

Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten von Energiepflanzen¹

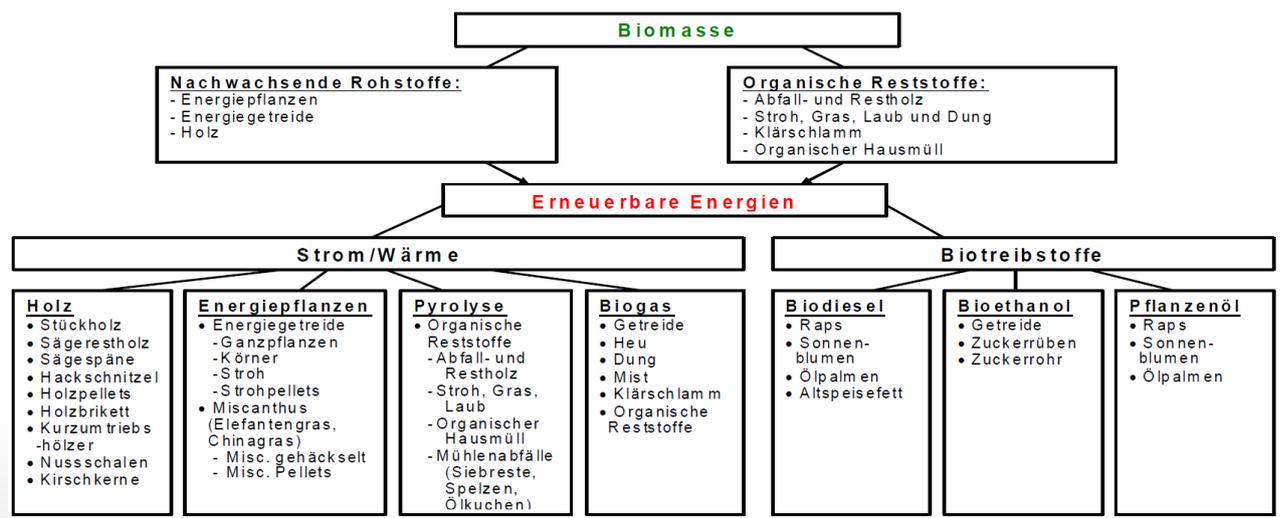
Dr. Ekkehard Füglein, A. Vogel* und F. Kern*

Einleitung

Nachwachsende Rohstoffe stehen in jüngster Zeit vor dem Hintergrund der begrenzten Verfügbarkeit von fossilen Energieträgern verstärkt in der Diskussion. Fragen zu den Ernteerträgen, den benötigten Anbauflächen und zum Energiegehalt stehen dabei im Vordergrund. Im Gegensatz zu fossilen Energieträgern hängt das Verbrennungsverhalten von nachwachsenden Rohstoffen sehr viel stärker von Parametern wie den klimatischen Bedingungen, der Verarbeitung der Pflanzenteile, der Trocknung sowie deren Lagerung und dem damit verbundenen Feuchtigkeitsgehalt ab und ist demzufolge größeren natürlichen Schwankungen unterworfen. Abbildung 1 zeigt eine Zusammenstellung der Rohstoffe und Materialien, die sich unter dem Begriff Biomasse und Energiepflanzen einordnen lassen.

Energiepflanzen

Möchte man Energiepflanzen als Alternative zu fossilen Brennstoffen nutzen, so muss man die Beschaffungskosten mit der energetischen Ausbeute vergleichen. Bezogen auf den Heizwert können beispielsweise 232 kg Gerste 100 Liter Heizöl ersetzen [1]. Legt man die Marktpreise vom September 2013 zugrunde, so ergibt dieser Mengenvergleich eine Ersparnis von 41 Euro bei der Vermeidung von Heizöl. Nimmt man einen Jahresverbrauch von 3.000 Liter für die Heizung eines Einfamilienhauses in Deutschland an, so ergibt sich eine Ersparnis von 1.200,- Euro. Da jedoch Nutzpflanzen wie die verschiedenen Getreidesorten nur dann zur Energiegewinnung eingesetzt werden sollten, wenn es sich um ungenießbare oder Minderqualitäten handelt, die nicht der Ernährung dienen können, werden alternative Energiepflanzen intensiv untersucht.



1 Überblick: Biomasse und nachwachsende Rohstoffe

*Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

¹Jahrestagung der Gesellschaft für Thermische Analyse (GEFTA), Gießen, Oktober 2009

Vor dem Hintergrund weiter steigender Rohölpreise stellen Holzpellets und andere Energiepflanzen bereits heute eine preiswerte Alternative dar. In Tabelle 1 sind Durchschnittswerte der Kosten und Heizwerte für Getreidestroh, Holzpellets und Heizöl vergleichend gegenübergestellt [2].

Tab. 1 Heizwert und Kosten verschiedener Energieträger

	Preis	Heizwerte	Kosten / 1000 MJ
Heizöl	850 €/t	35 MJ/l	23,40 €
Holzpellets	220 €/t	19 MJ/kg	11,57 €
Getreidestroh	110 €/t	16 MJ/kg	6,87 €

Dabei wird sehr deutlich, dass der geringere Heizwert für Getreidestroh durch die deutlich geringeren Beschaffungskosten mehrfach kompensiert wird und damit die entstehenden Kosten für die gleiche Energiemenge deutlich geringer sind als für Heizöl. Es konnte somit gezeigt werden, dass Agrarabfälle wie Stroh aus der Getreideproduktion eine genauere Betrachtung hinsichtlich der Nutzung als Energieträger verdienen. Damit wird aber auch automatisch ein Vergleich mit einer anderen Energiepflanze notwendig, die sich durch ein unproblematisches Wachstum auf fast allen Bodenarten und wegen ihrer, im Vergleich zu anderen Energiepflanzen, großen Biomasseproduktion auszeichnet. Chinaschilfgras (*Miscanthus sinensis*) oder auch das Riesenschilfgras (*Miscanthus giganteus*) besitzt zudem einen vergleichsweise hohen Brennwert bei geringem Aschegehalt und ist deshalb von besonderem Interesse für die Untersuchung des Verbrennungsverhaltens. Während allerdings *Miscanthus* für die energetische Nutzung speziell angebaut werden muss, stellt die Vergleichsprobe Rapsstroh quasi ein Abfallprodukt dar. Vor dem Hintergrund der begrenzten Agrarflächen ist der Vergleich dieser beiden Energiepflanzenvertreter von besonderem Interesse.



2 Miscanthusstroh, Miscanthus-Pellets, Rapsstroh, Rapsstroh-Pellets (v.l.n.r.)

Thermogravimetrie

Die Methode der Thermogravimetrie (TG) eignet sich in besonderer Weise für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen. Sie ermöglicht den schnellen Zugang zu Aussagen über die thermische Stabilität des zumeist festen Brennstoffs. Die Menge an brennbarem Material (Massenverlust) kann ebenso einfach quantifiziert werden, wie der verbleibende Aschegehalt (Restmasse). Die Verbrennungstemperatur und die Abbrandgeschwindigkeit sind wichtige kinetische Informationen, die das Verbrennungsverhalten charakterisieren und die sich mit Hilfe der NETZSCH *Thermokinetics* ermitteln lassen.

Im Gegensatz zu anderen Reaktionen wie Zersetzungen oder der Freisetzung von Feuchtigkeit oder Lösemitteln ist die Verbrennung eine Fest-Gas-Reaktion. Deshalb sind hierbei Parameter wie die Probenoberfläche, die Sauerstoffkonzentration im Spülgas und die Tiegelgeometrie von ausschlaggebender Bedeutung. Diese wichtigen Parameter wurden in der NETZSCH STA 409 C für die Verbrennung von Energiepflanzen optimiert.

Verbrennungsverhalten

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verbrennungsverhalten von Pflanzenstroh (*Miscanthus* und Raps) und den daraus hergestellten Pellets untersucht. Die untersuchten Substanzen sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt.

Miscanthusstroh



Rapsstroh



Miscanthus-Pellets



Rapsstroh-Pellet



Miscanthus-Pellets



Rapsstroh-Pellet



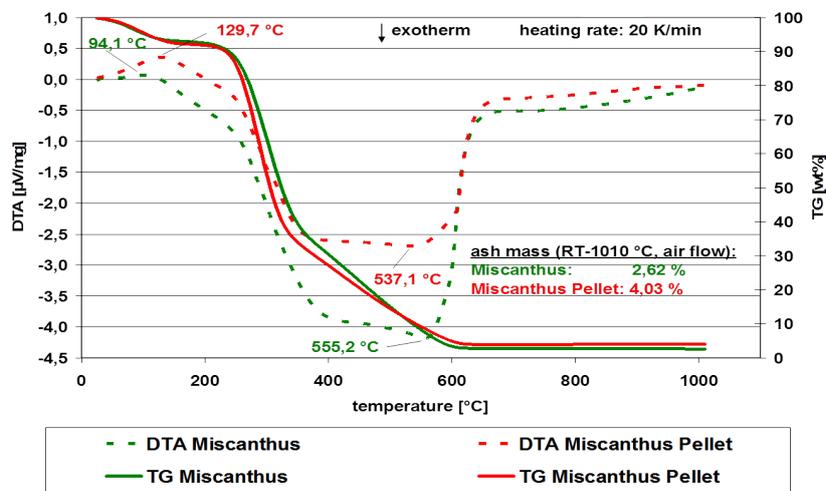
3 Lichtmikroskopische Aufnahmen der zu untersuchenden Proben

APPLICATIONNOTE Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten von Energiepflanzen

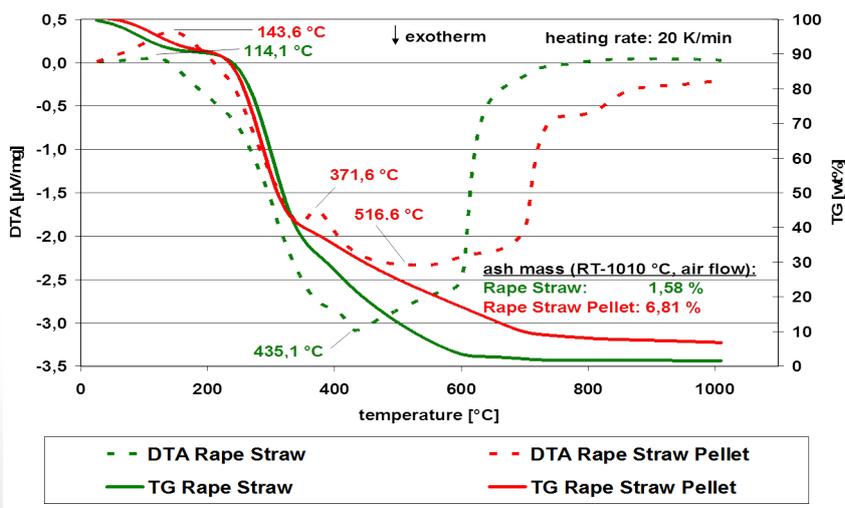
Das Verbrennungsverhalten der Materialien wurde mit der NETZSCH STA 409 C untersucht. Dabei wurde eine DTA-TG-Probenhalterung mit offenen Aluminiumoxidiegeln verwendet. Als Spülgas kam synthetische Luft mit einer Durchflussrate von 80 ml/min zum Einsatz. Bei einer Heizrate von 20 K/min sind die Verbrennungsreaktionen bei 600 °C abgeschlossen (Abbildungen 4 und 5).

unpelletierten Proben bei einem ähnlichen Verlauf des Massenverlusts eine höhere Wärmetönung (größeres DTA-Signal) aufweisen. Eine geringere Dichte verbunden mit einer größeren Gesamtporosität und einem größeren mittleren Porenradius begünstigt offensichtlich den Reaktionsverlauf. Damit können den Rapsstrohproben ähnlich gute Verbrennungseigenschaften zugeschrieben werden wie den Miscanthusproben. Die verbleibende Restmasse (Aschegehalt) quantifiziert die inerten mineralischen Bestandteile der Energiepflanzen.

Die DTA Methode liefert Informationen zur Wärmeentwicklung und zur Wärmeentwicklungsrate der exothermen Verbrennungsreaktion. Es ist zu erkennen, dass die jeweils



4 Vergleich der TG/DTA-Ergebnisse von Miscanthusstroh und Miscanthus-Pellets



5 Vergleich der TG/DTA-Ergebnisse von Rapsstroh und Rapsstroh-Pellets

Bestimmung von Porosität und Dichte

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie (Porotec Pascal 140/440) wurden die Porosität und die Dichte der Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Abbildungen 6 und 7 verdeutlichen die signifikanten Unterschiede der beiden Materialien und ihrer Verarbeitungsprodukte (Pellets) in Bezug auf die Porosität und ihre

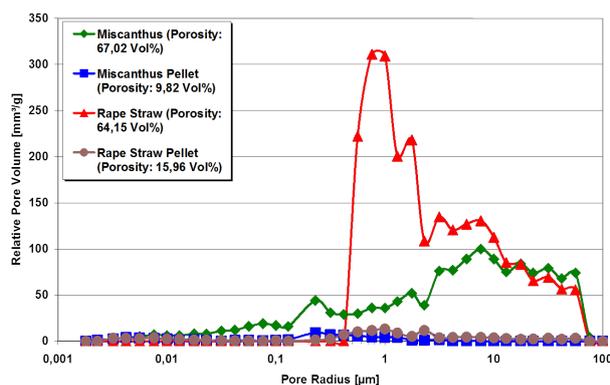
relative bzw. spezifische Dichte. Die Probe Rapsstroh zeichnet sich durch die geringere Dichte und das deutlich größere Porenvolumen im Vergleich zur Probe Miscanthus aus (Tabelle 2). Dies begünstigt offensichtlich auch das Abbrandverhalten, denn die Probe Rapsstroh weist eine signifikant höhere Abbrandgeschwindigkeit bei wesentlich geringerer Temperatur auf als die Probe Rapsstroh-Pellet (Abbildung 5).

Tab. 2 Vergleich der analytischen Daten der vier Biomasse-Proben

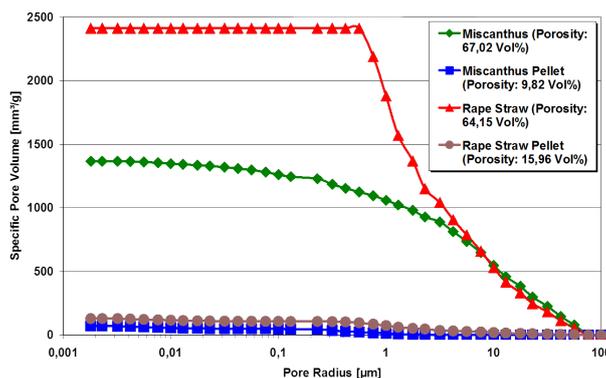
Eigenschaften	Substanzen	Miscanthus	Miscanthus-Pellet	Rapsstroh	Rapsstroh-Pellets
Gesamtporosität [vol%]		67,01	9,82	64,15	15,96
Kommuliertes Porenvolumen [m ² /g]		1366,0	70,0	2412,9	128,4
Spezifische Probenoberfläche [mm ² /g]		16,87	6,64	3,64	7,75
Mittlerer Porenradius [µm]		6,545	0,393	1,019	0,817
Dichte ¹ [kg/dm ³]		0,49	1,40	0,27	1,24
Scheinbare Dichte ² [kg/dm ³]		1,49	1,56	0,74	1,48

¹Dichte: Dichte des festen Netzwerks (exklusive Poren und interpartikulärer Hohlräume)

²Scheinbare Dichte: Dichte des Materials inklusive geschlossener und nicht zugänglicher Poren



6 Relatives Porenvolumen



7 Spezifisches Porenvolumen

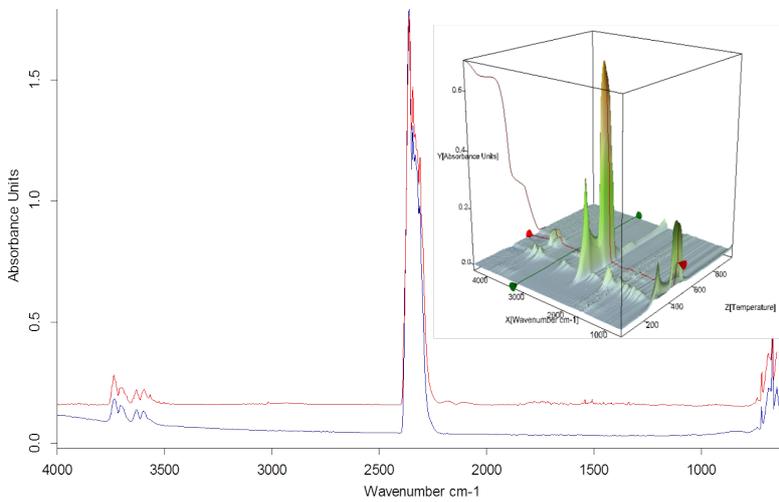
Gasdetektion und kinetische Analyse

Durch die Optimierung der Versuchsbedingungen der thermogravimetrischen Analyse konnten ergänzende Messergebnisse mit Hilfe der TG-FT-IR Methode erhalten werden (Abbildung 8). Der Massenverlust während der maximalen Zersetzungsrates bei ca. 515 °C (siehe auch Abbildung 5) besteht hauptsächlich aus Freisetzung von CO₂.

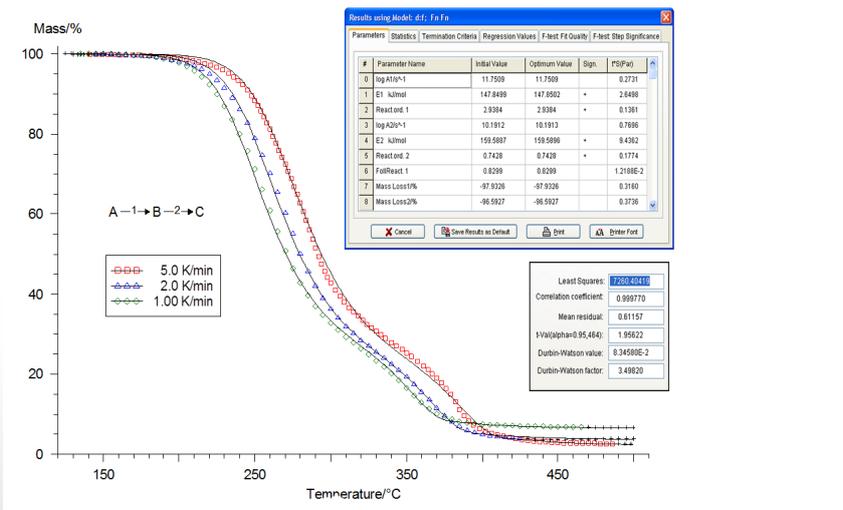
Randbedingungen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können, werden weitestgehend vermieden,

wenn man flache Tiegel und eine ausreichend hohe Gasflussrate (hier 160 ml/min Sauerstoff) verwendet. Somit ist eine entscheidende Voraussetzung erfüllt, um die erhaltenen Daten einer weiterführenden kinetischen Analyse zu unterziehen. Eine thermokineticische Analyse der Miscanthus-Pellet-Probe wurde mit Hilfe der NETZSCH *Thermokinetics* bei Heizraten zwischen 1 und 5 K/min durchgeführt.

In Abbildung 9 sind Ergebnisse für einen formal zweistufigen Reaktionsverlauf (Folgereaktion) n^{ter} Ordnung gezeigt.



8 TG-FT-IR-Ergebnisse der Proben Rapsstroh Pellet (3-D-Plot) und extrahiertes CO₂-Spektrum bei 515 °C (rot) im Vergleich zu dem CO₂-Spektrum aus der EPA-Datenbank.



9 Kinetische Auswertung der TG-Ergebnisse der Probe Miscanthus-Pellet (d:f; FnFn)

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen, dass die Messbedingungen von entscheidender Bedeutung sind. Um verschiedene Energiepflanzenproben hinsichtlich ihres Verbrennungsverhaltens klassifizieren zu können, sind auch die Packungsdichte der Pflanzenteile sowie die Sauerstoffkonzentration des Spülgasstroms von entscheidender Bedeutung.

Für die vergleichende Untersuchung des Verbrennungsverhaltens verschiedener Energiepflanzen hat sich gezeigt, dass Messparameter wie die Tiegelgeometrie, die Probenmenge, die Sauerstoffkonzentration im Spülgas, die Spülgasmenge sowie die Größe der Pflanzenteile beziehungsweise die Packungsdichte der Proben von entscheidender Bedeutung sind. Um diese äußeren Einflüsse zu minimieren, wurden alle Messparameter der STA 409 C so abgestimmt, dass in die Ergebnisse keine messbaren Einflüsse dieser

Randbedingungen eingehen. Nur so ist eine vergleichende thermogravimetrische Analyse und auch eine kinetische Auswertung der Messdaten möglich.

Zwar zeigt sich Miscanthus vorteilhaft im Hinblick auf den Anbau und die Biomasseproduktion, doch muss Miscanthus für die energetische Nutzung speziell angebaut werden, was wiederum zusätzliche Agrarflächen erforderlich macht. Die Rapsstrohproben, die hier stellvertretend für Biomasse standen, die bei der Erzeugung von Getreide als Nebenprodukt ohnehin anfällt, werden durch ein ähnlich gutes Verbrennungsverhalten für die energetische Nutzung besonders interessant.

Literatur

[1] <http://www.agriserve.de/Heizoel-Getreide.html>

[2] <http://www.agriserve.de/Pflanzenheizungen-Allgemeines.html>