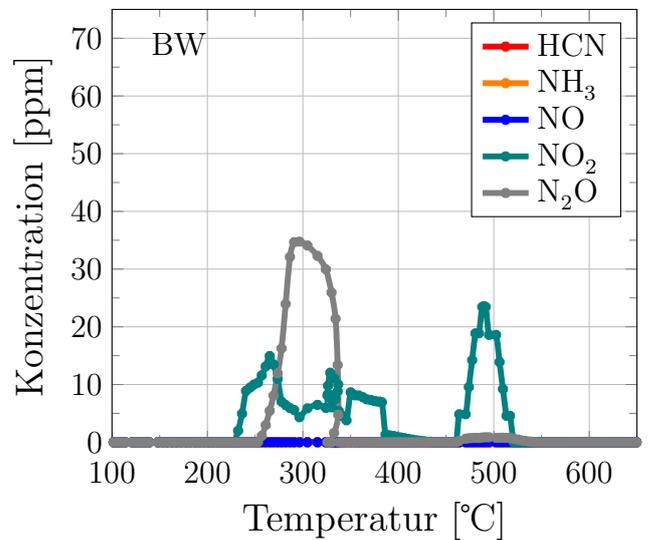


Abbildung 4.35: Schwefel-Freisetzung von BW in O_2/CO_2 -Atmosphäre, TGA

4.2 Experimente im Flugstromreaktor

Die Freisetzung von Schwefel- und Chlorverbindungen aus Walnussschalen wurde bereits in einer früheren Studie [225] untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl in der N_2 - als auch in der CO_2 -Atmosphäre die Freisetzung der Schadstoffe SO_2 , COS , H_2S und HCl mit steigender Reaktortemperatur abnimmt. In dieser Dissertation wird die Freisetzung genauer untersucht. Die Messtechnik wird erweitert und die Konzentrationen von CH_4S , CS_2 , CH_3Cl und C_2H_5Cl werden gemessen. Zusätzlich wird die Stickstofffreisetzung durch Bestimmung der Konzentrationen von NH_3 , HCN , NO , NO_2 und N_2O ermittelt. Die Gasmessungen werden bei einer kürzeren Verweilzeit an Position 3 des Reaktors durchgeführt und mit denen an Position 4 verglichen (Abbildung 3.7), um die Freisetzungsmechanismen in der frühen Phase der thermochemischen Umwandlung zu bestimmen.

Die TGA-Experimente haben gezeigt, dass die Versuchsatmosphäre die Schadstoffbildung beeinflusst (Abschnitt 4.1). Im Folgenden wird die Schadstofffreisetzung in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre betrachtet. Zunächst wird auf die Zusammensetzung der Versuchsatmosphären eingegangen und die Konzentrationen von CO_2 , CO , CH_4 und H_2O diskutiert. Anschließend wird die S-, Cl- und N-Freisetzung untersucht. Nach der Schadstofffreisetzung in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre wird die Freisetzung bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung betrachtet.

4.2.1 Experimente in Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre

Die Versuche in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre werden bei Reaktortemperaturen von 1000 – 1300 °C durchgeführt. Der Brennstoffmassenstrom beträgt bei den Untersuchungen 200 g h^{-1} . Die Randbedingungen der Versuche sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Abbildung 4.36 zeigt die CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen während der Untersuchungen in der N_2 -Atmosphäre an Position 3 des Flugstromreaktors. Die Konzentrationen werden mit MS und FTIR gemessen. Die Messwerte sind bei beiden Messverfahren ähnlich. Sowohl die CO_2 - als auch die CH_4 -Konzentration nehmen mit steigender Temperatur ab, während die CO -Konzentration zunimmt (Abbildung 4.38). Ein Teil des im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoffs reagiert zunächst mit dem ebenfalls im Brennstoff enthaltenen Sauerstoff zu CO_2 . Das freigesetzte CO_2 wird durch die Boudouard-Reaktion (Gleichung (4.1)) zu CO umgesetzt. Dabei wird der im Brennstoff enthaltene Kohlenstoff in Kohlenmonoxid umgewandelt. Während bei Temperaturen von 1000 und 1100 °C Wasser in geringen Konzentrationen in der Versuchsatmosphäre nachgewiesen wird, ist bei Temperaturen von 1200 und 1300 °C kein H_2O nachweisbar (Abbildung 4.38). Aufgrund der reduzierenden Bedingungen wird H_2O bei hohen Temperaturen vermutlich zu H_2 reduziert.

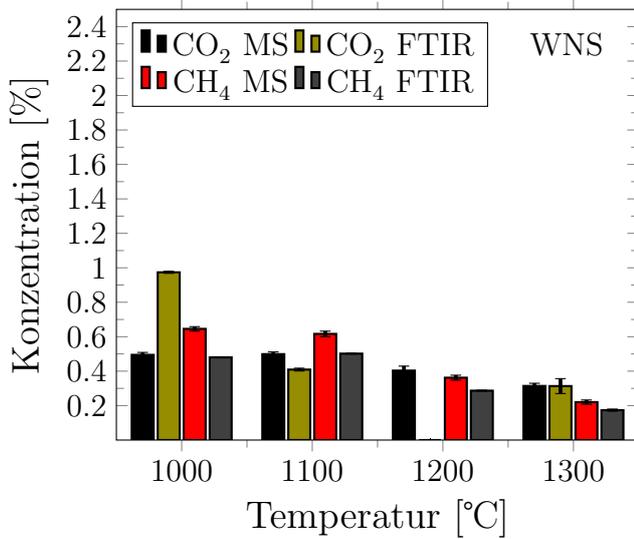


Abbildung 4.36: CO₂- und CH₄-Freisetzung im FSR in einer N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

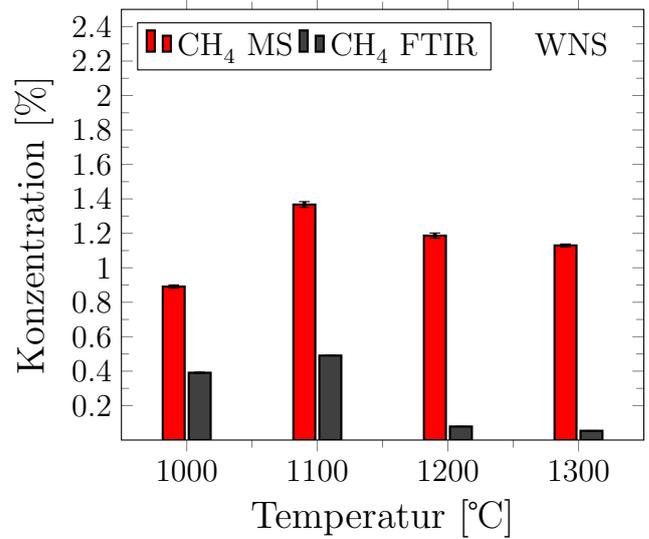


Abbildung 4.37: CH₄-Freisetzung im FSR in einer CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

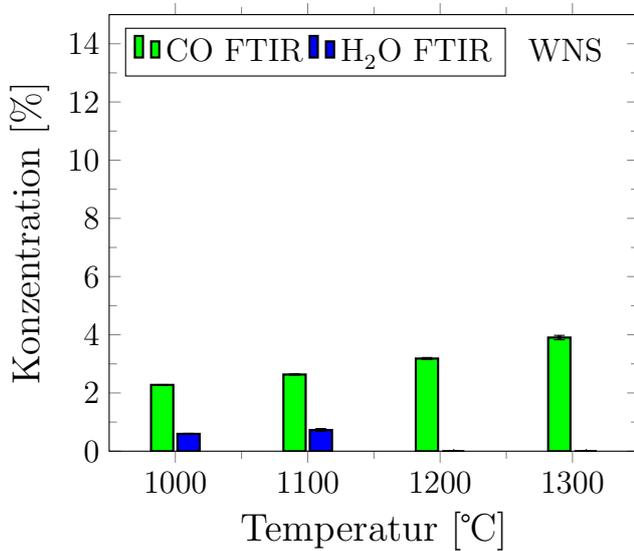


Abbildung 4.38: CO- und H₂O-Freisetzung im FSR in einer N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

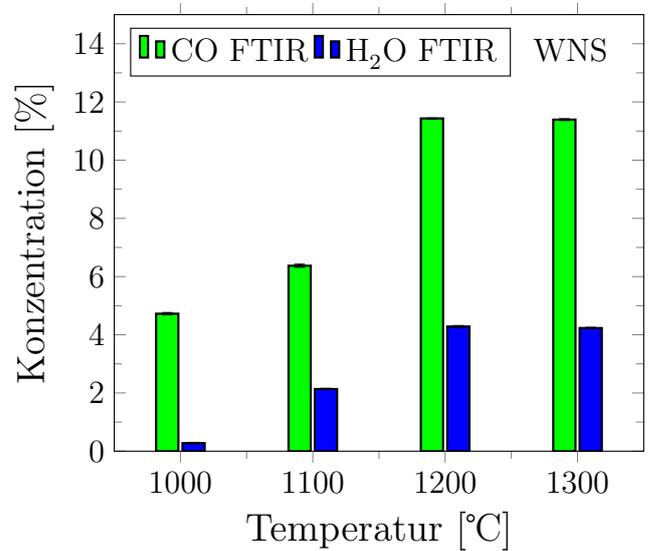


Abbildung 4.39: CO- und H₂O-Freisetzung im FSR in einer CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

Eine längere Verweilzeit hat wenig Einfluss auf die Bildung von CO₂ und CH₄. Die CO₂- und CH₄-Konzentrationen an Position 4 (Abbildung 4.40) sind nahezu identisch mit denen an Position

3 (Abbildung 4.36). Die CO- und H₂O-Konzentrationen zeigen ebenfalls an Position 4 (Abbildung 4.40) ähnliche Werte wie an Position 3 (Abbildung 4.36). Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Pyrolyseprozess bereits an Position 3 abgeschlossen ist. Sie bestätigen die Literaturangaben, dass der Pyrolyseprozess verglichen mit der Verbrennung in einem kurzen Zeitintervall abläuft.

Abbildung 4.37 veranschaulicht die CH₄-Konzentrationen in der CO₂-Atmosphäre. Die mit FTIR gemessenen CH₄-Konzentrationen zeigen einen ähnlichen Verlauf zur N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.36). Die mittels MS gemessenen CH₄-Konzentrationen sind höher als die FTIR-Messungen. Ursache ist die hohe H₂O-Konzentration in der CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.39). Die Fragment- bzw. Haupt-Ionen von H₂O und CH₄ überlappen sich im Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ($m/z = 16$) (Tabelle 3.4). Da die H₂O-Konzentrationen in der CO₂-Atmosphäre höher sind als in der N₂-Atmosphäre, liefert das MS dadurch höhere CH₄-Konzentrationen als das FTIR (Abbildung 4.37).

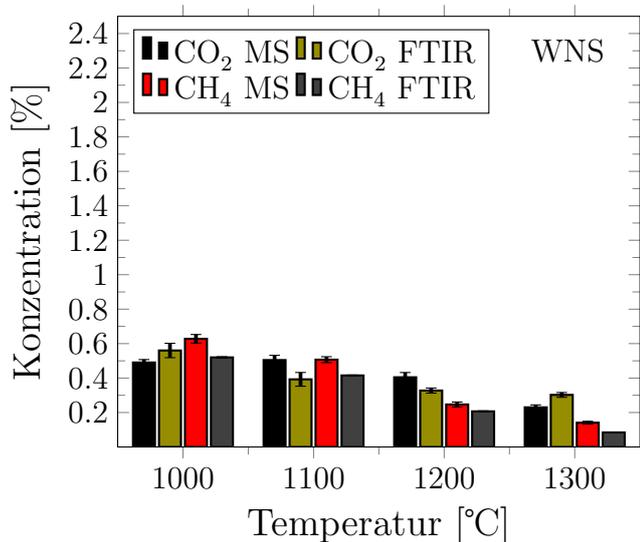


Abbildung 4.40: CO₂- und CH₄-Freisetzung im FSR in einer N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

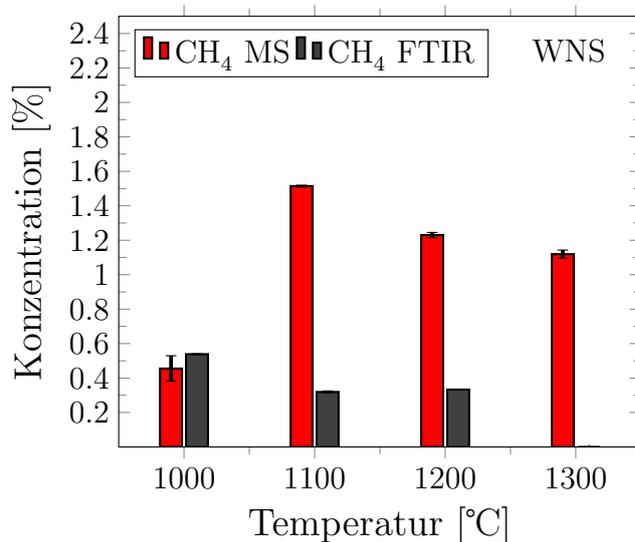


Abbildung 4.41: CH₄-Freisetzung im FSR in einer CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

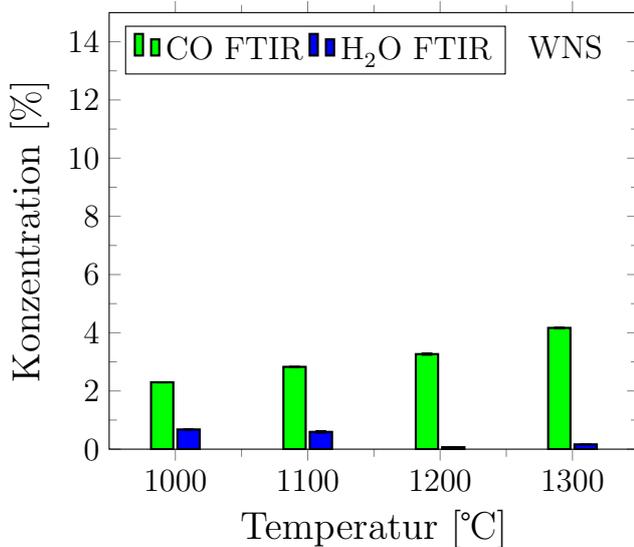


Abbildung 4.42: CO- und H₂O-Freisetzung im FSR in einer N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

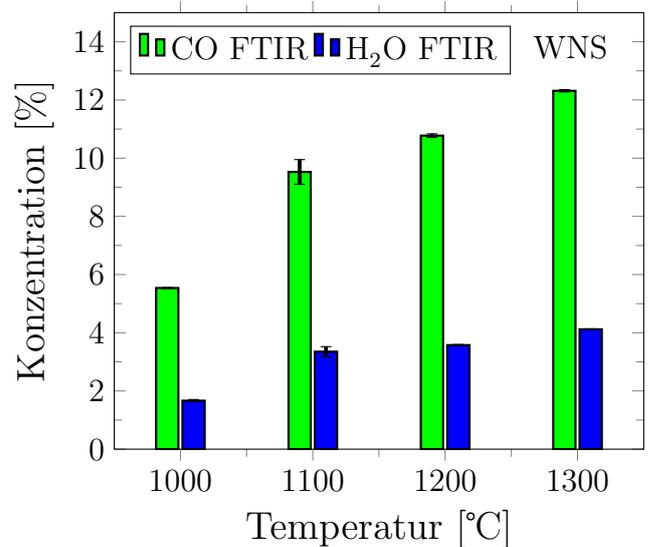


Abbildung 4.43: CO- und H₂O-Freisetzung im FSR in einer CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

Die höheren H₂O-Konzentrationen in der CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.39) im Vergleich zur N₂-Atmosphäre haben zwei Ursachen. Zum einen ist der Brennstoffumsatz in einer CO₂-Atmosphäre höher als in einer inerten N₂-Atmosphäre, was bereits bei den TGA-Versuchen (Abbildung 4.1) gezeigt wurde. Dadurch kann mehr des im Brennstoff gebundenen Wasserstoffs zu Wasser reagieren. Zum anderen verschiebt sich das Gleichgewicht bei der Wassergas-Shift-Reaktion bei hohen Temperaturen auf die Seite der Edukte, wodurch unter CO₂-reichen Bedingungen mehr H₂O und CO gebildet wird (Gleichung (2.2)).

Abbildung 4.39 bestätigt das Vorliegen einer höheren CO-Konzentration in der CO₂-Atmosphäre im Vergleich zur N₂-Atmosphäre. Die Boudouard-Reaktion (Gleichung (4.1)) verstärkt ebenfalls die CO-Bildung unter CO₂-reichen Bedingungen. Die CO- und H₂O-Konzentrationen an Position 4 (Abbildung 4.43) sind insgesamt höher als an Position 3 (Abbildung 4.39), was darauf hindeutet, dass im Gegensatz zur N₂-Atmosphäre zwischen den beiden Positionen aufgrund der Vergasungsreaktion weiterhin Brennstoff umgesetzt wird. Dies ist ebenfalls an der CH₄-Konzentration erkennbar. Während bei einer Temperatur von 1300 °C an Position 3 CH₄ mit dem FTIR nachgewiesen wird (Abbildung 4.39), geht die Konzentration an Position 4 gegen Null (Abbildung 4.43).

Schwefelfreisetzung

Die Abbildungen 4.44 und 4.46 veranschaulichen die Bildung der Schwefelspezies (CH_4S , CS_2 , H_2S , COS und SO_2) in der Stickstoffatmosphäre. Der im Brennstoff gebundene Schwefel wird hauptsächlich als SO_2 freigesetzt. Die Konzentration steigt zunächst mit zunehmender Temperatur (1000 – 1100 °C) von 22 auf 31 ppm (P3). Der als Calciumsulfat (CaSO_4) gebundene Schwefel wird bei einer Temperatur von 1000 °C als SO_2 in die Gasphase freigesetzt, wodurch die SO_2 -Konzentration zunächst ansteigt (Gleichung (4.10)) [3]. Mit steigender Temperatur nimmt die SO_2 -Konzentration ab. Durch den Claus-Prozess, welcher bei Temperaturen über 1000 °C einsetzt, kann unter reduzierenden Bedingungen aus H_2S , welches in geringen Mengen (<2 ppm) nachgewiesen wird, und SO_2 elementarer Schwefel gebildet werden (Gleichung (4.11)). Eine hohe Temperatur und Verweilzeit begünstigen dieses Verhalten, wodurch die SO_2 -Konzentration sinkt [24, 112].

Im Gegensatz zu SO_2 wird COS in geringeren Mengen freigesetzt. Die Menge beträgt 8 ppm bei einer Temperatur von 1000 °C an P3 und nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab. CS_2 wird nur bei einer Temperatur von 1000 °C mit einer Konzentration von 6 ppm nachgewiesen. CH_4S wird in der Gasphase nicht nachgewiesen.

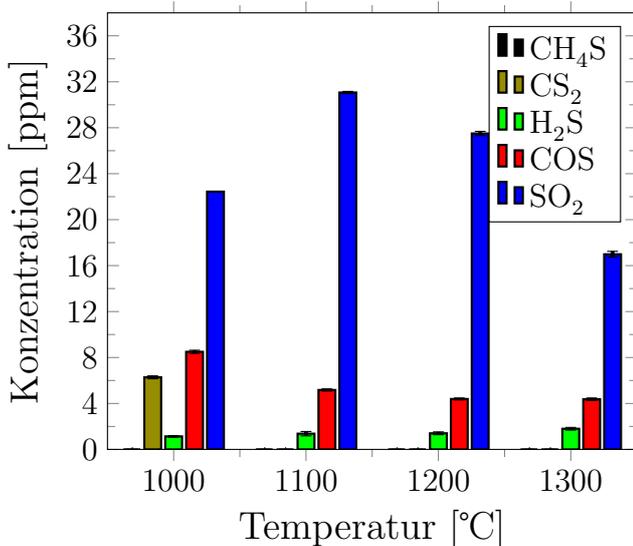


Abbildung 4.44: Schwefel-Freisetzung im FSR in N_2 -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

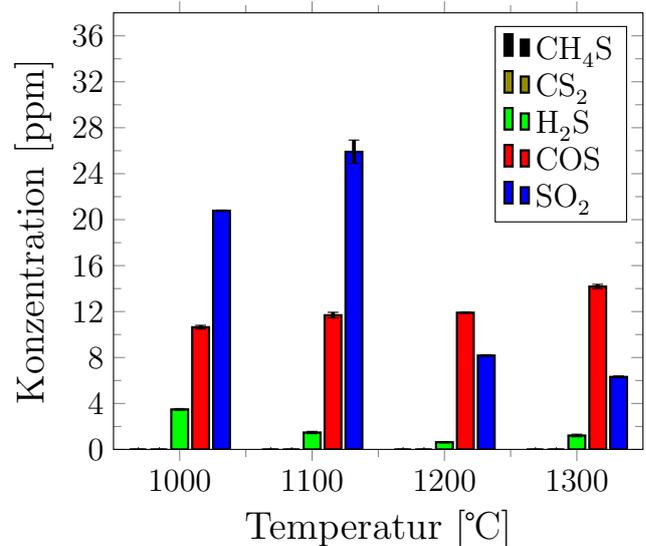


Abbildung 4.45: Schwefel-Freisetzung im FSR in CO_2 -Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

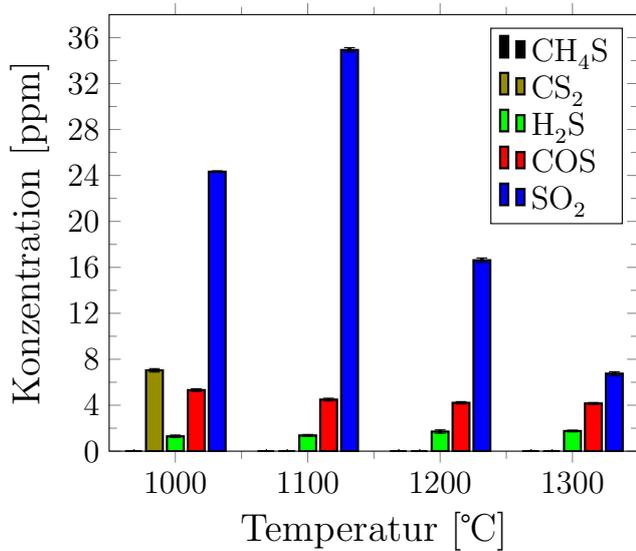


Abbildung 4.46: Schwefel-Freisetzung im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

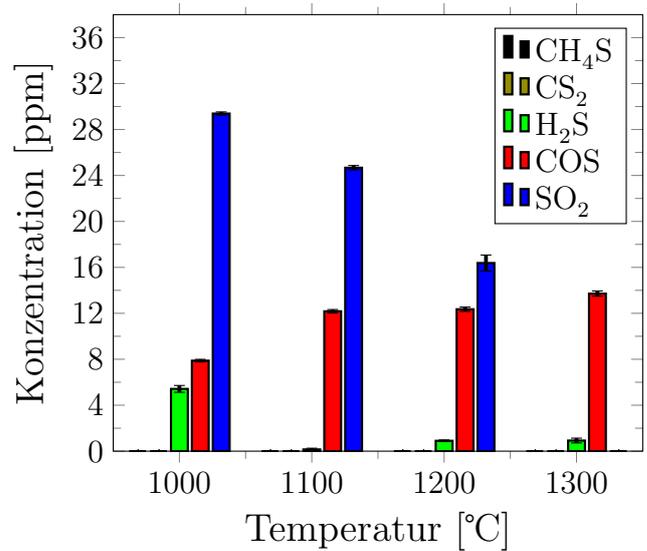
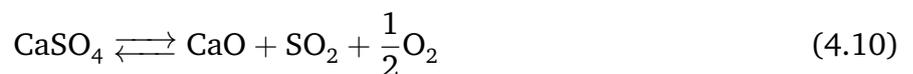


Abbildung 4.47: Schwefel-Freisetzung im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

Mit zunehmender Verweilzeit (P4) nehmen die SO₂- und COS-Konzentrationen ab, während die H₂S- und CS₂-Konzentrationen nahezu konstant bleiben (Abbildung 4.46). Bei einer längeren Verweilzeit kann durch den Claus-Prozess mehr SO₂ zu elementarem Schwefel umgesetzt werden, wodurch die SO₂-Konzentration insbesondere bei hohen Temperaturen (1200 und 1300 °C) an P4 niedriger ist als an P3 (Abbildung 4.46) [24, 112]. COS kann mit dem zuvor gebildeten Calciumoxid (CaO) (Gleichung (4.10)) zu Calciumsulfid (CaS) nach Gleichung (4.12) reagieren. Dieser Mechanismus verstärkt sich mit steigender Temperatur, wodurch die COS-Konzentration in der Gasphase abnimmt [93, 192]. Das entstehende CaS hat einen hohen Schmelzpunkt und verbleibt in der Asche.



In der CO₂-Atmosphäre zeigen die SO₂-Konzentrationen an P3 einen ähnlichen Trend wie in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.45). Im Vergleich dazu sind die SO₂-Konzentrationen an P3 in der CO₂-Atmosphäre niedriger. Die COS-Konzentrationen sind höher und steigen mit der Temperatur an.

Die CO₂-reiche Umgebung begünstigt die Reaktion des bei der Entgasung freigesetzten H₂S zu

COS nach den Gleichungen (4.13) und (4.14) [7, 179]. Der Schwefelwasserstoff reagiert mit CO₂ bzw. CO zu COS unter Bildung von H₂O (Gleichungen (4.13)) bzw. H₂ (Gleichungen (4.14)). Hohe Temperaturen begünstigen dieses Verhalten. Die im Vergleich zur N₂-Atmosphäre niedrigeren H₂S-Konzentrationen in der CO₂-Atmosphäre bei Temperaturen von 1100 – 1300 °C (Abbildung 4.45) bestätigen die Reaktion nach den Gleichungen (4.14) und (4.13).

Eine zunehmende Verweilzeit (P4) in der CO₂-Atmosphäre zeigt ähnliche COS-Konzentrationen wie an P3 (Abbildung 4.47). Die SO₂-Konzentrationen nehmen an P4 mit steigender Temperatur (1100 – 1300 °C) stärker ab als an P3. Bei einer Temperatur von 1300 °C ist in der Gasphase kein SO₂ mehr nachweisbar (Abbildung 4.47). Unter CO₂-reichen Bedingungen wird bei einer Temperatur von 1000 °C im Vergleich zur N₂-Atmosphäre an beiden Positionen kein CS₂ detektiert (Abbildungen 4.45 und 4.47). Dagegen sind die COS-Konzentrationen in der CO₂-Atmosphäre bei 1000 °C höher als in der N₂-Atmosphäre. Es wird angenommen, dass CS₂ zu COS nach Gleichung (4.15) reagiert. Wie in der N₂-Atmosphäre wird unter CO₂-reichen Bedingungen an beiden Positionen in der Gasphase kein CH₄S nachgewiesen (Abbildungen 4.45 und 4.47).



Die Abbildungen 4.48 und 4.49 verdeutlichen die in die Gasphase freigesetzten Schwefelmengen in der N₂- und CO₂-Atmosphäre an beiden Gasentnahmepositionen. Bei einer Temperatur von 1000 °C werden in der N₂-Atmosphäre etwa 82 % des im Brennstoff enthaltenen Schwefels in die Gasphase überführt (Abbildung 4.48). Die Menge des freigesetzten Schwefels nimmt mit steigender Temperatur und Verweilzeit ab. In der N₂-Atmosphäre beträgt die freigesetzte Schwefelmenge bei 1300 °C 42 % (P3) bzw. 23 % (P4). Die Abnahme der umgesetzten Schwefelmenge ist hauptsächlich auf die Reaktion nach Gleichung (4.11) zurückzuführen, die durch eine Erhöhung von Temperatur und Verweilzeit begünstigt wird.

In der CO₂-Atmosphäre konnte bei einer Temperatur von 1300 °C eine ähnliche Gesamtmenge an freigesetztem Schwefel im Vergleich zur N₂-Atmosphäre beobachtet werden (Abbildung 4.49). Der im Brennstoff enthaltene Schwefel wird überwiegend nach den Gleichungen (4.13) und (4.14) als COS umgesetzt. Insgesamt wird bei allen Temperaturen in der CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.49) mehr Schwefel zu COS umgesetzt als unter N₂-reichen Bedingungen (Abbildung 4.48). Der Trend der S-Freisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in der CO₂-Atmosphäre ähnlich wie in

der N₂-Atmosphäre.

Die Standardabweichungen in der CO₂-Atmosphäre zeigen teilweise höhere Werte als in der N₂-Atmosphäre auf. Dies ist auf die höheren Restspektren bei der FTIR-Messung zurückzuführen. Sie werden durch Gase verursacht, auf die das FTIR nicht kalibriert ist. Dadurch ist die Messunsicherheit bei Messungen in der CO₂-Atmosphäre teilweise höher als in der N₂-Atmosphäre.

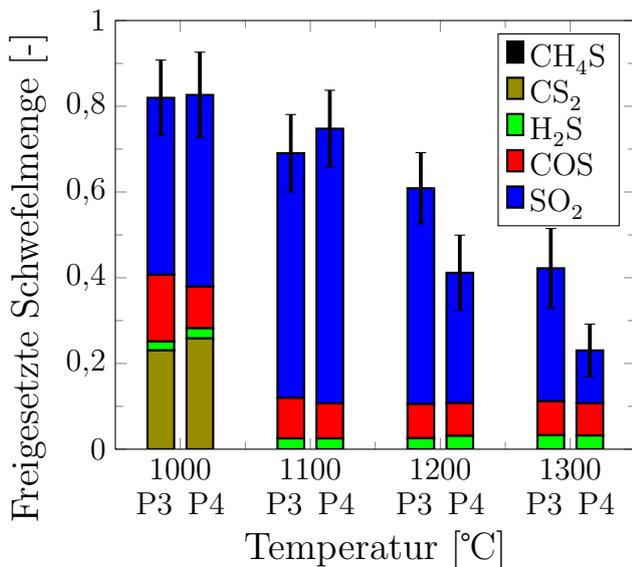


Abbildung 4.48: Freigesetzte Schwefel-Menge im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4

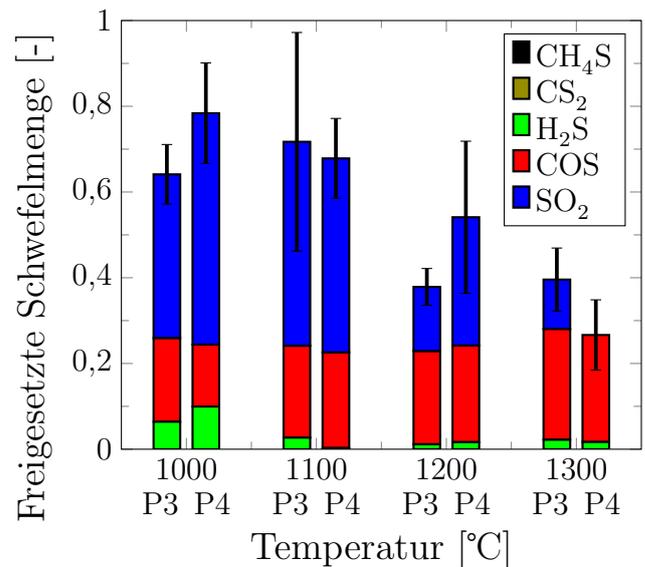


Abbildung 4.49: Freigesetzte Schwefel-Menge im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4

Chlorfreisetzung

Die Abbildungen 4.50 und 4.52 zeigen die Konzentrationen der Chlorspezies (C₂H₅Cl, CH₃Cl und HCl) in der Stickstoffatmosphäre. Das im Brennstoff enthaltene Chlor wird hauptsächlich als HCl freigesetzt. Die maximale Konzentration beträgt 178 ppm bei 1000 °C (Abbildung 4.50). Mit steigender Temperatur nimmt die HCl Konzentration ab und beträgt bei 1300 °C 9 ppm. Im Gegensatz zu HCl wird CH₃Cl an P3 in geringen Mengen freigesetzt. Die Menge beträgt 103 ppm bei 1000 °C an P3 und nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab. C₂H₅Cl wird nur bei einer Temperatur von 1000 °C mit einer Konzentration von 26 ppm nachgewiesen. Bei niedrigen Temperaturen kann das in der Brennstoffmatrix enthaltene Chlor als Metallchlorid mit funktionellen Gruppen (R-COOCH₃) nach den Gleichungen (4.5) und (4.6) zu C₂H₅Cl, CH₃Cl und HCl reagieren [169, 199]. Eine hohe Temperatur hemmt die Reaktionen und fördert die Bildung von KCl, wodurch die Konzentrationen der gemessenen Chlorverbindungen sinken [211]. Untersuchungen in der

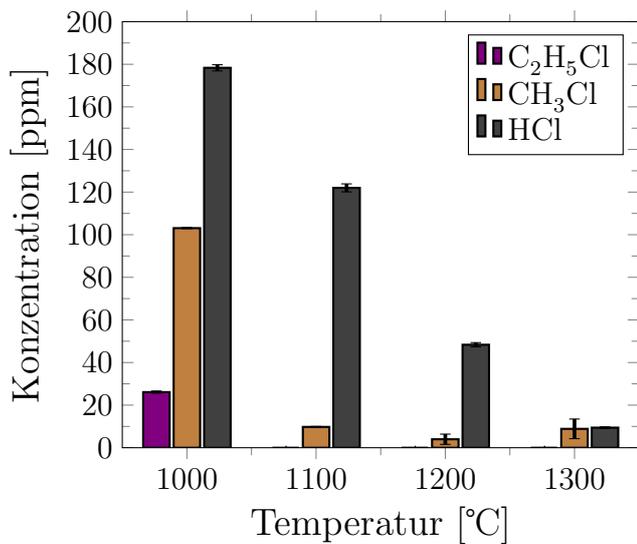


Abbildung 4.50: Chlor-Freisetzung im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

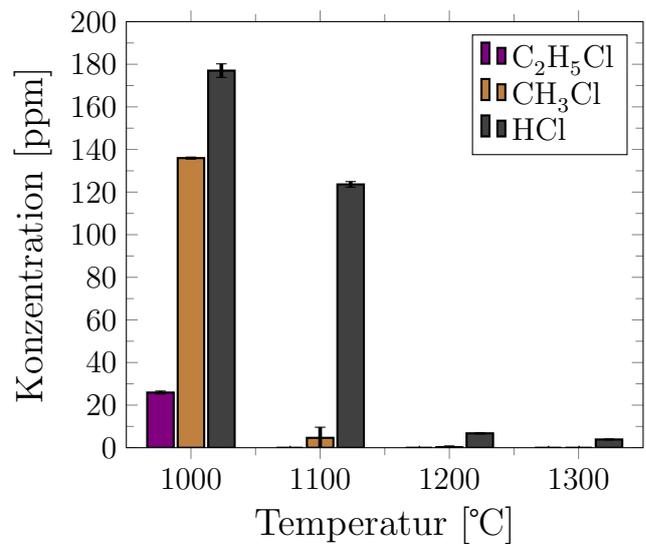
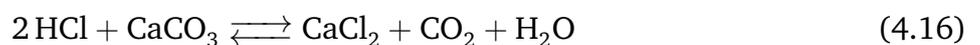


Abbildung 4.51: Chlor-Freisetzung im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

Studie [107] bestätigen das Verhalten. Darin wurde die Gleichgewichtsverteilung von Chlor und Kalium unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen berechnet. Sie zeigt eine enge Bindung zwischen den beiden Elementen und eine Abnahme der HCl-Konzentration mit steigender Temperatur.

Mit zunehmender Verweilzeit (P4) nehmen die Konzentrationen der drei gemessenen Chlor Spezies in der Gasphase ab, so dass bei einer Temperatur von 1300 °C geringe Mengen (<1 ppm) in der Gasphase nachgewiesen werden (Abbildung 4.52). Eine längere Verweilzeit kann die Bildung von Calciumdichlorid (CaCl₂) begünstigen. Dabei reagiert HCl mit Calciumcarbonat (CaCO₃) zu Calciumdichlorid (CaCl₂) (Gleichung (4.16)) [195]. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Eisendichlorid (FeCl₂) indem HCl mit Eisenoxid (FeO) reagiert (Gleichung (4.17)).



Die Versuche in der CO₂-Atmosphäre zeigen an P3 nahezu identische HCl-Konzentrationen bei 1000 und 1100 °C im Vergleich zur N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.51). Die CO₂-Atmosphäre fördert die Freisetzung von CH₃Cl bei 1000 °C, wodurch eine höhere CH₃Cl Konzentration in der CO₂-Atmosphäre gemessen wird. Mit zunehmender Verweilzeit (P4) nehmen ebenfalls, wie in der N₂-Atmosphäre, die Konzentrationen der drei gemessenen Spezies ab, so dass in der CO₂-

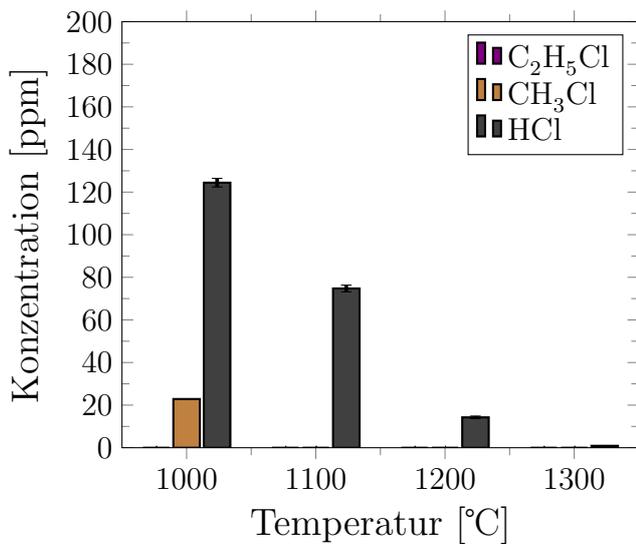


Abbildung 4.52: Chlor-Freisetzung im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

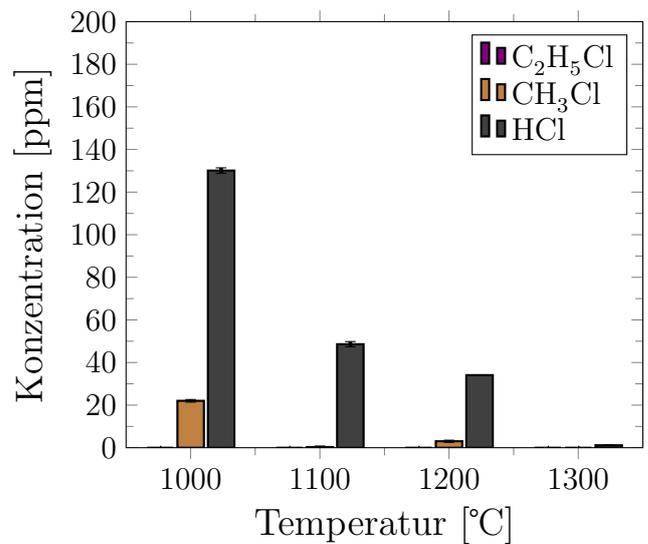


Abbildung 4.53: Chlor-Freisetzung im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

Atmosphäre bei einer Temperatur von 1300 °C nur geringe Mengen (< 1 ppm) nachgewiesen werden (Abbildung 4.53).

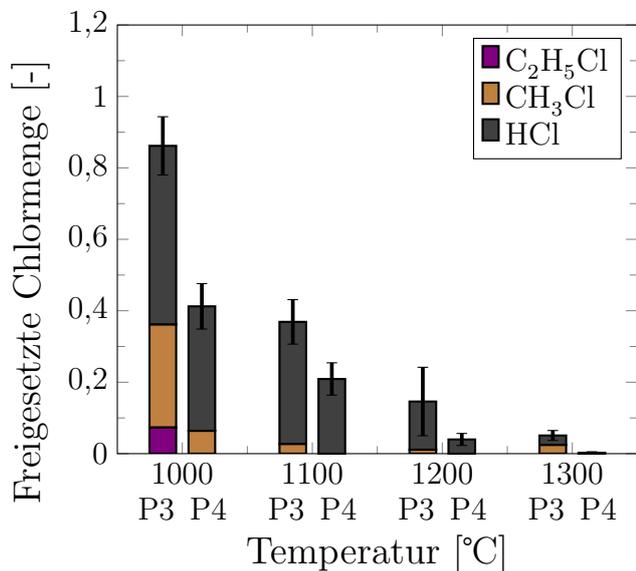


Abbildung 4.54: Freigesetzte Chlor-Menge im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4

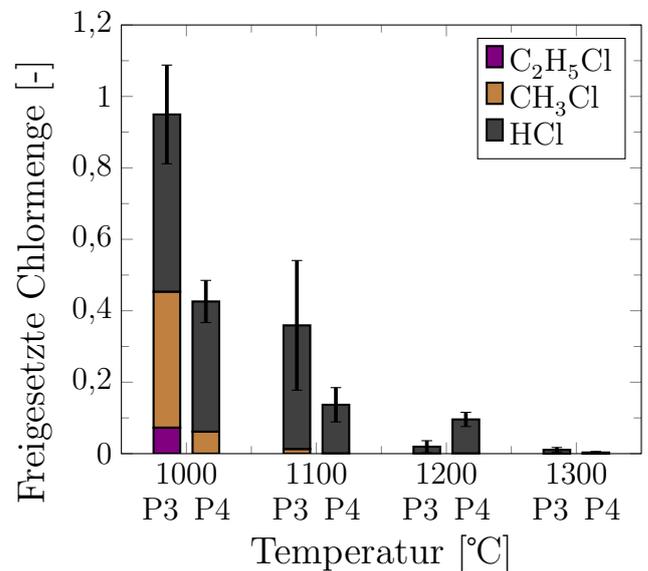


Abbildung 4.55: Freigesetzte Chlor-Menge im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4

Bei einer Temperatur von 1000 °C werden 86 % des im Brennstoff enthaltenen Chlors in der N₂-Atmosphäre an P3 in die Gasphase in Form von C₂H₅Cl, CH₃Cl und HCl freigesetzt (Abbildung 4.54). Bei einer längeren Verweilzeit werden unter den gleichen Versuchsbedingungen nur 41 % des im Brennstoff enthaltenen Chlors in der Gasphase nachgewiesen. Mit steigender Temperatur nimmt die freigesetzte Chlormenge an beiden Positionen ab. Bei einer Temperatur von 1300 °C sind nur 0,2 % des im Brennstoff enthaltenen Chlors in der Gasphase nachzuweisen. Die freigesetzte Cl-Menge in der CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.55) zeigt einen ähnlichen Verlauf über der Temperatur wie in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.54). Mit zunehmender Temperatur sinkt die Cl-Freisetzung in der CO₂-Atmosphäre wie in der N₂-Atmosphäre. Der Übergang von einer N₂- zu einer CO₂-Atmosphäre hat einen geringen Einfluss auf die freigesetzte Chlormenge.

Stickstofffreisetzung

Die Freisetzung und Bildung der Stickstoffspezies (HCN, NH₃, NO, NO₂ und N₂O) in der N₂-Atmosphäre sind in den Abbildungen 4.56 und 4.58 dargestellt. NO ist die hauptsächlich gemessene Spezies bei 1000 °C mit einer Konzentration von 250 ppm (P3). Mit steigender Temperatur sinkt NO auf 0 ppm (1200 °C). Die Abnahme der NO-Konzentration deutet auf eine Umwandlung von NO in N₂ hin. Die Reduktion kann durch den Kohlenstoff im Brennstoff gemäß der Gleichung (4.18) und (4.19) [71] oder durch das in der Gasphase gebildete Kohlenmonoxid gemäß der Gleichung (4.20) [205] erfolgen. Im Temperaturbereich von 1000 bis 1300 °C begünstigt eine höhere Temperatur die NO-Reduktion [203]. Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von NO mit NH₃ nach Gleichung (4.21). Abbildung 4.56 zeigt einen Anstieg der NH₃-Konzentration von 0 ppm (1000 °C) auf 79 ppm (1200 °C) bei gleichzeitiger Abnahme der NO-Konzentration. Eine steigende NH₃-Konzentration fördert die NO-Reduktion gemäß Gleichung (4.21).

Die HCN-Konzentration an P3 steigt zunächst von 74 ppm (1000 °C) auf 113 ppm (1100 °C). Mit zunehmender Temperatur sinkt die Konzentration auf 34 ppm (1300 °C). Gleichzeitig wird bei Temperaturen von 1200 und 1300 °C N₂O gebildet. Der Trend lässt eine Reaktion von HCN zu N₂O vermuten. Die Oxidation kann über eine homogene Gasphasenreaktion nach den Gleichungen (4.22) und (4.23) erfolgen [89]. Der Sauerstoff wird durch den Brennstoff zugeführt und bereitgestellt.

NO₂ wird in der Gasphase mit einer Konzentration von 47 ppm (1000 °C) nachgewiesen (Abbildung 4.56). Die Konzentration sinkt mit steigender Temperatur. Dies deutet auf eine Reduktion von NO₂ gemäß Gleichung (4.25) hin. Die Reduktion hängt stark von der Temperatur und katalytischen Effekten ab [205]. Das entstandene NO wird vermutlich direkt wieder nach Gleichung (4.18)-(4.21) reduziert.

Bei den Messungen an Position 4 wird NO nur bei einer Temperatur von 1000 °C nachgewiesen

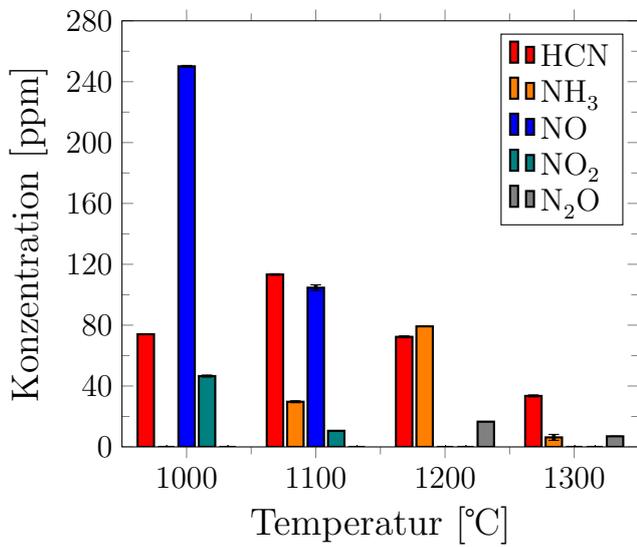


Abbildung 4.56: Stickstoff-Freisetzung im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

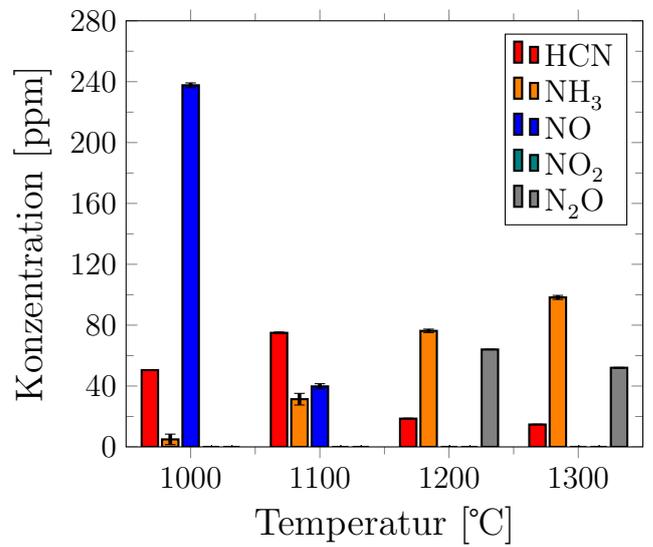


Abbildung 4.57: Stickstoff-Freisetzung im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3

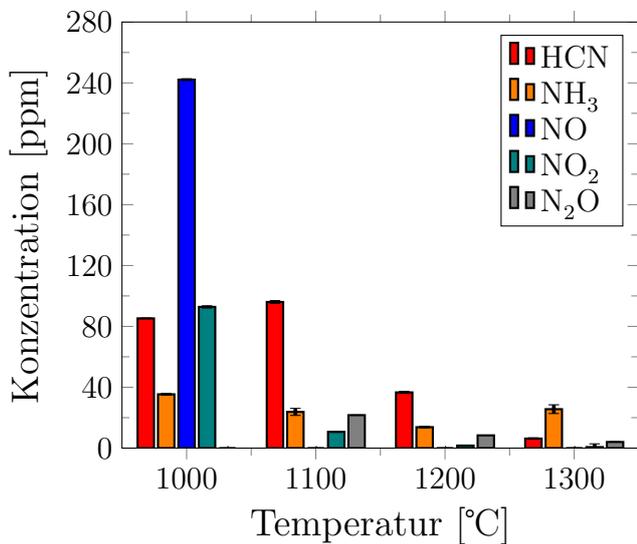


Abbildung 4.58: Stickstoff-Freisetzung im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

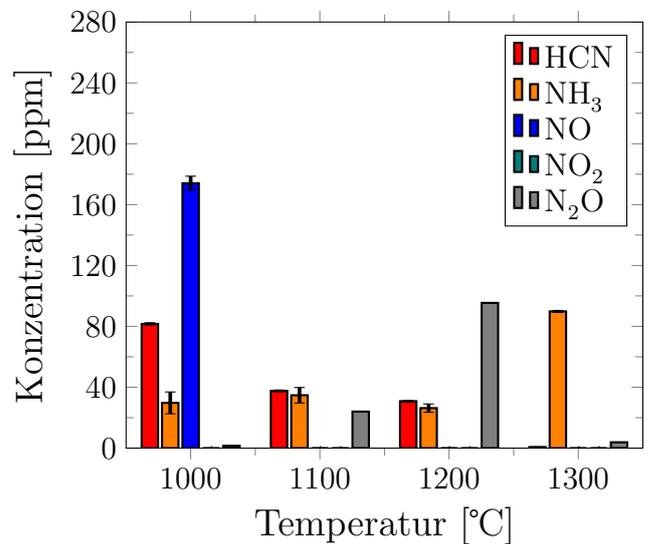
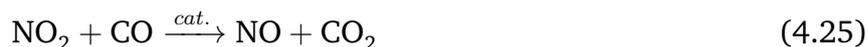


Abbildung 4.59: Stickstoffs-Freisetzung im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 4

(Abbildung 4.58). Eine längere Verweilzeit fördert die Reaktionen nach den Gleichungen (4.18)-(4.21), wodurch NO durch NH₃ zu N₂ reduziert wird. Die HCN-Konzentrationen sind bei Temperaturen von 1100 bis 1300 °C an P4 niedriger als an P3. Eine längere Verweilzeit fördert zudem die Oxidation von HCN nach den Gleichungen (4.22)-(4.23).



Die Experimente in der CO₂-Atmosphäre zeigen an beiden Positionen eine Abnahme der NO-Konzentration mit steigender Temperatur (Abbildung 4.57 und 4.59). Die CO₂-reiche Atmosphäre und die damit verbundene hohe CO-Konzentration (Abbildung 4.38) begünstigen die Reaktionen nach den Gleichungen (4.20). Dabei wird in der CO₂-Atmosphäre bei beiden Verweilzeiten weniger NO freigesetzt als in der N₂-Atmosphäre [1, 12, 203].

Die HCN-Konzentrationen sind in der CO₂-Atmosphäre an P3 (Abbildung 4.57) niedriger als in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.56). Die höhere CO-Konzentration in der CO₂-Atmosphäre begünstigt die Oxidation von HCN zu N₂O, so dass in der CO₂-Atmosphäre höhere N₂O-Konzentrationen (1200 und 1300 °C) gemessen werden (Abbildung 4.57). Untersuchungen zeigen, dass die Anwesenheit von CO die Oxidation von HCN zu niedrigeren Temperaturen verschiebt [75, 99]. Bei einer Temperatur von 1300 °C werden in der CO₂-Atmosphäre an P4 im Vergleich zu P3 nur geringe N₂O-Konzentrationen (<4 ppm) gemessen. Es wird angenommen, dass N₂O durch inhomogene

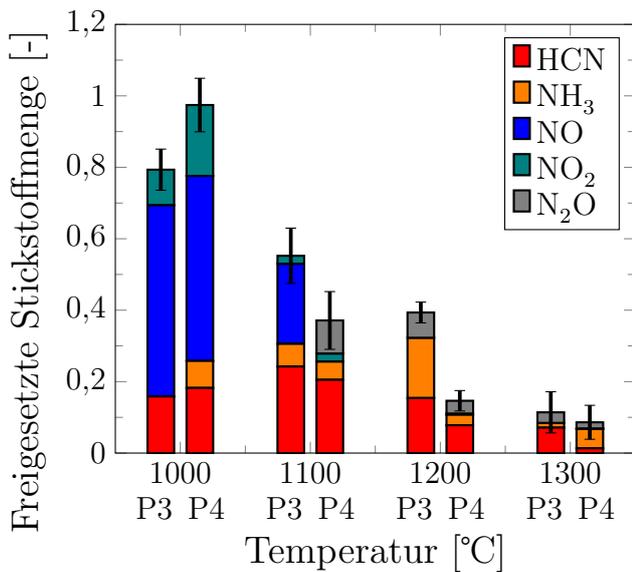


Abbildung 4.60: Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4

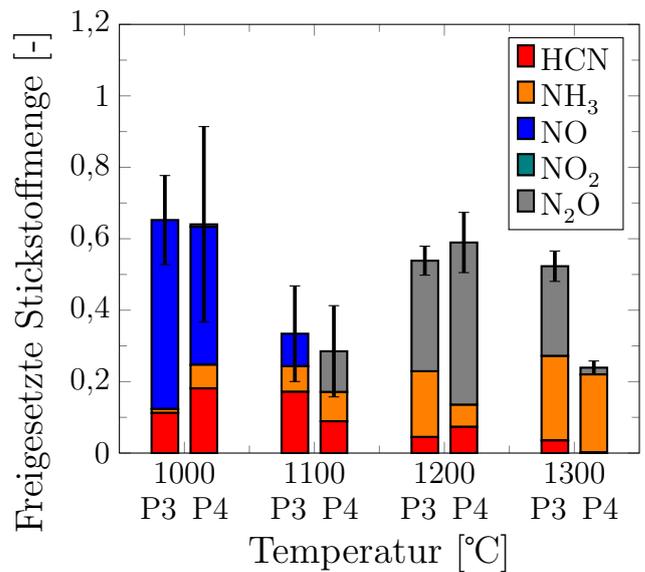


Abbildung 4.61: Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, Gasentnahmeposition 3 und 4

Gas-Feststoff-Reaktionen nach Gleichung (4.25) reduziert wird.

In der CO₂-Atmosphäre wird an beiden Positionen kein NO₂ nachgewiesen (Abbildung 4.57 und 4.59). Die im Vergleich zur N₂-Atmosphäre hohe CO-Konzentration begünstigt zudem die Reduktion von NO₂ zu NO nach Gleichung (4.25) [33, 204]. Das resultierende NO wird gemäß Gleichung (4.20) zu N₂ reduziert.

Die freigesetzten Stickstoffmengen an beiden Positionen und Atmosphären sind in den Abbildungen 4.60 und 4.61 dargestellt. In der N₂-Atmosphäre werden bei einer Temperatur von 1000 °C 97 % (P4) des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs als HCN, NH₃, NO, NO₂ und N₂O in die Atmosphäre freigesetzt (Abbildung 4.60). Mit steigender Temperatur nimmt die freigesetzte Menge stetig ab. Bei 1300 °C beträgt sie 9 % an Position 4. In der CO₂-Atmosphäre ist die freigesetzte Stickstoffmenge bei den Temperaturen von 1000 und 1100 °C geringer als in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.61). Bei einer Temperatur von 1000 °C werden 64 % des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs an Position 4 freigesetzt. Aufgrund der im Vergleich zur N₂-Atmosphäre weniger stark reduzierenden Bedingungen wird HCN in der CO₂-Atmosphäre vermehrt zu N₂O oxidiert, so dass die Schadstofffreisetzung im Gegensatz zur N₂-Atmosphäre mit steigender Temperatur stetig abnimmt.

Vergleich der Stickstofffreisetzung aus Walnussschalen und torrefizierter Pappel

In einer vorherigen Studie [226] wurde die Freisetzung von Stickstoffverbindungen von torrefizierter Pappel (TP) im Flugstromreaktor untersucht. Die Partikelgrößenverteilung ist in Tabelle 3.1 wiedergegeben. Der Stickstoffgehalt ist mit 0,21 % höher als bei den Walnussschalen (0,15 %) (Tabelle 3.2). Die Versuchsbedingungen waren abgesehen vom Brennstoffmassenstrom identisch mit den Walnussschalen (Tabelle 3.7). Die Experimente mit torrefizierter Pappel wurden mit einem geringeren Brennstoffmassenstrom ($\dot{m}_B = 150 \text{ g h}^{-1}$) durchgeführt.

In Abbildungen 4.62 – 4.65 sind die freigesetzten Stickstoffmengen (HCN, NH_3 , NO, NO_2 und N_2O) in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre von der torrefizierter Pappel (TP) und den Walnussschalen dargestellt. Die Experimente in N_2 -Atmosphäre zeigen keine NH_3 -Freisetzung in der Gasphase bei der torrefizierten Pappel, während bei den Walnussschalen eine NH_3 -Freisetzung erfolgt (Abbildungen 4.62 und 4.64). Der Grund für die niedrigere NH_3 -Freisetzung ist der Torrefizierungsvorgang der Biomasse. Durch den Prozess kann ein Teil des im Brennstoff gebundenen Stickstoffes als NH_3 freigesetzt werden. In einer Studie [129] wird vermutet, dass Aminosäuren während einer thermischen Behandlung, wie der Torrefizierung, in heterozyklische Stickstoffverbindungen umgewandelt werden. Dadurch wird weniger Stickstoff als NH_3 freigesetzt und die Bildung von HCN mit steigender Temperatur begünstigt. Experimente mit Reisstroh in einer N_2 -Atmosphäre zeigen eine Zunahme der HCN-Freisetzung mit steigender Temperatur, die auch bei Experimenten im Flugstromreaktor beobachtet wird (Abbildungen 4.62 und 4.64) [129].

Der in den Walnussschalen enthaltene Stickstoff wird in der N_2 -Atmosphäre bei einer Temperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 80 % bzw. 98 % an den Positionen 3 und 4 freigesetzt (Abbildungen 4.62 und 4.64). Bei der torrefizierten Biomasse ist die Freisetzung bei dieser Temperatur an beiden Positionen geringer. Grund dafür sind die unterschiedlichen Bindungsformen des Stickstoffs in den beiden Brennstoffen. In den Walnussschalen ist mehr Stickstoff in den flüchtigen Bestandteilen des Brennstoffs gebunden. Bei der Pappel entweicht ein Teil der flüchtigen Stickstoffbindungen durch den Torrefizierungsvorgang, wodurch der Stickstoff vermehrt im Koks gebunden wird. Die Freisetzung des im Koks gebundenen Stickstoffs erfolgt bei höheren Temperaturen. Dadurch steigt die freigesetzte Stickstoffmenge bei der torrefizierten Pappel mit steigender Temperatur, während die von der Walnussschale sinkt (Abbildungen 4.62 und 4.64).

Während die HCN-Freisetzung bei beiden Brennstoffen mit steigender Temperatur zunimmt, sinkt die freigesetzte NO-Menge (Abbildungen 4.62 und 4.64). Es wird angenommen, dass NO zu N_2 gemäß den Gleichungen (4.26)-(4.27) reduziert wird [71]. Experimente mit Holzkohle, die im Temperaturbereich zwischen 800 und $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden, zeigen ein vergleichbares Verhalten. In diesem Temperaturbereich begünstigt eine höhere Temperatur die NO-Reduktion [203].

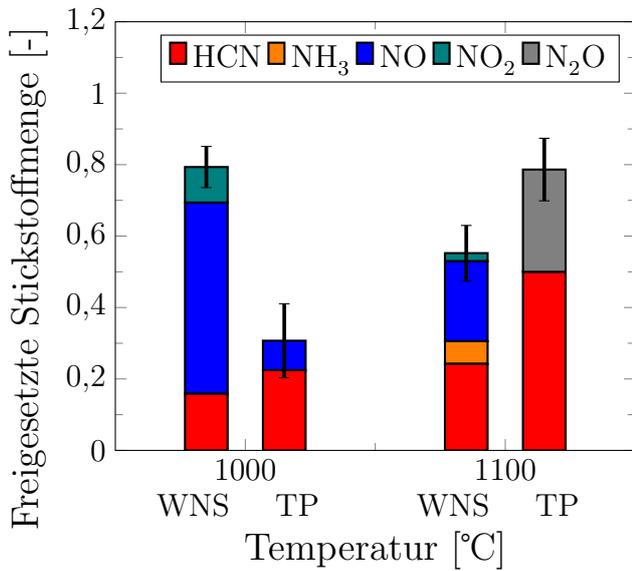


Abbildung 4.62: Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS und TP, Gasentnahmeposition 3

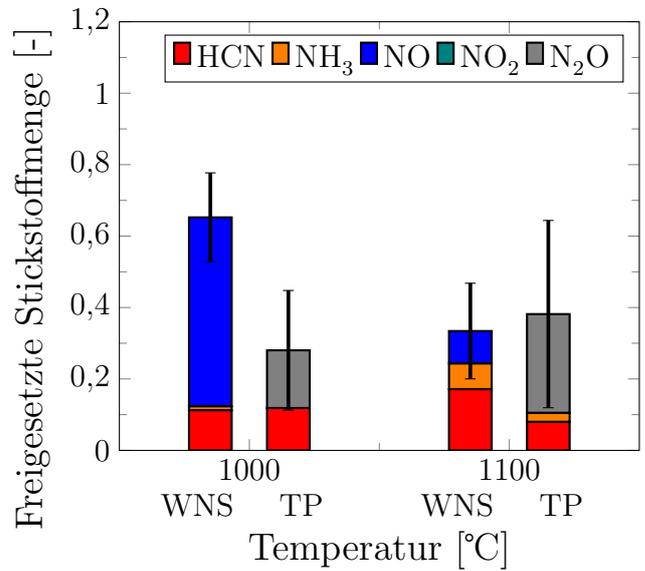


Abbildung 4.63: Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS und TP, Gasentnahmeposition 3

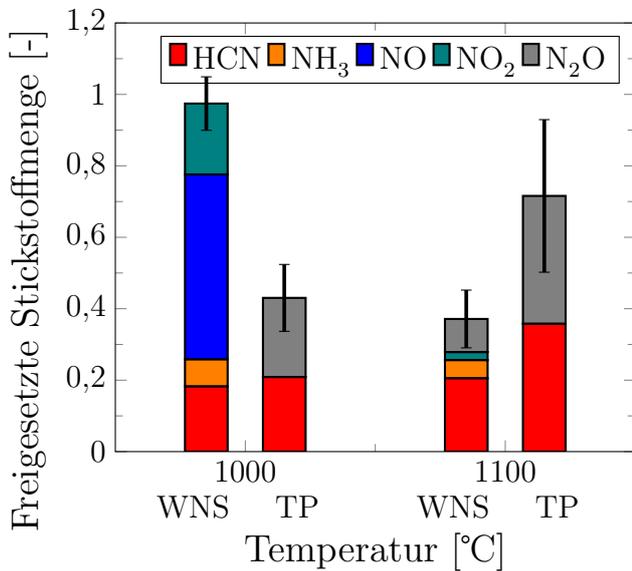


Abbildung 4.64: Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS und TP, Gasentnahmeposition 4

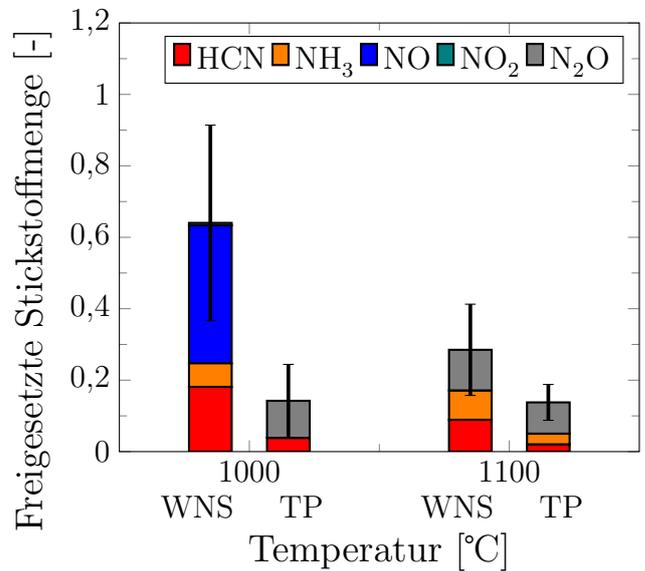


Abbildung 4.65: Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS und TP, Gasentnahmeposition 4



Bei einer Temperatur von 1100 °C steigt mit zunehmender Verweilzeit an Position 4 die freigesetzte N₂O-Menge im Vergleich zur Position 3 bei beiden Brennstoffen an, während die HCN-Bildung abnimmt (Abbildungen 4.62 und 4.64). Dies lässt darauf schließen, dass HCN mit dem im Brennstoff enthaltenen Sauerstoff zu N₂O oxidiert wird. Die Oxidation erfolgt über eine homogene Gasphasenreaktion nach den Gleichungen (4.28) und (4.29) [89]. Experimentelle Untersuchungen in einer Studie [99] zeigen ebenfalls die Bildung von N₂O ab einer Temperatur von etwa 900 °C.



Wie bei den Walnusschalen wird in der CO₂-Atmosphäre eine geringere N-Freisetzung beobachtet (Abbildungen 4.63 und 4.65). Grund dafür ist die Reduktion der Stickstoffverbindungen durch die erhöhten CO₂- und CO-Konzentrationen, welche in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wurde. Insbesondere wird an Position 4 weniger N₂O freigesetzt als im Vergleich zu Position 3. N₂O wird durch CO zu N₂ reduziert (Gleichung (4.24)) [33, 204]. Die homogene Reaktion beginnt bei langen Verweilzeiten und hohen Temperaturen.

4.2.2 Konventionelle und Oxyfuel-Verbrennung

Die Versuche in der O₂/N₂- und O₂/CO₂-Atmosphäre werden bei einer Reaktortemperatur von 1300 °C durchgeführt. Die Sauerstoffkonzentration des in den Reaktor eingeleiteten Gases liegt in beiden Atmosphären bei 20,95 %. Der Brennstoffmassenstrom beträgt 200 g h⁻¹. Die verschiedenen stöchiometrischen Bedingungen werden durch Variation des Gasmassenstroms eingestellt. Die Randbedingungen der Versuche sind in Tabelle 3.8 aufgeführt.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde, hängt die Schadstoffbildung von der umgebenden Atmosphäre ab. Daher wird zunächst auf die Zusammensetzung der Verbrennungsatmosphäre eingegangen. Anschließend wird die Schadstofffreisetzung betrachtet. Da die Schadstoffe bei der Verbrennung in beiden Atmosphären ausschließlich als SO₂, HCl und NO freigesetzt werden, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der Konzentrationen verzichtet und nur die Freisetzungsmengen betrachtet.

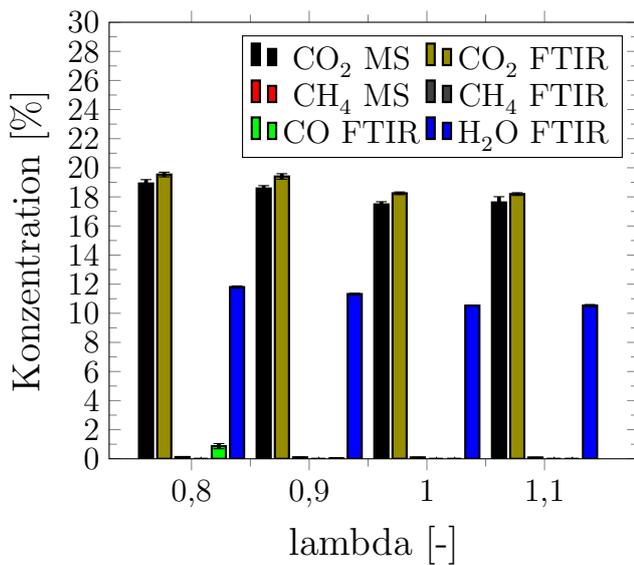


Abbildung 4.66: CO₂-, CO-, CH₄- und H₂O-Freisetzung im FSR in O₂/N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3

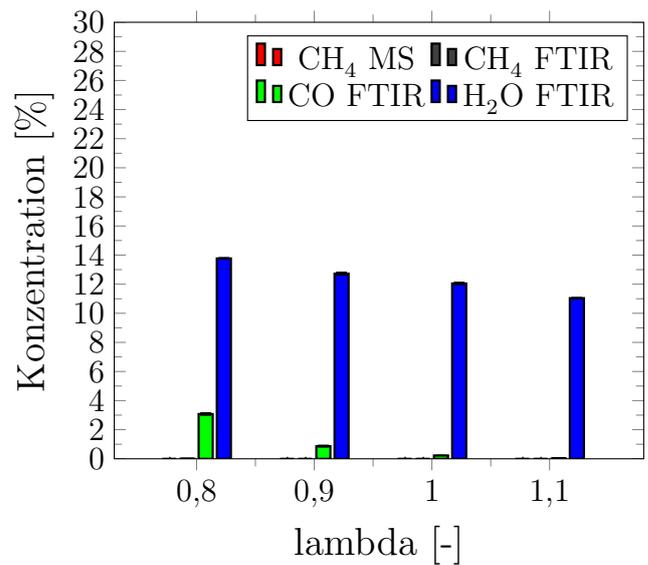


Abbildung 4.67: CO-, CH₄- und H₂O-Freisetzung im FSR in O₂/CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3

Die Konzentrationen von CO₂, CO, CH₄ und H₂O an Position 3 sind bei der konventionellen Verbrennung in Abbildung 4.66 dargestellt. Die CO₂-Konzentrationen werden mit dem MS und dem FTIR gemessen. Die Konzentrationen liegen bei allen stöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 0,8 - 1,1$) zwischen 17,5 und 19,5 %. Die CO₂-Konzentrationen bei der stöchiometrischen Verbrennung ($\lambda = 1,0$) und der überstöchiometrischen Verbrennung ($\lambda = 1,1$) sind nahezu identisch. Bei einer vollständigen Verbrennung wäre eine Abnahme der CO₂-Konzentration zwischen den Verbrennungsluftverhältnissen $\lambda = 1,0$ und $1,1$ infolge einer steigenden Sauerstoffkonzentration zu beobachten. Da zwischen den beiden Verbrennungsluftverhältnissen kein signifikanter Abfall der CO₂-Konzentration zu beobachten ist, wird von einer unvollständigen Umsetzung des Brennstoffs an Position 3 ausgegangen.

Die H₂O-Konzentrationen werden mit dem FTIR erfasst. Sie liegen zwischen 10,5 und 11,8 %. Kohlenmonoxid wird erwartungsgemäß nur unter unterstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 0,8$) detektiert. CH₄ wird ebenfalls nur bei unterstöchiometrischen Bedingungen in geringen Konzentrationen (< 0,1 %) nachgewiesen (Abbildung 4.66).

Eine längere Verweilzeit (P4) hat einen Einfluss auf die CO₂-Konzentration. Diese ist bei einer Stöchiometrie von $\lambda = 1,1$ an Position 4 (Abbildung 4.68) geringer als an Position 3 (Abbildung 4.66). Der Konzentrationsabfall lässt auf eine vollständige Verbrennung des Brennstoffes an der Po-

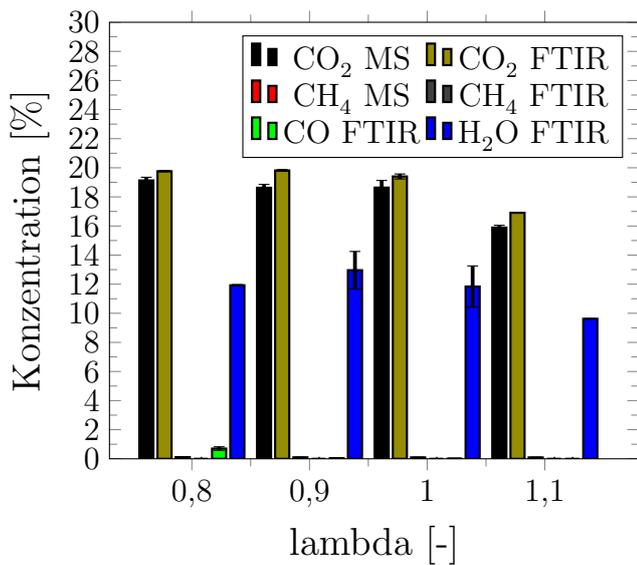


Abbildung 4.68: CO₂-, CO-, CH₄- und H₂O-Freisetzung im FSR in O₂/N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C Gasentnahmeposition 4

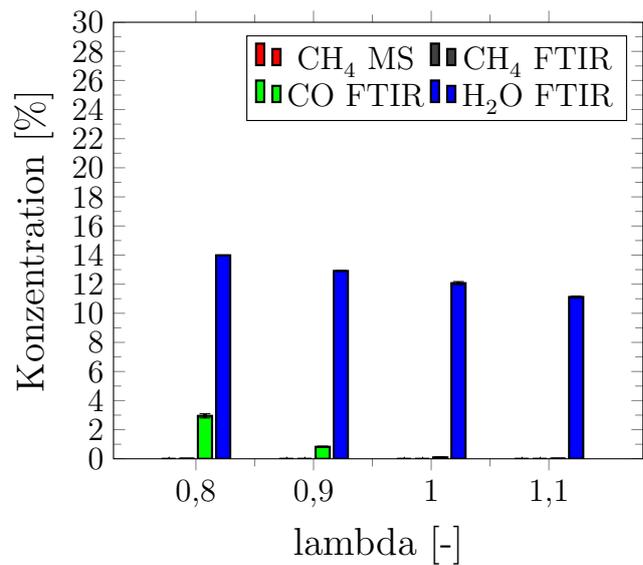


Abbildung 4.69: CO-, CH₄- und H₂O-Freisetzung im FSR in O₂/CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 4

sition 4 schließen. CO wird an Position 4 sowie an Position 3 nur bei unterstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 0,8$) detektiert. CH₄ wird bei der längeren Verweilzeit in sehr geringen Mengen ($< 0,01$ %) nachgewiesen (Abbildung 4.68). Auch die H₂O-Konzentrationen zeigen an Position 4 (Abbildung 4.68) ähnliche Werte wie an Position 3 (Abbildung 4.66).

Die O₂-, CO₂- und H₂O-Abgaskonzentrationen werden für eine vollständige Verbrennung ($\lambda = 1,0$ und $1,1$) nach den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Methoden berechnet. In der Tabelle 4.1 sind die ermittelten Konzentrationen zusammengefasst und den an Position 4 gemessenen Werten gegenübergestellt (Abbildung 4.68). Insgesamt zeigen die Messwerte eine gute Übereinstimmung mit den berechneten O₂-, CO₂- und H₂O-Konzentrationen für beide Stöchiometrien. Die Übereinstimmung deutet auf eine vollständige Verbrennung an Position 4 hin. Die CO₂-Messung mit dem MS zeigt größere Abweichungen von den berechneten Werten. Dies ist auf die Wahl des Kalibrierpunktes (100 % CO₂) zurückzuführen, der deutlich von den zu erwartenden Messwerten entfernt liegt.

In den Abbildungen 4.67 und 4.69 sind die CO-, CH₄- und H₂O-Konzentrationen an den beiden Gasentnahmepositionen in der O₂/CO₂-Atmosphäre dargestellt. Die CO-Konzentrationen sind aufgrund der Vergasungsreaktion nach Gleichung (4.1) bei unterstöchiometrischen Bedingungen an beiden Positionen höher als bei konventioneller Verbrennung (Abbildungen 4.66 und 4.68).

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen O₂-, CO₂-, und H₂O-Konzentration im FSR bei der Verbrennung in der O₂/N₂-Atmosphäre

Position	λ [-]	O ₂ berechnet [%]	O ₂ MS [%]	O ₂ FTIR [%]
4	1,0	0,00	0,22	-
4	1,1	2,26	2,40	-
Position	λ [-]	CO ₂ berechnet [%]	CO ₂ MS [%]	CO ₂ FTIR [%]
4	1,0	20,05	18,64	19,40
4	1,1	18,25	15,89	16,91
Position	λ [-]	H ₂ O berechnet [%]	H ₂ O MS [%]	H ₂ O FTIR [%]
4	1,0	11,68	-	11,84
4	1,1	10,75	-	9,62

Die H₂O-Konzentrationen an Position 3 (Abbildung 4.67) zeigen höhere Werte für die Verbrennung in der O₂/N₂-Atmosphäre als in der O₂/CO₂-Atmosphäre (Abbildung 4.66). In der CO₂-reichen Atmosphäre ist der Umsatz aufgrund von Vergasungsreaktionen höher, wodurch der im Brennstoff gebundene Wasserstoff als H₂O freigesetzt wird. Die H₂O-Konzentrationen an Position 4 sind unter stöchiometrischen und überstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen ($\lambda = 1,0 - 1,1$) ähnlich, da der Umsetzungsgrad des Brennstoffs aufgrund der längeren Verweilzeit ähnlich hoch ist. CH₄ wird unter CO₂-reichen Bedingungen nicht nachgewiesen (Abbildungen 4.67 und 4.69).

Schwefelfreisetzung

Die Ergebnisse der Schwefelfreisetzung sind in den Abbildungen 4.70 und 4.71 dargestellt. Im Vergleich zur N₂- und CO₂-Atmosphäre (Abbildungen 4.48 und 4.49) erfolgt die S-Freisetzung aufgrund der höheren Sauerstoffkonzentration bei der Verbrennung in beiden Atmosphären ausschließlich als SO₂. Die maximale freigesetzte Schwefelmenge bei der konventionellen Verbrennung beträgt 16 % an Position 4 bei einer Stöchiometrie von $\lambda = 0,8$ (Abbildung 4.70). Mit 16 % ist die maximale freigesetzte Schwefelmenge in der O₂/N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.71) geringer als die maximale Gesamtmenge an freigesetztem Schwefel mit 23 % in der N₂-Atmosphäre bei 1300 °C an Position 4 (Abbildung 4.48). Aufgrund des höheren Sauerstoffgehalts in der oxidierenden Atmosphäre reagiert Kalium mit dem im Brennstoff enthaltenen Schwefel zu K₂SO₄, wodurch bei der Verbrennung weniger SO₂ freigesetzt wird [103, 153, 167].

Im Vergleich zur konventionellen Verbrennung (Abbildung 4.70) wird bei der Oxyfuel-Verbrennung bei allen Stöchiometrien an Position 4 mehr SO₂ freigesetzt (Abbildung 4.71). Durch den höheren CO₂-Partialdruck bei der Oxyfuel-Verbrennung wird die Bildung von K₂SO₄ gehemmt und die Bildung von K₂CO₃ gefördert. Dies führt zu einer vermehrten Freisetzung von SO₂ bei einer langen

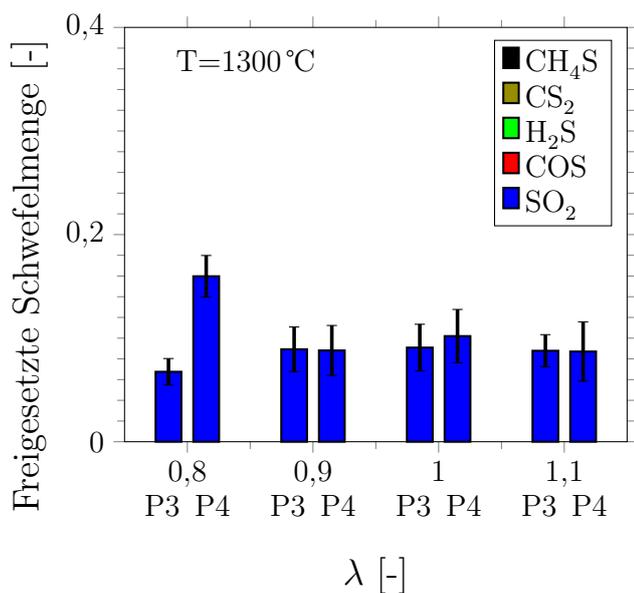


Abbildung 4.70: Freigesetzte Schwefel-Menge im FSR in O₂/N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4

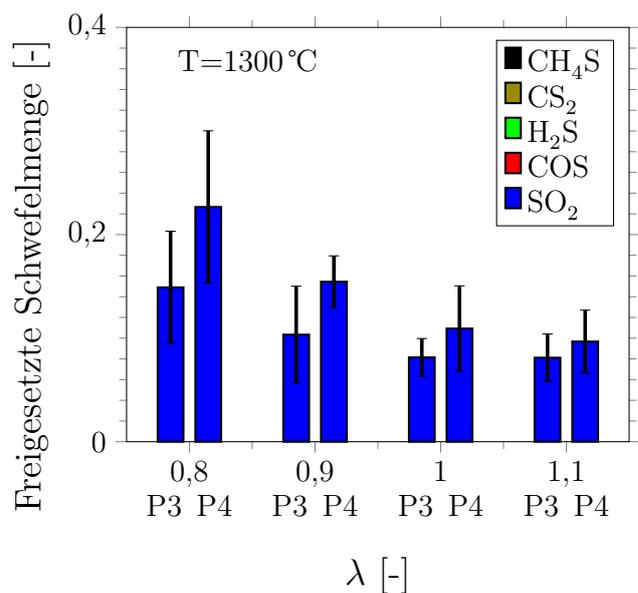


Abbildung 4.71: Freigesetzte Schwefel-Menge im FSR in O₂/CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4

Verweilzeit (P4) (Abbildung 4.71). Mit zunehmender Stöchiometrie und damit abnehmender CO₂-Konzentration (Oxyfuel-Verbrennung) wird die Bildung von K₂CO₃ gehemmt und damit die Bildung von K₂SO₄ gefördert. Durch den Vorgang wird die SO₂-Freisetzung mit steigender Stöchiometrie bei der Oxyfuel-Verbrennung an Position 4 verringert (Abbildung 4.71).

Chlorfreisetzung

Die Chlorfreisetzung bei der konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung ist in den Abbildungen 4.72 und 4.73 dargestellt. Das Chlor wird unter sauerstoffreichen Bedingungen ausschließlich als HCl freigesetzt. Wie bei den Untersuchungen in der N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.54), begünstigt eine hohe Temperatur die Bildung von KCl, wodurch der überwiegende Anteil des Chlors an Kalium gebunden wird [107, 211]. Somit wird nur wenig Chlor als HCl freigesetzt. Berechnungen des chemischen Gleichgewichts von Chlor und Kalium unter oxidierenden Bedingungen in [107] bestätigen dieses Verhalten. Die minimale HCl-Freisetzung bei der konventionellen Verbrennung beträgt 0,4 % bei einer Stöchiometrie von λ = 0,8 an Position 3 (Abbildung 4.72). Die Menge an freigesetztem HCl nimmt mit steigender Temperatur und Verweilzeit zu. Bei einer Stöchiometrie von λ = 1,1 beträgt die freigesetzte HCl-Menge 1,3 % an Position 4. Durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration wird vermutlich die Bildung von Eisenoxid gefördert und die von Eisenchlorid

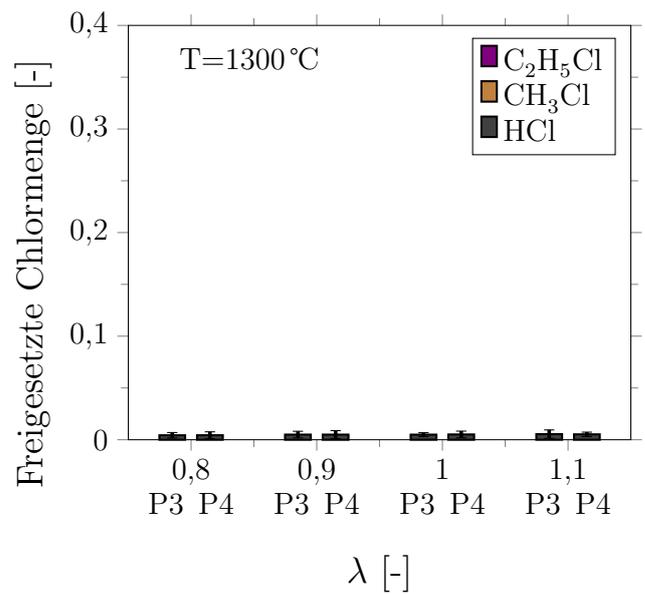
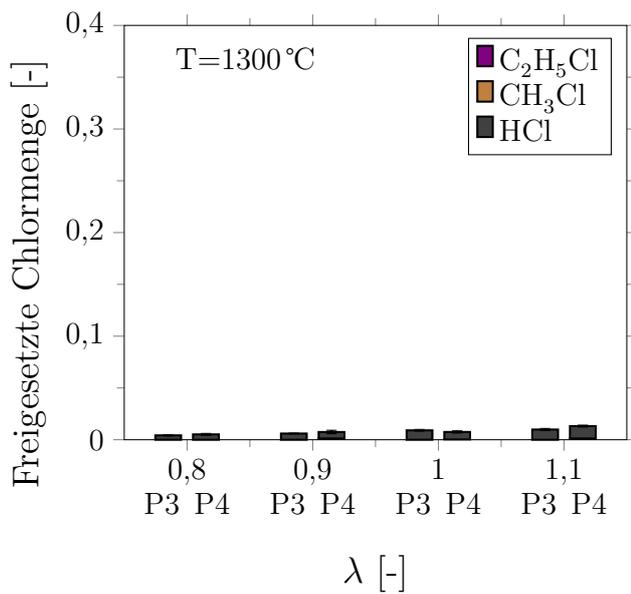


Abbildung 4.72: Freigesetzte Chlor-Menge im FSR in O₂/N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4

Abbildung 4.73: Freigesetzte Chlor-Menge im FSR in O₂/CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4

gehemmt, so dass Chlor in Form von HCl freigesetzt wird (Gleichung (4.6)). Aufgrund des geringen Eisengehalts der Walnussschalen ist dieser Effekt gering. Die HCl-Konzentration steigt daher nur geringfügig an.

Wie in den Abschnitten 4.1.1 und 4.2.1 festgestellt, hat eine CO₂-reiche Atmosphäre wenig Auswirkungen auf die HCl-Freisetzung (Abbildungen 4.72 und 4.73).

Stickstofffreisetzung

Die freigesetzten Stickstoffmengen bei konventionellen und Oxyfuel-Verbrennung sind in den Abbildungen 4.74 und 4.75 dargestellt. Der Stickstoff wird ausschließlich als NO freigesetzt. Die Stickstoffmengen betragen 28 % (P3) und 27 % (P4) ($\lambda = 0,8$) bei der konventionellen Verbrennung (Abbildung 4.74). An beiden Positionen ist ein steigender Trend über der Stöchiometrie zu erkennen. Bei einem Verbrennungsluftverhältnis von $\lambda = 1,1$ betragen die freigesetzten Mengen 52 % an Position 3 und 58 % an Position 4. Die N-Freisetzung in der O₂/N₂-Atmosphäre (Abbildung 4.74) ist bei allen Stöchiometrien um ein Vielfaches größer als die N-Freisetzung in der N₂-Atmosphäre bei 1300 °C (Abbildung 4.60). Durch den höheren Sauerstoffgehalt bei der Verbrennung und der oxidierenden Atmosphäre kann NO nicht zu molekularem Stickstoff reduziert werden (Gleichungen (4.18) und (4.19)). Die CO-Konzentrationen in der O₂/N₂-Atmosphäre

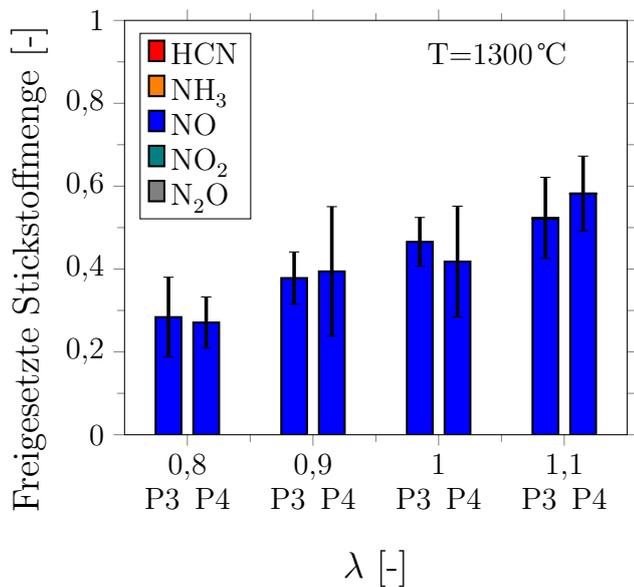


Abbildung 4.74: Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in O₂/N₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4

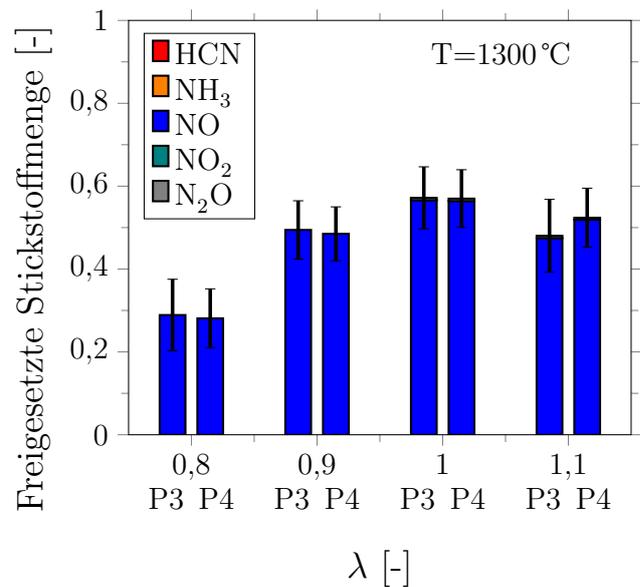


Abbildung 4.75: Freigesetzte Stickstoff-Menge im FSR in O₂/CO₂-Atmosphäre, Brennstoff WNS, T = 1300 °C, Gasentnahmeposition 3 und 4

(Abbildungen 4.66 und 4.68) sind niedriger als in der N₂-Atmosphäre (Abbildungen 4.38 und 4.42). Die NO-Reduktion nach Gleichung (4.20) ist daher nicht so stark ausgeprägt, wodurch bei der Verbrennung ebenfalls mehr NO gebildet wird. Wird NH₃ bei der Entgasung des Brennstoffs freigesetzt, oxidiert dieses mit dem in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoff. Eine Reaktion nach Gleichung (4.21) kann daher bei der Verbrennung nicht ablaufen. Eine Erhöhung der Stöchiometrie und damit der Sauerstoffkonzentration hemmt insgesamt die Reduktion von NO, so dass die NO-Bildung mit steigender Stöchiometrie zunimmt.

Bei der Oxyfuel-Verbrennung wird bei stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 0,8 - 1,0$) mehr Stickstoff als NO freigesetzt (Abbildung 4.75). Aufgrund der höheren CO-Konzentration in der CO₂-reichen Atmosphäre ist der Umsetzungsgrad des Brennstoffs höher als in der O₂/N₂-Atmosphäre, wodurch mehr des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs in die Gasphase umgesetzt wird. Bei überstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 1,1$) werden der Brennstoff und der im Brennstoff enthaltene Stickstoff in beiden Atmosphären an Position 4 vollständig umgesetzt. Die NO-Bildung ist in der O₂/CO₂-Atmosphäre geringer als in der O₂/N₂-Atmosphäre. Unter CO₂-reichen Bedingungen wird CO im Vergleich zur O₂/N₂-Atmosphäre in geringen Mengen (ppm-Bereich) nachgewiesen, wodurch NO nach Gleichung (4.20) zu N₂ reduziert werden kann.

4.3 Vergleich der thermogravimetrischen Analyse mit den Experimenten im Flugstromreaktor

Schwefelfreisetzung

TGA-Experimente zeigen, dass die Freisetzung von Schwefelverbindungen aus Walnusschalen in einem Temperaturbereich von 180 – 450 °C in der N₂- und CO₂-Atmosphäre erfolgt (Abbildungen 4.6 und 4.7). Die hauptsächliche Freisetzung erfolgt bei Temperaturen von 280 und 360 °C und ist auf die Zersetzung von Methionin (C₅H₁₁NO₂S) und Cystathionin (C₇H₁₄N₂O₄S) zurückzuführen (Abschnitt 4.1.1). Da bei den TGA-Versuchen der größte Teil des Schwefels bereits bei Temperaturen von 450 °C in die Gasphase übergegangen ist und aus der Reaktionszone der TGA gespült wird (Abbildung 3.5), kommen die freigesetzten Schwefelverbindungen mit den im Brennstoff enthaltenen Mineralien nicht in Kontakt. Die Schwefelverbindungen können daher keine Verbindungen mit den Mineralien eingehen. Für eine weitere Reaktion der Schwefelverbindungen in der Gasphase nach Gleichung (4.11) sind die Temperaturen ebenfalls zu niedrig.

Während bei den TGA-Experimenten eine schrittweise Freisetzung der Schwefelverbindungen beobachtet wird, erfolgt die Freisetzung bei den Experimenten im Flugstromreaktor aufgrund der hohen Aufheizraten nahezu gleichzeitig und die einzelnen Freisetzungsschritte überlagern sich. Aufgrund der hohen Temperaturen und der Vermischung des Brennstoffs mit der Umgebungsluft bei den Experimenten im Flugstromreaktor können die freigesetzten Gase mit den im Brennstoff enthaltenen Mineralien in der Reaktionszone reagieren (Abbildung 3.7). Dies führt zu einer Abnahme der gemessenen Schwefelkonzentrationen in der N₂- und CO₂-Atmosphäre nach den Gleichungen (4.11) und (4.12) (Abbildung 4.48 und 4.49). Während bei den Experimenten im Flugstromreaktor eine stärkere COS-Bildung in der CO₂-Atmosphäre beobachtet wird, sind die Temperaturen bei den TGA-Experimenten zu niedrig, um die Bildung von COS nach den Gleichungen (4.13) – (4.15) zu fördern.

Chlorfreisetzung

Die Chlorverbindungen werden in einem Temperaturbereich von 180 – 730 °C freigesetzt (Abbildungen 4.10 und 4.11). Sowohl in der N₂- als auch in der CO₂-Atmosphäre erfolgt die Freisetzung von Chlor bei niedrigeren Temperaturen als C₂H₅Cl, gefolgt von CH₃Cl und HCl.

Die Experimente im Flugstromreaktor bestätigen die Beobachtungen aus den TGA-Experimenten. Während bei niedrigen Temperaturen (1000 °C) eine Bildung von CH₃Cl und C₂H₅Cl beobachtet wird, nimmt diese mit steigender Temperatur in beiden Atmosphären ab (Abbildung 4.54 und 4.55). Während CH₃Cl, C₂H₅Cl und HCl bei den TGA-Experimenten mit maximalen Konzentrationen

von 18 – 51 ppm nachgewiesen werden (Abbildungen 4.10 und 4.11), sind die drei Chlorspezies bei den Experimenten im Flugstromreaktor bei einer Temperatur von 1300 °C nur in geringen Mengen nachweisbar. Während KCl bei den TGA-Experimenten bei niedrigen Temperaturen nach den Gleichungen (4.5) und (4.6) zu C_2H_5Cl , C_2H_5Cl und HCl reagiert, wird der Mechanismus durch die schlagartige Erwärmung des Brennstoffs gehemmt. Dadurch geht das im Brennstoff enthaltene KCl durch eine Sublimation und Verdampfung in die Gasphase über.

Stickstofffreisetzung

Bei den TGA-Versuchen wird die Stickstofffreisetzung aus Walnussschalen in N_2 -Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 210 – 900 °C beobachtet (Abbildung 4.14). Der Stickstoff wird hauptsächlich bei Temperaturen von 290, 345 und 420 °C freigesetzt. Die Stickstofffreisetzung ist wie bei der Schwefelfreisetzung auf die Zersetzung der im Brennstoff enthaltenen Aminosäuren zurückzuführen. Diese zerfallen bei den TGA-Versuchen in der N_2 -Atmosphäre bis zu einer Temperatur von mindestens 900 °C. In der CO_2 -Atmosphäre endet die Freisetzung von Stickstoff bei 740 °C (Abbildung 4.15), da durch die höhere CO-Konzentration entweder mehr Stickstoff umgesetzt oder zu N_2 reduziert wird.

Die schlagartige Erhitzung des Brennstoffs im Flugstromreaktor überlagert die einzelnen Schritte der Stickstofffreisetzung. Bei einer Temperatur von 1000 °C werden nahezu 100 % des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs in der Gasphase als HCN, NH_3 , NO und NO_2 nachgewiesen (Abbildung 4.60). Die steigende Temperatur erhöht die CO-Freisetzung (Abbildungen 4.38 und 4.42), wodurch der freigesetzte Stickstoff bei den Experimenten im Flugstromreaktor zu N_2 reduziert wird.

Bei den TGA-Versuchen sind die CO-Konzentrationen dagegen gering. Dort erfolgt eine Reduktion der Stickstoffverbindungen durch NH_3 , das bis 900 °C freigesetzt wird. Dadurch wird kein NO in der Gasphase nachgewiesen. Im Gegensatz zur N_2 -Atmosphäre nimmt die N-Freisetzung in der CO_2 -Atmosphäre mit steigender Temperatur nicht stetig ab. Bei einer Temperatur von 1200 °C wird mehr Stickstoff freigesetzt als bei 1200 °C. Durch den höheren Brennstoffumsatz wird der im Koks enthaltene Stickstoff vermehrt als N_2O freigesetzt. Der höhere Brennstoffumsatz spiegelt sich in der höheren H_2O -Konzentration in der CO_2 -Atmosphäre wider (Abbildungen 4.43 und 4.42). Diese nimmt mit steigender Temperatur zu, wodurch der im Koks gebundene Wasserstoff vermehrt zu H_2O reagiert. Bei den TGA-Versuchen wird, wie bei den Experimenten im Flugstromreaktor, zunehmend N_2O in die CO_2 -Atmosphäre freigesetzt (Abbildung 4.15), nachdem die CO-Bildung ab einer Temperatur von 600 °C zunimmt (Abbildung 4.4). Die N_2O -Freisetzung ist mit einer NO_2 -Bildung ab einer Temperatur von 600 °C verbunden, was einen erhöhten Brennstoffumsatz in der CO_2 -Atmosphäre bestätigt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Oxyfuel-Verbrennung auf die Freisetzung von Schwefel-, Chlor- und Stickstoffverbindungen aus pflanzlicher Biomasse experimentell untersucht. Zu diesem Zweck werden Experimente mit einer thermogravimetrischen Analyse und einem Flugstromreaktor durchgeführt.

Sowohl bei den Walnussschalen als auch bei dem Buchenholz erfolgt die hauptsächliche Schwefelfreisetzung bei Temperaturen von 240, 290 und 360 °C. Die Emissionen sind auf die Zersetzung der schwefelhaltigen Proteine Cystein, Methionin und Cystathionin zurückzuführen. Schwefel wird in Form von CH_4S , CS_2 und SO_2 freigesetzt. Eine Bildung von H_2S und COS wird bei den TGA-Versuchen nicht beobachtet.

Die Experimente im Flugstromreaktor in den N_2 - und CO_2 -Atmosphären spiegeln den frühen Verbrennungsprozess, die Entgasung des Brennstoffs, wider. Sie zeigen eine Abnahme der Gesamtschwefelfreisetzung mit steigender Temperatur in einem Temperaturbereich von 1000 bis 1300 °C. Eine hohe CO_2 -Konzentration hemmt die Freisetzung von SO_2 und fördert die von COS . In realen Feuerungen ist daher unter CO_2 -reichen Bedingungen vermehrt mit korrosivem COS in der Gasphase zu rechnen.

Versuche mit unterschiedlichen Verbrennungsstöchiometrien ($0,8 \leq \lambda < 1,1$) zeigen, dass Schwefel ausschließlich als SO_2 freigesetzt wird. Die maximale freigesetzte Menge an SO_2 beträgt bei der konventionellen Verbrennung und überstöchiometrischen Bedingungen 9 %. Sie ist kleiner als die in der N_2 -Atmosphäre freigesetzte Menge, welche bei einer Temperatur von 1300 °C 23 % beträgt. Die Beobachtung deutet auf eine Reaktion von Schwefel zu Kaliumsulfat (K_2SO_4) in oxidierenden Atmosphären hin. Die Bildung von Kaliumsulfat kann zu korrosiven Ablagerungen in Kraftwerken führen. Bei der Oxyfuel-Verbrennung wird bei langen Verweilzeiten bei allen untersuchten Stöchiometrien ($0,8 \leq \lambda < 1,1$) mehr SO_2 freigesetzt, als bei der konventionellen Feuerung. In Oxyfuel-Kraftwerken ist daher mit einer verstärkten Korrosion durch das in der Gasphase enthaltene Schwefeldioxid als durch korrosive Ablagerungen zu rechnen.

Die Chlorfreisetzung wird durch wasserlösliche Metallchloride ausgelöst, die in der Biomasse enthalten sind. Kaliumchlorid reagiert mit den in der Brennstoffmatrix enthaltenen funktionellen Gruppen. Die Freisetzung von Chlorethan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) wird bei Temperaturen um 300 °C beobachtet. Bei Temperaturen ab 340 °C erfolgt die Emission von Chlormethan (CH_3Cl) und Chlorwasserstoff (HCl).

Die Versuche im Flugstromreaktor bestätigten das Freisetzungsverhalten. Mit steigender Tempe-

ratur wird weniger C_2H_5Cl und CH_3Cl aus den Walnussschalen freigesetzt. Die Untersuchungen zeigen ebenfalls eine Abnahme der HCl-Konzentration mit steigender Temperatur in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre. Dies kann zu einer verstärkten Bildung von korrosiven Ablagerungen in Form von KCl in Kraftwerken führen. Eine grundsätzliche Änderung der Chlorfreisetzung in Form von C_2H_5Cl , CH_3Cl und HCl wird durch den Wechsel von der N_2 -Atmosphäre zu der CO_2 -Atmosphäre nicht beobachtet.

Sowohl bei der konventionellen als auch bei der Oxyfuel-Verbrennung sind die HCl-Emissionen gering. Die maximale Menge beträgt 1,3 % des im Brennstoff enthaltenen Chlors und wird bei der konventionellen Verbrennung bei einer Stöchiometrie von $\lambda = 1,1$ beobachtet. Auch die Verbrennung in einer CO_2 -reichen Atmosphäre beeinflusst die HCl-Freisetzung nur geringfügig. Daher ist sowohl bei der konventionellen als auch bei der Oxyfuel-Verbrennung mit KCl-haltigen korrosiven Ablagerungen zu rechnen.

Die Stickstofffreisetzung ist ebenfalls auf den Zerfall von Proteinen zurückzuführen. Die Emission erstrecken sich über einen größeren Temperaturbereich als die der Schwefelfreisetzung. Sie wird bei den Walnussschalen in der N_2 -Atmosphäre bis zu einer maximalen Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ bei den TGA-Experimenten beobachtet. Der Stickstoff wird dabei sowohl in der N_2 - als auch in der CO_2 -Atmosphäre hauptsächlich als NO_2 und N_2O bei beiden Brennstoffen freigesetzt. In der N_2 -Atmosphäre wird die Freisetzung von NH_3 beobachtet.

Experimente mit hohen Aufheizraten in einer N_2 -Atmosphäre zeigen eine Abnahme der freigesetzten Stickstoffmenge in Form von HCN, NH_3 , NO, NO_2 und N_2O mit steigender Temperatur. In der CO_2 -Atmosphäre wird ein Anstieg der N_2O -Konzentration bei Temperaturen von 1200 und $1300\text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund des höheren Brennstoffumsatzes und der damit verbundenen Freisetzung des im Koks gebundenen Stickstoffs als NO_2 beobachtet. Untersuchungen mit torrefizierter Biomasse zeigen, dass die Stickstofffreisetzung durch den Torrefizierungsprozess zu höheren Temperaturen verschoben wird. Des Weiteren konnte eine höhere N_2O -Bildung festgestellt werden, welche auf die Umsetzung des im Koks gebundenen Stickstoffs in die Gasphase zurückzuführen ist.

Die N-Freisetzung in der O_2/N_2 - und O_2/CO_2 -Atmosphäre ist bei den Untersuchungen im Flugstromreaktor um ein Vielfaches höher als die N-Freisetzung in der N_2 - und CO_2 -Atmosphäre bei einer Temperatur von $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Die Menge des als NO freigesetzten Stickstoffs nimmt bei der konventionellen Verbrennung mit steigendem Verbrennungsluftverhältnis zu. 58 % des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs werden unter überstöchiometrischen Bedingungen und langen Verweilzeiten in die Gasphase als NO umgesetzt. Bei der Oxyfuel-Verbrennung werden bei einer Stöchiometrie von $\lambda = 1,1$ 52 % des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs als NO freigesetzt. Die geringere Freisetzung kann auf die Reduktion durch CO zurückgeführt werden, die in geringen Konzentrationen in der Gasphase nachgewiesen wurde. Wie bei der konventionellen Verbrennung können bei der

Oxyfuel-Verbrennung primäre und sekundäre Maßnahmen in Kraftwerken erforderlich sein, um die NO-Emissionen zu reduzieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss einer CO₂-reichen Verbrennungsumgebung auf die Schadstofffreisetzung untersucht. Es ist von zusätzlichem Interesse, den Einfluss von Wasserdampf auf die Schadstofffreisetzung in weiterführenden Studien zu bestimmen. Bei Oxyfuel-Feuerungen können aufgrund der Rauchgasrezirkulation deutlich höhere Wasserdampfmengen in der Verbrennungsumgebung vorliegen als bei konventionellen Feuerungen. Dies kann die Freisetzung von Schadstoffen beeinflussen. Die Untersuchungen können mit einer TGA durchgeführt werden, bei der ein zusätzlicher Ofen zum Einsatz kommt, welcher die Dosierung von Wasserdampf ermöglicht. Die in dieser Arbeit entwickelte und eingesetzte FTIR-Messmethode ermöglicht die simultane Bestimmung von Schadstoffen und Wasser in der Gasphase und kann bei den Untersuchungen zur Schadstofffeststellung eingesetzt werden.

Es ist von Interesse, die bisher gewonnenen Erkenntnisse unter realitätsnahen Bedingungen zu überprüfen. Dazu zählen Oxyfuel-Feuerungen mit hohen thermischen Leistungen, bei denen das Rauchgas rezirkuliert wird. Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches *Oxyflame* wird ein Brenner mit einer Leistung von 1 MW_{th} entwickelt und hergestellt, der für einen Oxyfuel-Betrieb geeignet ist. Gleichzeitig wird eine bestehende Brennkammer an der TU-Darmstadt, für den Oxyfuel-Betrieb mit Rauchgasrezirkulation umgerüstet und der entwickelte Brenner eingesetzt. An der Brennkammer Untersuchungen geplant, um unter anderem die Schadstoffbildung unter realitätsnahen Bedingungen zu überprüfen. Dabei sollen die in dieser Arbeit eingesetzten Brennstoffe (Walnussschalen und Buchenholz) und Analysemethoden zum Einsatz kommen.

Des Weiteren sind Untersuchungen erforderlich, um die Bindung des im Brennstoff enthaltenen Schwefels und Chlors als K₂SO₄ und KCl in der Asche nachzuweisen. Die geplanten Untersuchungen in der Brennkammer ermöglichen die Entnahme von Feststoffproben in größeren Mengen und sind für den Nachweis geeignet.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Aarna und E. M. Suuberg. „The Role of Carbon Monoxide in the NO–Carbon Reaction“. In: *Energy & Fuels* 13.6 (1999), S. 1145–1153.
- [2] J. Ahn, R. Okerlund, A. Fry und E. G. Eddings. „Sulfur trioxide formation during oxy-coal combustion“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), S127–S135.
- [3] D. Allen und A. N. Hayhurst. „Kinetics of the reaction between gaseous sulfur trioxide and solid calcium oxide“. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92.7 (1996), S. 1239–1242.
- [4] M. Allen, P. Antwi-Agyei, F. Aragon-Durand u. a. *Technical Summary: Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2019.
- [5] K. Andersson, F. Normann, F. Johnsson und B. Leckner. „NO Emission during Oxy-Fuel Combustion of Lignite“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.6 (2008), S. 1835–1845.
- [6] Ansyco analytische Systeme und Komponenten GmbH, Hrsg. *Betriebsanleitung - Gasmeter CX400 FT-IR Gas Analysator On-Line: Betriebsanleitung - Gasmeter CX400 FT-IR Gas Analysator On-Line*. 2011.
- [7] A. Attar. „Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review“. In: *Fuel* 57.4 (1978), S. 201–212.
- [8] B. P. Baruah und P. Khare. „Pyrolysis of High Sulfur Indian Coals“. In: *Energy & Fuels* 21.6 (2007), S. 3346–3352.
- [9] R. Bassilakis, R. Carangelo und M. Wójtowicz. „TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis“. In: *Fuel* 80.12 (2001), S. 1765–1786.
- [10] R. Bassilakis, Y. Zhao, P. R. Solomon und M. A. Serio. „Sulfur and nitrogen evolution in the Argonne coals. Experiment and modeling“. In: *Energy & Fuels* 7.6 (1993), S. 710–720.
- [11] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos u. a. „Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34.3 (2005), S. 757–1397.

-
- [12] A. Berger und G. Rotzoll. „Kinetics of NO reduction by CO on quartz glass surfaces“. In: *Fuel* 74.3 (1995), S. 452–455.
- [13] F. Birol, L. Cozzi, T. Gould u. a. *International Energy Agency, World Energy Outlook 2019*. 2019.
- [14] E. Björkman und B. Strömberg. „Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions“. In: *Energy & Fuels* 11.5 (1997), S. 1026–1032.
- [15] M. Bläsing und M. Müller. „Investigations on the influence of steam on the release of sodium, potassium, chlorine, and sulphur species during high temperature gasification of coal“. In: *Fuel* 94 (2012), S. 137–143.
- [16] M. Bläsing und M. Müller. „Release of Alkali Metal, Sulfur, and Chlorine Species during High-Temperature Gasification of Coal and Coal Blends in a Drop Tube Reactor“. In: *Energy & Fuels* 26.10 (2012), S. 6311–6315.
- [17] M. Bläsing und M. Müller. „Release of alkali metal, sulphur, and chlorine species from high temperature gasification of high- and low-rank coals“. In: *Fuel Processing Technology* 106 (2013), S. 289–294.
- [18] M. Bläsing, K. Nazeri und M. Müller. „Release of alkali metal, sulphur and chlorine species during high-temperature gasification and co-gasification of hard coal, refinery residue, and petroleum coke“. In: *Fuel* 126 (2014), S. 62–68.
- [19] M. von Bohnstein, J. Langen, L. Frigge u. a. „Comparison of CFD Simulations with Measurements of Gaseous Sulfur Species Concentrations in a Pulverized Coal Fired 1 MW th Furnace“. In: *Energy & Fuels* 30.11 (2016), S. 9836–9849.
- [20] M. von Bohnstein, C. Yildiz, L. Frigge, J. Ströhle und B. Epple. „Simulation Study of the Formation of Corrosive Gases in Coal Combustion in an Entrained Flow Reactor“. In: *Energies* 13.17 (2020), S. 4523.
- [21] R. W. Bryers. „Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 22.1 (1996), S. 29–120.
- [22] W. H. Calkins. „Investigation of organic sulfur-containing structures in coal by flash pyrolysis experiments“. In: *Energy & Fuels* 1.1 (1987), S. 59–64.
- [23] S. Chamberlain, T. Reeder, C. K. Stimpson und D. R. Tree. „A comparison of sulfur and chlorine gas species in pulverized-coal, air- and oxy-combustion“. In: *Combustion and Flame* 160.11 (2013), S. 2529–2539.

-
- [24] M. Chardonneau, S. Ibrahim, A. K. Gupta und A. AlShoaibi. „Role of Toluene and Carbon Dioxide on Sulfur Recovery Efficiency in a Claus Process“. In: *Energy Procedia* 75 (2015), S. 3071–3075.
- [25] M. Chehrazi und B. K. Moghadas. „A review on CO₂ capture with chilled ammonia and CO₂ utilization in urea plant“. In: *Journal of CO₂ Utilization* 61 (2022), S. 102030.
- [26] H. Chen. „Transformation of sulfur during pyrolysis and hydrolysis of coal“. In: *Fuel* 77.6 (1998), S. 487–493.
- [27] H. Chen. „Decomposition of pyrite and the interaction of pyrite with coal organic matrix in pyrolysis and hydrolysis“. In: *Fuel* 79.13 (2000), S. 1627–1631.
- [28] H. Chen, X. Chen, Z. Qiao und H. Liu. „Release and transformation behavior of Cl during pyrolysis of torrefied rice straw“. In: *Fuel* 183 (2016), S. 145–154.
- [29] H. Chen, B. Li und B. Zhang. „Effects of mineral matter on products and sulfur distributions in hydrolysis“. In: *Fuel* 78.6 (1999), S. 713–719.
- [30] H. Chen, R. Shan, F. Zhao u. a. „A review on the NO_x precursors release during biomass pyrolysis“. In: *Chemical Engineering Journal* 451 (2023), S. 138979.
- [31] J. Chen, B. Dai, F. Low und L. Zhang. „XANES Investigation on Sulfur Evolution during Victorian Brown Coal Char Gasification in Oxy-Fuel Combustion Mode“. In: *Energy & Fuels* 26.8 (2012), S. 4775–4782.
- [32] L. Chen und S. Bhattacharya. „Sulfur emission from Victorian brown coal under pyrolysis, oxy-fuel combustion and gasification conditions“. In: *Environmental science & technology* 47.3 (2013), S. 1729–1734.
- [33] P. Chen, M. Gu, G. Chen, F. Liu und Y. Lin. „DFT study on the reaction mechanism of N₂O reduction with CO catalyzed by char“. In: *Fuel* 254 (2019), S. 115666.
- [34] X. Cheng, Y. Zhao, W. Zhu und Y. Liu. „Theoretical investigations on the synthesis mechanism of cyanuric acid from NH₃ and CO₂“. In: *Journal of Molecular Modeling* 19.11 (2013), S. 5037–5043.
- [35] X. Chu, W. Li, B. Li und H. Chen. „Sulfur transfers from pyrolysis and gasification of direct liquefaction residue of Shenhua coal“. In: *Fuel* 87.2 (2008), S. 211–215.
- [36] B. Coda, M. Aho, R. Berger und K. R. G. Hein. „Behavior of Chlorine and Enrichment of Risky Elements in Bubbling Fluidized Bed Combustion of Biomass and Waste Assisted by Additives“. In: *Energy & Fuels* 15.3 (2001), S. 680–690.
- [37] *CRC/TRR 129 Oxyflame* - <http://www.oxyflame.de/>. 20.12.2023.

-
- [38] E. Croiset, K. Thambimuthu und A. Palmer. „Coal combustion in O₂ /CO₂ mixtures compared with air“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78.2 (2000), S. 402–407.
- [39] Q. Cui, K. Morokuma, J. M. Bowman und S. J. Klippenstein. „The spin-forbidden reaction CH₂+N₂ ->HCN+N(4S) revisited. II. Nonadiabatic transition state theory and application“. In: *The Journal of Chemical Physics* 110.19 (1999), S. 9469–9482.
- [40] Z. Czégény, E. Jakab, J. Bozi und M. Blazsó. „Pyrolysis of wood–PVC mixtures. Formation of chloromethane from lignocellulosic materials in the presence of PVC“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113 (2015), S. 123–132.
- [41] V. Darde, K. Thomsen, W. J. van Well und E. H. Stenby. „Chilled ammonia process for CO₂ capture“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4.2 (2010), S. 131–136.
- [42] R. M. Davidson und S. O. Santos. *Oxyfuel combustion of pulverised coal*. France: IEA Clean Coal Centre, 2010.
- [43] D. C. Dayton, B. M. Jenkins, S. Q. Turn u. a. „Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion“. In: *Energy & Fuels* 13.4 (1999), S. 860–870.
- [44] H. Deacon. „XXIX.—On Deacon’s method of obtaining chlorine, as illustrating some principles of chemical dynamics“. In: *J. Chem. Soc.* 25.0 (1872), S. 725–767.
- [45] P. Debiagi, C. Yildiz, J. Ströhle u. a. „Systematic evaluation and kinetic modeling of low heating rate sulfur release in various atmospheres“. In: *Fuel* 289 (2021), S. 119739.
- [46] P. Debiagi, C. Yildiz, M. Richter u. a. „Experimental and modeling assessment of sulfur release from coal under low and high heating rates“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 38.3 (2021), S. 4053–4061.
- [47] A. Deborah und N. H. Allan. „Reaction between gaseous sulfur dioxide and solid calcium oxide mechanism and kinetics“. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92.7 (1996), S. 1227–1238.
- [48] A. Demirbas. „Combustion characteristics of different biomass fuels“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 30.2 (2004), S. 219–230.
- [49] H. H. Dietrichs. „Freie und gebundene Aminosäuren im Holz und in den Blättern der Rotbuche (*Fagus sylvatica* Linn.), Eiche (*Quercus robur* Linn.) und Birke (*Betula alba* Linn.)“ In: *Holzforschung* 23.6 (1969), S. 177–181.
- [50] *DIN 1319-4:1999-02, Fundamentals of metrology - Part 4: Evaluation of measurements; uncertainty of measurement*. Berlin.

-
- [51] DIN 51718:2002-06, *Testing of solid fuels - Determination of the water content and the moisture of analysis sample*. Berlin.
- [52] DIN 51719:1997-07, *Testing of solid fuels - Solid mineral fuels - Determination of ash content*. Berlin.
- [53] DIN 51720:2001-03, *Testing of solid fuels - Determination of volatile matter content Bestandteilen*. Berlin.
- [54] DIN 51724-3:2012-07, *Solid mineral fuels - Determination of sulfur content - Part 3: Instrumental methods*. Berlin.
- [55] DIN 51727:2011-11, *Testing of solid fuels - Determination of chlorine content*. Berlin.
- [56] DIN EN ISO 16948: 2015-09, *Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff; Deutsche Fassung*. Berlin.
- [57] DIN EN ISO 17225-1: 2014-09, *Biogene Festbrennstoffe - Brennstoffspezifikationen und klassen Teil 1: Allgemeine Anforderungen; Deutsche Fassung*. Berlin.
- [58] L. Duan, Y. Duan, C. Zhao und E. J. Anthony. „NO emission during co-firing coal and biomass in an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor“. In: *Fuel* 150 (2015), S. 8–13.
- [59] L. Duan, C. Zhao, W. Zhou, C. Liang und X. Chen. „Sulfur evolution from coal combustion in O₂/CO₂ mixture“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86.2 (2009), S. 269–273.
- [60] L. Duan, C. Zhao, W. Zhou, C. Qu und X. Chen. „Investigation on Coal Pyrolysis in CO₂ Atmosphere“. In: *Energy & Fuels* 23.7 (2009), S. 3826–3830.
- [61] C. Feng, M. Zhang und H. Wu. „Trace Elements in Various Individual and Mixed Biofuels: Abundance and Release in Particulate Matter during Combustion“. In: *Energy & Fuels* 32.5 (2018), S. 5978–5989.
- [62] C. P. Fenimore. „Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames“. In: *Symposium (International) on Combustion* 13.1 (1971), S. 373–380.
- [63] D. Fleig, K. Andersson, F. Johnsson und B. Leckner. „Conversion of Sulfur during Pulverized Oxy-coal Combustion“. In: *Energy & Fuels* 25.2 (2011), S. 647–655.
- [64] A. Freise und K. Strain. „Interferometer Techniques for Gravitational-Wave Detection“. In: *Living Reviews in Relativity* 13.1 (2010), S. 1.
- [65] M. Frenklach, J. H. Lee, J. N. White und W. C. Gardiner. „Oxidation of hydrogen sulfide“. In: *Combustion and Flame* 41 (1981), S. 1–16.

-
- [66] L. Frigge. „Untersuchung der Freisetzung von Schwefel- und Chlorverbindungen während der Oxyfuel-Verbrennung von Kohle“. Dissertation. TU Darmstadt, 2019.
- [67] L. Frigge, G. Elserafi, J. Ströhle und B. Epple. „Sulfur and Chlorine Gas Species Formation during Coal Pyrolysis in Nitrogen and Carbon Dioxide Atmosphere“. In: *Energy & Fuels* 30.9 (2016), S. 7713–7720.
- [68] L. Frigge, J. Ströhle und B. Epple. „Release of sulfur and chlorine gas species during coal combustion and pyrolysis in an entrained flow reactor“. In: *Fuel* 201 (2017), S. 105–110.
- [69] Y. Gao und R. G. Macdonald. „Determination of the rate constant for the radical-radical reaction $\text{NCO}(\text{X2Pi}) + \text{CH}_3(\text{X2A2})$ at 293 K and an estimate of possible product channels“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 110.3 (2006), S. 977–989.
- [70] F. García-Labiano, E. Hampartsoumian und A. Williams. „Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal“. In: *Fuel* 74.7 (1995), S. 1072–1079.
- [71] E. G. Garijo, A. D. Jensen und P. Glarborg. „Kinetic Study of NO Reduction over Biomass Char under Dynamic Conditions“. In: *Energy & Fuels* 17.6 (2003), S. 1429–1436.
- [72] P. Glarborg. „Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 29.2 (2003), S. 89–113.
- [73] P. Glarborg. „Hidden interactions—Trace species governing combustion and emissions“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31.1 (2007), S. 77–98.
- [74] P. Glarborg, D. Kubel, K. Dam-Johansen, H.-M. Chiang und J. W. Bozzelli. „Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under post-flame conditions“. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 28.10 (1996), S. 773–790.
- [75] P. Glarborg und J. A. Miller. „Mechanism and modeling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor“. In: *Combustion and Flame* 99.3-4 (1994), S. 475–483.
- [76] P. Glarborg, J. A. Miller und R. J. Kee. „Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors“. In: *Combustion and Flame* 65.2 (1986), S. 177–202.
- [77] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic und S. J. Klippenstein. „Modeling nitrogen chemistry in combustion“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 67 (2018), S. 31–68.
- [78] M. G. Grønli, G. Várhegyi und C. Di Blasi. „Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41.17 (2002), S. 4201–4208.

-
- [79] J. H. Gross. *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [80] G. Gryglewicz. „Sulfur transformations during pyrolysis of a high sulfur Polish coking coal“. In: *Fuel* 74.3 (1995), S. 356–361.
- [81] G. Gryglewicz, P. Wilk, J. Yperman u. a. „Interaction of the organic matrix with pyrite during pyrolysis of a high-sulfur bituminous coal“. In: *Fuel* 75.13 (1996), S. 1499–1504.
- [82] Y. Gu, J. Yperman, G. Reggers, R. Carleer und J. Vandewijngaarden. „Characterisation of volatile organic sulphur compounds release during coal pyrolysis in inert, hydrogen and CO₂ atmosphere“. In: *Fuel* 184 (2016), S. 304–313.
- [83] Y. Gu, J. Yperman, J. Vandewijngaarden, G. Reggers und R. Carleer. „Organic and inorganic sulphur compounds releases from high-pyrite coal pyrolysis in H₂, N₂ and CO₂: Test case Chinese LZ coal“. In: *Fuel* 202 (2017), S. 494–502.
- [84] H. Guo, X. Wang, F. Liu u. a. „Sulfur release and its transformation behavior of sulfur-containing model compounds during pyrolysis under CO₂ atmosphere“. In: *Fuel* 206 (2017), S. 716–723.
- [85] P. Halder, S. Kundu, S. Patel u. a. „TGA-FTIR study on the slow pyrolysis of lignin and cellulose-rich fractions derived from imidazolium-based ionic liquid pre-treatment of sugarcane straw“. In: *Energy Conversion and Management* 200 (2019), S. 112067.
- [86] J. P. Hämäläinen und M. J. Aho. „Effect of fuel composition on the conversion of volatile solid fuel-N to N₂O and NO“. In: *Fuel* 74.12 (1995), S. 1922–1924.
- [87] J. T. G. Hamilton, W. C. McRoberts, F. Keppler, R. M. Kalin und D. B. Harper. „Chloride methylation by plant pectin: an efficient environmentally significant process“. In: *Science (New York, N.Y.)* 301.5630 (2003), S. 206–209.
- [88] K.-M. Hansson, J. Samuelsson, C. Tullin und L.-E. Åmand. „Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds“. In: *Combustion and Flame* 137.3 (2004), S. 265–277.
- [89] A. N. Hayhurst und A. D. Lawrence. „Emissions of nitrous oxide from combustion sources“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 18.6 (1992), S. 529–552.
- [90] Z.-M. He, J.-P. Cao und X.-Y. Zhao. „Review of Biomass Agglomeration for Fluidized-Bed Gasification or Combustion Processes with a Focus on the Effect of Alkali Salts“. In: *Energy & Fuels* 36.16 (2022), S. 8925–8947.

-
- [91] Z. He, D. J. Lane, W. L. Saw u. a. „Ash–Bed Material Interaction during the Combustion and Steam Gasification of Australian Agricultural Residues“. In: *Energy & Fuels* 32.4 (2018), S. 4278–4290.
- [92] K.-R. Hegemann und R. Guder. „Linde-Fränkler-Verfahren der Sauerstoff-Gewinnung“. In: *Stahlerzeugung*. Hrsg. von K.-R. Hegemann und R. Guder. Wiesbaden und Heidelberg: Springer Vieweg, 2020, S. 47–49.
- [93] F. Hildor, H. Leion und T. Mattisson. „Steel Converter Slag as an Oxygen Carrier—Interaction with Sulfur Dioxide“. In: *Energies* 15.16 (2022), S. 5922.
- [94] S. Hjærtstam, K. Andersson, F. Johnsson und B. Leckner. „Combustion characteristics of lignite-fired oxy-fuel flames“. In: *Fuel* 88.11 (2009), S. 2216–2224.
- [95] N. Hodges und D. Richards. „The fate of chlorine, sulphur, sodium, potassium, calcium and magnesium during the fluidized bed combustion of coal“. In: *Fuel* 68.4 (1989), S. 440–445.
- [96] H. Hu, Q. Zhou, S. Zhu u. a. „Product distribution and sulfur behavior in coal pyrolysis“. In: *Fuel Processing Technology* 85.8-10 (2004), S. 849–861.
- [97] Y. Q. Hu, N. Kobayashi und M. Hasatani. „Effects of coal properties on recycled-NO_x reduction in coal combustion with O₂/recycled flue gas“. In: *Energy Conversion and Management* 44.14 (2003), S. 2331–2340.
- [98] Y. Hu, S. Naito, N. Kobayashi und M. Hasatani. „CO₂, NO_x and SO₂ emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases“. In: *Fuel* 79.15 (2000), S. 1925–1932.
- [99] T. Hulgaard und K. Dam-Johansen. „Homogeneous nitrous oxide formation and destruction under combustion conditions“. In: *AIChE Journal* 39.8 (1993), S. 1342–1354.
- [100] Inprocess Instruments Gesellschaft für Prozessanalytik, Hrsg. *Betriebsanleitung - Gasanalyse-System GAM 200*. 2014.
- [101] B. Jenkins, L. Baxter und T. Miles. „Combustion properties of biomass“. In: *Fuel Processing Technology* 54.1-3 (1998), S. 17–46.
- [102] P. A. Jensen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen und B. Sander. „Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine during Straw Pyrolysis“. In: *Energy & Fuels* 14.6 (2000), S. 1280–1285.
- [103] P. A. Jensen, F. J. Frandsen, J. Hansen u. a. „SEM Investigation of Superheater Deposits from Biomass-Fired Boilers“. In: *Energy & Fuels* 18.2 (2004), S. 378–384.

-
- [104] X. Jia, Q. Wang, K. Cen und L. Cheng. „Sulfur transformation during the pyrolysis of coal mixed with coal ash in a fixed bed reactor“. In: *Fuel* 177 (2016), S. 260–267.
- [105] X. Jia, Q. Wang, L. Han u. a. „Sulfur transformation during the pyrolysis of coal with the addition of CaSO₄ in a fixed-bed reactor“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124 (2017), S. 319–326.
- [106] J. M. Johansen, M. Aho, K. Paakkinen u. a. „Release of K, Cl, and S during combustion and co-combustion with wood of high-chlorine biomass in bench and pilot scale fuel beds“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34.2 (2013), S. 2363–2372.
- [107] J. M. Johansen, J. G. Jakobsen, F. J. Frandsen und P. Glarborg. „Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion of High-Chlorine Biomass“. In: *Energy & Fuels* 25.11 (2011), S. 4961–4971.
- [108] F. Joos. *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2006.
- [109] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2016.
- [110] F. Kazanc, R. Khatami, P. Manoel Crnkovic und Y. A. Levendis. „Emissions of NO_x and SO₂ from Coals of Various Ranks, Bagasse, and Coal-Bagasse Blends Burning in O₂ /N₂ and O₂ /CO₂ Environments“. In: *Energy & Fuels* 25.7 (2011), S. 2850–2861.
- [111] T. Khazraie Shoulaifar, N. DeMartini, M. Zevenhoven u. a. „Ash-Forming Matter in Torrefied Birch Wood: Changes in Chemical Association“. In: *Energy & Fuels* 27.10 (2013), S. 5684–5690.
- [112] B. M. Khudenko, G. M. Gitman und T. E. P. Wechsler. „Oxygen Based Claus Process for Recovery of Sulfur from H₂S Gases“. In: *Journal of Environmental Engineering* 119.6 (1993), S. 1233–1251.
- [113] N. Kimura, K. Omata, T. Kiga, S. Takano und S. Shikisima. „The characteristics of pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixtures for CO₂ recovery“. In: *Energy Conversion and Management* 36.6-9 (1995), S. 805–808.
- [114] S. J. Klippenstein, L. B. Harding, B. Ruscic u. a. „Thermal decomposition of NH₂OH and subsequent reactions: ab initio transition state theory and reflected shock tube experiments“. In: *The journal of physical chemistry. A* 113.38 (2009), S. 10241–10259.
- [115] S. J. Klippenstein, L. B. Harding, P. Glarborg und J. A. Miller. „The role of NNH in NO formation and control“. In: *Combustion and Flame* 158.4 (2011), S. 774–789.

-
- [116] J. N. Knudsen, P. A. Jensen und K. Dam-Johansen. „Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass“. In: *Energy & Fuels* 18.5 (2004), S. 1385–1399.
- [117] J. N. Knudsen, P. A. Jensen, W. Lin und K. Dam-Johansen. „Secondary Capture of Chlorine and Sulfur during Thermal Conversion of Biomass“. In: *Energy & Fuels* 19.2 (2005), S. 606–617.
- [118] V. Krishnamoorthy und S. V. Pisupati. „Fate of Sulfur during Entrained-Flow Gasification of Pittsburgh No. 8 Coal: Influence of Particle Size, Sulfur Forms, and Temperature“. In: *Energy & Fuels* 30.4 (2016), S. 3241–3250.
- [119] T. Lang, A. D. Jensen und P. A. Jensen. „Retention of Organic Elements during Solid Fuel Pyrolysis with Emphasis on the Peculiar Behavior of Nitrogen“. In: *Energy & Fuels* 19.4 (2005), S. 1631–1643.
- [120] S. H. D. Lee und I. Johnson. „Removal of Gaseous Alkali Metal Compounds from Hot Flue Gas by Particulate Sorbents“. In: *Journal of Engineering for Power* 102.2 (1980), S. 397–402.
- [121] J. Leppälähti. „Formation of NH₃ and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark“. In: *Fuel* 74.9 (1995), S. 1363–1368.
- [122] W. Li, H. Lu, H. Chen und B. Li. „The volatilization behavior of chlorine in coal during its pyrolysis and CO₂-gasification in a fluidized bed reactor“. In: *Fuel* 84.14-15 (2005), S. 1874–1878.
- [123] J. Lin, Q. Wang, X. Liang und Z. Luo. „Investigation on Fuel-N Transformation Properties of Coal/Biomass Heating Process in CO₂ Atmosphere“. In: *Journal of Thermal Science* 30.4 (2021), S. 1141–1150.
- [124] Y. Lin, J. Wang, H. Wang u. a. „Effects of Fe₂O₃ on pyrolysis characteristics of soybean protein and release of NO_x precursors“. In: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 40.4 (2018), S. 459–465.
- [125] J. Lindedam, S. Bruun, H. Jørgensen, C. Felby und J. Magid. „Cellulosic ethanol: interactions between cultivar and enzyme loading in wheat straw processing“. In: *Biotechnology for Biofuels* 3.1 (2010), S. 25.
- [126] F. Liu, B. Li, W. Li, Z. Bai und J. Yperman. „Py-MS Study of Sulfur Behavior during Pyrolysis of High-sulfur Coals under Different Atmospheres“. In: *Fuel Processing Technology* 91.11 (2010), S. 1486–1490.

-
- [127] F. Liu, W. Li, H. Chen und B. Li. „Uneven distribution of sulfurs and their transformation during coal pyrolysis“. In: *Fuel* 86.3 (2007), S. 360–366.
- [128] H. LIU, R. ZailaniI und B. GIBBS. „Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O/CO“. In: *Fuel* 84.7-8 (2005), S. 833–840.
- [129] X. Liu, Z. Luo, C. Yu, B. Jin und H. Tu. „Release Mechanism of Fuel-N into NO_x and N₂O Precursors during Pyrolysis of Rice Straw“. In: *Energies* 11.3 (2018), S. 520.
- [130] C. Lupiáñez, I. Guedea, I. Bolea, L. I. Díez und L. M. Romeo. „Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion“. In: *Fuel Processing Technology* 106 (2013), S. 587–594.
- [131] R. Luque. „Algal biofuels: the eternal promise?“ In: *Energy & Environmental Science* 3.3 (2010), S. 254.
- [132] H. Ma, L. Zhou, S. Ma u. a. „Reaction Mechanism for Sulfur Species during Pulverized Coal Combustion“. In: *Energy & Fuels* 32.3 (2018), S. 3958–3966.
- [133] S. P. Marinov, G. Tyuliev, M. Stefanova, R. Carleer und J. Yperman. „Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS“. In: *Fuel Processing Technology* 85.4 (2004), S. 267–277.
- [134] X. Meng, Q. Wang, B. Wan u. a. „Transformation of Phosphorus during Low-Temperature Co-Combustion of Sewage Sludge with Biowastes“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9.10 (2021), S. 3668–3676.
- [135] X. Meng, E. Rokni, W. Zhou u. a. „Emissions From Oxy-Combustion of Raw and Torrefied Biomass“. In: *Journal of Energy Resources Technology* 142.12 (2020).
- [136] S. Mesroghli, J. Yperman, E. Jorjani, R. Carleer und M. Noaparast. „Evaluation of microwave treatment on coal structure and sulfur species by reductive pyrolysis-mass spectrometry method“. In: *Fuel Processing Technology* 131 (2015), S. 193–202.
- [137] J. V. Michael, J. W. Sutherland und R. B. Klemm. „Rate constant for the reaction, atomic hydrogen + ammonia, over the temperature range, 750-1777 K“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90.3 (1986), S. 497–500.
- [138] H. Mikulčić, I. Ridjan Skov, D. F. Dominković u. a. „Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO₂“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 114 (2019), S. 109338.

-
- [139] J. A. Miller und P. Glarborg. „Modelling the Formation of N₂O and NO₂ in the Thermal De-NO_x Process“. In: *Gas Phase Chemical Reaction Systems*. Hrsg. von J. Wolfrum, H.-R. Volpp, R. Rannacher und J. Warnatz. Springer Series in Chemical Physics. Berlin und Heidelberg: Springer, 1996, S. 318–333.
- [140] J. A. Miller und C. T. Bowman. „Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 15.4 (1989), S. 287–338.
- [141] J. A. Miller und C. T. Bowman. „Kinetic modeling of the reduction of nitric oxide in combustion products by isocyanic acid“. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 23.4 (1991), S. 289–313.
- [142] J. A. Miller und C. F. Melius. „A theoretical analysis of the reaction between hydroxyl and hydrogen cyanide at high temperature“. In: *Symposium (International) on Combustion* 21.1 (1988), S. 919–927.
- [143] J. A. Miller und C. F. Melius. „The reactions of imidogen with nitric oxide and molecular oxygen“. In: *Symposium (International) on Combustion* 24.1 (1992), S. 719–726.
- [144] K. Miura, K. Mae, M. Shimada und H. Minami. „Analysis of Formation Rates of Sulfur-Containing Gases during the Pyrolysis of Various Coals“. In: *Energy & Fuels* 15.3 (2001), S. 629–636.
- [145] A. Molino, S. Chianese und D. Musmarra. „Biomass gasification technology: The state of the art overview“. In: *Journal of Energy Chemistry* 25.1 (2016), S. 10–25.
- [146] W. D. Monnery, W. Y. Svrcek und L. A. Behie. „Modelling the modified claus process reaction furnace and the implications on plant design and recovery“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 71.5 (1993), S. 711–724.
- [147] L. V. Moskaleva und M. C. Lin. „The spin-conserved reaction CH+N₂→H+NCN: A major pathway to prompt no studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28.2 (2000), S. 2393–2401.
- [148] G. P. Moss, P. A. S. Smith und D. Tavernier. „Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 67.8-9 (1995), S. 1307–1375.
- [149] S. M. Mousavi, E. Thorin, F. M. Schmidt u. a. „Numerical Study and Experimental Verification of Biomass Conversion and Potassium Release in a 140 kW Entrained Flow Gasifier“. In: *Energy & Fuels* 37.2 (2023), S. 1116–1130.

-
- [150] M. Müller, K.-J. Wolf, A. Smeda und K. Hilpert. „Release of K, Cl, and S Species during Co-combustion of Coal and Straw“. In: *Energy & Fuels* 20.4 (2006), S. 1444–1449.
- [151] H. Nan, Z. Xiao, L. Zhao u. a. „Nitrogen Transformation during Pyrolysis of Various N-Containing Biowastes with Participation of Mineral Calcium“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8.32 (2020), S. 12197–12207.
- [152] C. Ndibe, R. Spörl, J. Maier und G. Scheffknecht. „Experimental study of NO and NO₂ formation in a PF oxy-fuel firing system“. In: *Fuel* 107 (2013), S. 749–756.
- [153] H. Nielsen, L. Baxter, G. Sclippab u. a. „Deposition of potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: a pilot-scale study“. In: *Fuel* 79.2 (2000), S. 131–139.
- [154] K. Okazaki und T. Ando. „NO_x reduction mechanism in coal combustion with recycled CO₂“. In: *Energy* 22.2-3 (1997), S. 207–215.
- [155] C. Ontyd, S. Pielsticker, C. Yildiz u. a. „Experimental determination of walnut shell pyrolysis kinetics in N₂ and CO₂ via thermogravimetric analysis, fluidized bed and drop tube reactors“. In: *Fuel* 287 (2021), S. 119313.
- [156] B. Peng, X. Li, J. Luo und X. Yu. „Fate of Chlorine in Rice Straw under Different Pyrolysis Temperatures“. In: *Energy & Fuels* 33.9 (2019), S. 9272–9279.
- [157] S. Pielsticker, B. Gövert, T. Kreitzberg u. a. „Simultaneous investigation into the yields of 22 pyrolysis gases from coal and biomass in a small-scale fluidized bed reactor“. In: *Fuel* 190 (2017), S. 420–434.
- [158] Y. Qi, W. Li, H. Chen und B. Li. „Sulfur release from coal in fluidized-bed reactor through pyrolysis and partial oxidation with low concentration of oxygen“. In: *Fuel* 83.16 (2004), S. 2189–2194.
- [159] S. A. Rackley. *Carbon capture and storage*. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2017.
- [160] M. U. Rahim, X. Gao, M. Garcia-Perez, Y. Li und H. Wu. „Release of Chlorine during Mallee Bark Pyrolysis“. In: *Energy & Fuels* 27.1 (2013), S. 310–317.
- [161] M. U. Rahim, X. Gao und H. Wu. „Release of chlorine from the slow pyrolysis of NaCl-loaded cellulose at low temperatures“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35.3 (2015), S. 2891–2896.
- [162] Q. Ren und C. Zhao. „NO_x and N₂O precursors from biomass pyrolysis: nitrogen transformation from amino acid“. In: *Environmental science & technology* 46.7 (2012), S. 4236–4240.

-
- [163] Q. Ren und C. Zhao. „Evolution of fuel-N in gas phase during biomass pyrolysis“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (2015), S. 408–418.
- [164] Q. Ren, C. Zhao, X. Wu u. a. „Formation of NO_x precursors during wheat straw pyrolysis and gasification with O₂ and CO₂“. In: *Fuel* 89.5 (2010), S. 1064–1069.
- [165] X. Ren, R. Sun, H.-H. Chi u. a. „Hydrogen chloride emissions from combustion of raw and torrefied biomass“. In: *Fuel* 200 (2017), S. 37–46.
- [166] X. Ren, R. Sun, X. Meng u. a. „Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass“. In: *Fuel* 188 (2017), S. 310–323.
- [167] A. L. Robinson, H. Junker und L. L. Baxter. „Pilot-Scale Investigation of the Influence of Coal–Biomass Cofiring on Ash Deposition“. In: *Energy & Fuels* 16.2 (2002), S. 343–355.
- [168] E. Rokni, X. Ren, A. Panahi und Y. A. Levendis. „Emissions of SO₂, NO_x, CO₂, and HCl from Co-firing of coals with raw and torrefied biomass fuels“. In: *Fuel* 211 (2018), S. 363–374.
- [169] Y. Sailaukhanuly, Z. Sárossy, L. Carlsen und H. Egsgaard. „Mechanistic aspects of the nucleophilic substitution of pectin. On the formation of chloromethane“. In: *Chemosphere* 111 (2014), S. 575–579.
- [170] S. B. Saleh, J. P. Flensburg, T. K. Shoulaifar u. a. „Release of Chlorine and Sulfur during Biomass Torrefaction and Pyrolysis“. In: *Energy & Fuels* 28.6 (2014), S. 3738–3746.
- [171] S. Salimian, R. K. Hanson und C. H. Kruger. „High temperature study of the reactions of O and OH with NH₃“. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 16.6 (1984), S. 725–739.
- [172] D. Sangaré, V. Belandria, S. Bostyn, M. Moscosa-Santillan und I. Gökalp. „Pyro-gasification of lignocellulosic biomass: online quantification of gas evolution with temperature, effects of heating rate, and stoichiometric ratio“. In: *Biomass Conversion and Biorefinery* (2022).
- [173] A. Sayari, A. Heydari-Gorji und Y. Yang. „CO₂-induced degradation of amine-containing adsorbents: reaction products and pathways“. In: *Journal of the American Chemical Society* 134.33 (2012), S. 13834–13842.
- [174] S. Scaccia, A. Calabrò und R. Mecozzi. „Investigation of the evolved gases from Sulcis coal during pyrolysis under N₂ and H₂ atmospheres“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98 (2012), S. 45–50.
- [175] D. Schmidt, C. Yildiz, J. Ströhle und B. Epple. „Release of nitrogen, sulfur and chlorine species from coal in carbon dioxide atmosphere“. In: *Fuel* 284 (2021), S. 119279.
- [176] G. SCURFIELD und P. W. NICHOLLS. „Amino-Acid Composition of Wood Proteins“. In: *Journal of Experimental Botany* 21.4 (1970), S. 857–868.

-
- [177] P. Selsbo, P. Almén und I. Ericsson. „Quantitative Analysis of Sulfur in Coal by Pyrolysis–Gas Chromatography and Multivariate Data Analysis“. In: *Energy & Fuels* 10.3 (1996), S. 751–756.
- [178] D. Shao, E. J. Hutchinson, H. Cao, W.-P. Pan und C.-L. Chou. „Behavior of Chlorine during Coal Pyrolysis“. In: *Energy & Fuels* 8.2 (1994), S. 399–401.
- [179] D. Shao, E. J. Hutchinson, J. Heidbrink, W.-P. Pan und C.-L. Chou. „Behavior of sulfur during coal pyrolysis“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 30.1 (1994), S. 91–100.
- [180] B. Solano Rodriguez, P. Drummond und P. Ekins. „Decarbonizing the EU energy system by 2050: an important role for BECCS“. In: *Climate Policy* 17.sup1 (2017), S93–S110.
- [181] Y. Soneda, M. Makino, H. Yasuda u. a. „The effect of acid treatment of coal on H₂S evolution during pyrolysis in hydrogen“. In: *Fuel* 77.9-10 (1998), S. 907–911.
- [182] H. Spliethoff. *Power generation from solid fuels*. Power systems. Berlin und Heidelberg: Springer, 2010.
- [183] R. Stanger, T. Wall, R. Spörl u. a. „Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40 (2015), S. 55–125.
- [184] *State of the Global Climate 2022*.
- [185] B.-M. Steenari und O. Lindqvist. „High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite“. In: *Biomass and Bioenergy* 14.1 (1998), S. 67–76.
- [186] M. Stefanova, S. Marinov, J. Yperman und R. Carleer. „Reductive pyrolysis of Miocene-aged lignite lithotypes using MS and GC/MS detection systems for analysis of organic sulphur groups“. In: *Fuel* 84.1 (2005), S. 71–79.
- [187] G. Stubenberger, R. Scharler, S. Zahirović und I. Obernberger. „Experimental investigation of nitrogen species release from different solid biomass fuels as a basis for release models“. In: *Fuel* 87.6 (2008), S. 793–806.
- [188] K. Sugawara, Y. Tozuka, T. Sugawara und Y. Nishiyama. „Effect of heating rate and temperature on pyrolysis desulfurization of a bituminous coal“. In: *Fuel Processing Technology* 37.1 (1994), S. 73–85.
- [189] S. Sun, H. Cao, H. Chen u. a. „Experimental study of influence of temperature on fuel-N conversion and recycle NO reduction in oxyfuel combustion“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33.2 (2011), S. 1731–1738.

-
- [190] J. W. Sutherland, P. M. Patterson und R. B. Klemm. „Flash photolysis-shock tube kinetic investigation of the reaction of oxygen(3P) atoms with ammonia“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94.6 (1990), S. 2471–2475.
- [191] M. TAKEDA, A. UEDA, H. HASHIMOTO u. a. „Fate of the chlorine and fluorine in a sub-bituminous coal during pyrolysis and gasification“. In: *Fuel* 85.2 (2006), S. 235–242.
- [192] J. Tanner, S. Bhattacharya, M. Bläsing und M. Müller. „High-temperature pyrolysis and CO₂ gasification of Victorian brown coal and Rhenish lignite in an entrained flow reactor“. In: *AIChE Journal* 62.6 (2016), S. 2101–2111.
- [193] J. Tanner, M. Bläsing, M. Müller und S. Bhattacharya. „The temperature-dependent release of volatile inorganic species from Victorian brown coals and German lignites under CO₂ and H₂O gasification conditions“. In: *Fuel* 158 (2015), S. 72–80.
- [194] P. A. Tchoffor, K. O. Davidsson und H. Thunman. „Transformation and Release of Potassium, Chlorine, and Sulfur from Wheat Straw under Conditions Relevant to Dual Fluidized Bed Gasification“. In: *Energy & Fuels* 27.12 (2013), S. 7510–7520.
- [195] N. Tsubouchi, S. Ohtsuka, Y. Nakazato und Y. Ohtsuka. „Formation of Hydrogen Chloride during Temperature-Programmed Pyrolysis of Coals with Different Ranks“. In: *Energy & Fuels* 19.2 (2005), S. 554–560.
- [196] N. Tsubouchi, T. Saito, N. Ohtaka, Y. Nakazato und Y. Ohtsuka. „Chlorine Release during Fixed-Bed Gasification of Coal Chars with Carbon Dioxide“. In: *Energy & Fuels* 27.9 (2013), S. 5076–5082.
- [197] N. Tsubouchi, T. Saito, N. Ohtaka und Y. Ohtsuka. „Evolution of Hydrogen Chloride and Change in the Chlorine Functionality during Pyrolysis of Argonne Premium Coal Samples“. In: *Energy & Fuels* 27.1 (2013), S. 87–96.
- [198] *United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris Agreement, United Nations*. 2015.
- [199] S. C. van Lith, V. Alonso-Ramírez, P. A. Jensen, F. J. Frandsen und P. Glarborg. „Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 1: Development and Evaluation of Quantification Methods“. In: *Energy & Fuels* 20.3 (2006), S. 964–978.
- [200] S. C. van Lith, F. J. Frandsen, M. Montgomery, T. Vilhelmsen und S. A. Jensen. „Lab-scale Investigation of Deposit-induced Chlorine Corrosion of Superheater Materials under Simulated Biomass-firing Conditions. Part 1: Exposure at 560 °C“. In: *Energy & Fuels* 23.7 (2009), S. 3457–3468.

-
- [201] S. C. van Lith, P. A. Jensen, F. J. Frandsen und P. Glarborg. „Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition“. In: *Energy & Fuels* 22.3 (2008), S. 1598–1609.
- [202] C. S. Wang, G. F. Berry, K. C. Chang und A. M. Wolsky. „Combustion of pulverized coal using waste carbon dioxide and oxygen“. In: *Combustion and Flame* 72.3 (1988), S. 301–310.
- [203] C. Wang, Y. Du und D. Che. „Investigation on the NO Reduction with Coal Char and High Concentration CO during Oxy-fuel Combustion“. In: *Energy & Fuels* 26.12 (2012), S. 7367–7377.
- [204] C. Wang, Y. Du und D. Che. „Study on N₂O reduction with synthetic coal char and high concentration CO during oxy-fuel combustion“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35.2 (2015), S. 2323–2330.
- [205] C. Wang, P. Wang, Y. Du und D. Che. „Experimental study on effects of combustion atmosphere and coal char on NO₂ reduction under oxy-fuel condition“. In: *Journal of the Energy Institute* 92.4 (2019), S. 1023–1033.
- [206] M. Wang, Y. Hu, J. Wang, L. Chang und H. Wang. „Transformation of sulfur during pyrolysis of inertinite-rich coals and correlation with their characteristics“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 (2013), S. 585–592.
- [207] M. Wang, T. Jia, J. Wang u. a. „Changes of sulfur forms in coal after tetrachloroethylene extraction and their transformations during pyrolysis“. In: *Fuel* 186 (2016), S. 726–733.
- [208] X. Wang, Q. Ren, W. Li, S. Li und Q. Lu. „Thermogravimetry–Mass Spectrometry Analysis of Nitrogen Transformation during Oxy-fuel Combustion of Coal and Biomass Mixtures“. In: *Energy & Fuels* 29.4 (2015), S. 2462–2470.
- [209] X. Wang, H. Guo, F. Liu, R. Hu und M. Wang. „Effects of CO₂ on sulfur removal and its release behavior during coal pyrolysis“. In: *Fuel* 165 (2016), S. 484–489.
- [210] Y. Wang, H. Wu, Z. Sárossy, C. Dong und P. Glarborg. „Release and transformation of chlorine and potassium during pyrolysis of KCl doped biomass“. In: *Fuel* 197 (2017), S. 422–432.
- [211] X. WEI, U. SCHNELL und K. HEIN. „Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation“. In: *Fuel* 84.7-8 (2005), S. 841–848.
- [212] X.-G. Wei, X.-M. Sun, X.-P. Wu u. a. „Cooperative effect of water molecules in the self-catalyzed neutral hydrolysis of isocyanic acid: a comprehensive theoretical study“. In: *Journal of Molecular Modeling* 17.8 (2011), S. 2069–2082.

-
- [213] J. Werkelin. *Ash-forming elements and their chemical forms in woody biomass fuels*. 2008.
- [214] J. Werkelin, B.-J. Skrifvars, M. Zevenhoven, B. Holmbom und M. Hupa. „Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels“. In: *Fuel* 89.2 (2010), S. 481–493.
- [215] J. Wilcox. *Carbon capture*. New York, Dordrecht und HeidelbergSpLondon: Springer, 2012.
- [216] K. J. Wolf, A. Smeda, M. Müller und K. Hilpert. „Investigations on the Influence of Additives for SO₂ Reduction during High Alkaline Biomass Combustion“. In: *Energy & Fuels* 19.3 (2005), S. 820–824.
- [217] M. S. Wooldridge, R. K. Hanson und C. T. Bowman. „A shock tube study of CO + OH → CO₂ + H and HNCO + OH → products via simultaneous laser absorption measurements of OH and CO₂“. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 28.5 (1996), S. 361–372.
- [218] K. Xiao, R. Guan, J. Yang u. a. „Effects of red mud on emission control of NO_x precursors during sludge pyrolysis: A protein model compound study“. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 85 (2019), S. 452–463.
- [219] M. Xing, J. Kong, J. Dong, H. Jiao und F. Li. „Thiophenic Sulfur Compounds Released During Coal Pyrolysis“. In: *Environmental engineering science* 30.6 (2013), S. 273–279.
- [220] L. Xu, J. Yang, Y. Li und Z. Liu. „Dynamic and simultaneous analyses of gaseous sulfur and hydrocarbon compounds released during pyrolysis of coal“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71.2 (2004), S. 591–600.
- [221] N. Yang, H. Guo, F. Liu u. a. „Effects of atmospheres on sulfur release and its transformation behavior during coal thermolysis“. In: *Fuel* 215 (2018), S. 446–453.
- [222] S. Yani und D.-k. Zhang. „Transformation of organic and inorganic sulphur in a lignite during pyrolysis: Influence of inherent and added inorganic matter“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32.2 (2009), S. 2083–2089.
- [223] S. Yani und D. Zhang. „An experimental study into pyrite transformation during pyrolysis of Australian lignite samples“. In: *Fuel* 89.7 (2010), S. 1700–1708.
- [224] S. Yani und D. Zhang. „An experimental study of sulphate transformation during pyrolysis of an Australian lignite“. In: *Fuel Processing Technology* 91.3 (2010), S. 313–321.
- [225] C. Yildiz, M. Richter, J. Ströhle und B. Epple. „Release of Sulfur and Chlorine Gas Species during Combustion and Pyrolysis of Walnut Shells in an Entrained Flow Reactor“. In: *Energies* 16.15 (2023), S. 5684.

-
- [226] C. Yildiz, M. Richter, J. Ströhle und B. Epple. „Pollutant Formation under Nitrogen and Carbon Dioxide Atmosphere of Torrefied Poplar in an Entrained Flow Reactor“. In: *Energy & Fuels* (2024).
- [227] S. Yuan, Z.-j. Zhou, J. Li, X.-l. Chen und F.-c. Wang. „HCN and NH₃ Released from Biomass and Soybean Cake under Rapid Pyrolysis“. In: *Energy & Fuels* 24.11 (2010), S. 6166–6171.
- [228] N. S. Yuzbasi und N. Selçuk. „Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR“. In: *Fuel Processing Technology* 92.5 (2011), S. 1101–1108.
- [229] Y. B. Zeldovich. „The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions“. In: *J. Acta Physicochimica* 21 (1946), S. 577.
- [230] J. Żelkowski. *Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung: Kohle als Brennstoff, Physik und Theorie der Kohleverbrennung, Technik*. 2. Ausg. Bd. 8. VGB-B. Essen: VGB TowerTech, 2004.
- [231] D. Zhang und S. Yani. „Sulphur transformation during pyrolysis of an Australian lignite“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33.2 (2011), S. 1747–1753.
- [232] S. Zhang, X. Jiang, G. Lv u. a. „SO₂, NO_x, HF, HCl and PCDD/Fs emissions during Co-combustion of bituminous coal and pickling sludge in a drop tube furnace“. In: *Fuel* 186 (2016), S. 91–99.
- [233] Y. Zhang, M. Wang, Z. Qin u. a. „Effect of the interactions between volatiles and char on sulfur transformation during brown coal upgrade by pyrolysis“. In: *Fuel* 103 (2013), S. 915–922.
- [234] Z. Zhang, D. Chen, Z. Li, N. Cai und J. Imada. „Development of Sulfur Release and Reaction Model for Computational Fluid Dynamics Modeling in Sub-Bituminous Coal Combustion“. In: *Energy & Fuels* 31.2 (2017), S. 1383–1398.
- [235] H.-L. Zhao, Z.-Q. Bai, J.-C. Yan, J. Bai und W. Li. „Transformations of pyrite in different associations during pyrolysis of coal“. In: *Fuel Processing Technology* 131 (2015), S. 304–310.
- [236] Y. Zhao, H. Hu, L. Jin, X. He und B. Wu. „Pyrolysis behavior of vitrinite and inertinite from Chinese Pingshuo coal by TG-MS and in a fixed bed reactor“. In: *Fuel Processing Technology* 92.4 (2011), S. 780–786.
- [237] Q. Zhou, H. Hu, Q. Liu, S. Zhu und R. Zhao. „Effect of Atmosphere on Evolution of Sulfur-Containing Gases during Coal Pyrolysis“. In: *Energy & Fuels* 19.3 (2005), S. 892–897.

-
- [238] R. Zhu und M. C. Lin. „The NCO + NO Reaction Revisited: Ab Initio MO/VRRKM Calculations for Total Rate Constant and Product Branching Ratios“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104.46 (2000), S. 10807–10811.