



DBFZ Report Nr. 6

Katalytisch unterstützte Minderung von Emissionen aus Biomasse-Kleinf Feuerungsanlagen

**Ingo Hartmann, Volker Lenz, Marian Schenker, Christian Thiel
Markus Kraus, Mirjam Matthes, Ulf Roland (UFZ)
René Bindig, Wolf-Dietrich Einicke (Universität Leipzig)**

In Kooperation mit:

Gefördert vom:

Das Projekt wurde im Rahmen des BMU-Förderprogramms „Optimierung der energetischen Biomassennutzung“ gefördert (Förderkennzeichen: 03KB013A-C).

Zuwendungsgeber: **Projektträger Jülich**
Forschungszentrum Jülich GmbH
Zimmerstraße 26-27
10969 Berlin

Ansprechpartner:



Deutsches BiomasseForschungszentrum gemeinnützige GmbH
Department Thermo-chemische Konversion
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Dr. Ingo Hartmann
Tel.: +49-341-2434-541
E-Mail: ingo.hartmann@dbfz.de



Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung
Department für Technische Umweltchemie
Permoserstr. 15
04318 Leipzig

Dr. Ulf Roland
Tel.: +49-341-235-1762
E-Mail: ulf.roland@ufz.de

UNIVERSITÄT LEIPZIG

Universität Leipzig
Institut für Technische Chemie
an der Fakultät für Chemie und Mineralogie
Linnéstr. 3-4
04103 Leipzig

Prof. Dr. Wolf-Dietrich Einicke
Tel.: +49-341-97-36303
E-Mail: wolf-dietrich.einicke@uni-leipzig.de

Erstelldatum: 29.06.2011

Inhalt

Inhalt	II
Verzeichnis der Formelzeichen	III
1 Hintergrund und Ziel.....	1
2 Wissenschaftlich technische Ergebnisse.....	3
2.1 Arbeitspaket 1: Weiterführende Recherchen.....	3
2.1.1 Literaturrecherche	3
2.1.2 Patentrecherche	9
2.2 Arbeitspaket 2: Messtechnische Grundlagenermittlung.....	13
2.2.1 Material und Methoden	13
2.2.2 Ergebnisse	22
2.3 Arbeitspaket 3: Machbarkeitsstudie	48
2.4 Arbeitspaket 4: Verifizierung der Lösungsansätze durch experimentelle Untersuchungen.....	55
2.4.1 Teilarbeitspaket 4.1: Aktivitätsuntersuchungen und experimentelle Charakterisierung der Katalysatoren	55
2.4.2 Teilarbeitspaket 4.2: Untersuchung der Erwärmungsmöglichkeiten	78
2.4.3 Teilarbeitspaket 4.3: Untersuchung der Kombination aus Katalysator und Abscheider.....	116
2.5 Arbeitspaket 5: Integration und Adaption der Systemkomponenten.....	128
2.6 Arbeitspaket 6: Vorbereitung Phase II und Dokumentation Phase I.....	145
2.6.1 Teilarbeitspaket 6.1: Vorbereitung Phase II.....	145
2.6.2 Teilarbeitspaket 6.2: Dokumentation Phase I.....	149
2.6.3 Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes	149
3 Zusammenfassung.....	150
Anhang 1 Erfolgskontrollbericht	152
Abbildungsverzeichnis	155
Tabellenverzeichnis.....	163
Literaturverzeichnis.....	165
Thesepapier:	
Katalytisch unterstützte Minderung von Emissionen aus Biomasse-Kleinfeuerungsanlagen.....	170

Verzeichnis der Formelzeichen

Formelzeichen	Erklärung	Einheit
A_{St}	Peakfläche der Standardsubstanz im Extrakt der Probe	m^2
A_x	Peakfläche der extrahierten Substanz	m^2
c_{PAK}	Massenkonzentration PAK im Feinstaub	Ma.-%
c_{St}	Konzentration Standardverbindung in Stammlösung	Ma.-%
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
ϵ_r	relative Permittivität / Dielektrizitätskonstante	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$
H_o	Heizwert (oberer)	J kg^{-1}
H_u	Heizwert (unterer)	J kg^{-1}
k_{eff}^m	massenbezogene effektive Geschwindigkeitskonstante	$\text{h}^{-1} \text{mg}^{-1}$
m	Masse	kg
m_F	Masse des analysierten Feinstaubs	kg
m_{kat}	Masse Katalysator	kg
m_{SL}	Zugegebene Masse Stammlösung	kg
p	Druck	Pa
p_{dyn}	dynamischer Druck	Pa
p_{ein}	Druck am Reaktoreingang	Pa
P_{vor}	Vorlaufleistung	W
P_{eff}	effektive Leistung	W
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{aus}	Temperatur am Reaktorausgang	$^{\circ}\text{C}$
T_{ein}	Temperatur am Reaktoreingang	$^{\circ}\text{C}$
T_{FOS}	Temperatur am faseroptischen Sensor	$^{\circ}\text{C}$
T_r	Temperatur in dem Reaktor	$^{\circ}\text{C}$

Formelzeichen	Erklärung	Einheit
t	Zeit	s / min / h
U	Spannung	V
V_R	Reaktorvolumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ h ⁻¹
\dot{V}_{ein}	Volumenstrom in den Reaktor	m ³ h ⁻¹
x_{O_2}	Sauerstoffkonzentration	Vol-%
ρ	Dichte	kg*m ⁻³
λ	Verbrennungsluftverhältnis	-
φ	relative Feuchte	%

1 Hintergrund und Ziel

Die Verbrennung von Biomasse ist CO₂-neutral. Der Ersatz von fossilen Energieträgern durch Holz ist somit für den Klimaschutz von großem Interesse. Naturbelassene feste Biomassebrennstoffe wie Scheitholz, Holzpellets und Holzhackschnitzel sind im Bereich der Wärmebereitstellung im Haushalts- und Kleingewerbebereich die mit Abstand wichtigsten regenerativen Energieträger. Sogar auf die Bereitstellung erneuerbarer Energie insgesamt bezogen leistet die Biomassenutzung in häuslichen Feuerungen den größten Anteil unter den erneuerbaren Energieträgern – 2009 etwa ein Viertel laut BMU. Außer Holz sollen zukünftig auch alternative Brennstoffe wie Reststoffe aus der Nahrungsmittelproduktion (z.B. Stroh) oder der Landschaftspflege (z.B. Heu) vor allem in landwirtschaftlichen Betrieben und kommunalen Einrichtungen bei Einsatz neuer Feuerungstechnologien einen ökologischen und wirtschaftlichen Beitrag zum aktiven Klimaschutz leisten. Aufgrund der derzeit vorhandenen Hemmnisse durch einen höheren Ausstoß an umweltschädlichen und toxischen Schadstoffen ist es jedoch notwendig, neue und verbesserte Technologien für eine breite energetische Verwertung von Biomasse in enger Kooperation zwischen Wirtschaft und Wissenschaft zu entwickeln, um neueste Forschungserkenntnisse mit starkem Praxisbezug umzusetzen und nutzen zu können.

Bisher waren lediglich Grenzwerte hinsichtlich der Schadstoffe Gesamtstaub und Kohlenstoffmonoxid emissionsrechtlich relevant für Anlagen mit einer Leistung größer 15 kW. Die am 22.03.2010 in Kraft getretene novellierte Fassung der 1. BImSchV schreibt unter Berücksichtigung von Übergangsfristen verschärfte Grenzwerte für Anlagen mit Leistungen ab 4 kW bei den Typenprüfungen vor. Somit müssen auch alle neu errichteten Einzelraumfeuerstätten (ERF) die angepassten und je nach Feuerungsart differenzierten Grenzwerte (z.B. geschlossene Kamineinsätze: 1,25 g/m³ CO und 0,04 g/m³ Staub) einhalten. Weiterhin werden Mindestwirkungsgrade vorgeschrieben, die am Beispiel der geschlossenen Kamineinsätze Werte größer 75 % erreichen müssen.

Es besteht zudem durch die Novellierung die Möglichkeit, auch alternative Biomassebrennstoffe (Nr. 8 und 13, § 3 Absatz 1) in automatischen Kesselanlagen einzusetzen. Die Hersteller solcher Anlagen haben jedoch nach § 4 Absatz 7 den Nachweis zu erbringen, dass bei der notwendigen Typenprüfung ab sofort die Grenzwerte für Dioxine und Furane (PCDD/F) von 0,1 ng/m³ sowie für Stickoxide von 0,6 g/m³ eingehalten werden. Zudem werden die Grenzwerte bei der Typenprüfung für Kohlenstoffmonoxid ab 2015 auf 0,25 g/m³ gesenkt. Bei den wiederkehrenden Überwachungen durch den Schornsteinfeger müssen diese Anlagen, welche nach dem 31.12.2014 errichtet werden, CO- und Staubmassekonzentrationen von 0,4 bzw. 0,02 g/m³ einhalten.

In Deutschland beträgt die Zahl der Biomassekleinfeuerungen derzeit ca. 15 Millionen (14 Mio. ERF, 1 Mio. Kessel). Der Anteil der Biomasse an der Wärmebereitstellung soll deutlich ansteigen. Ohne die gezielte Entwicklung neuer Verfahrens- und Anlagentechnik im Kleinf Feuerungsbereich ist der nachhaltige Ausbau der klimaschonenden regenerativen Wärmebereitstellung durch feste Biomasse nicht realisierbar. Es sind deshalb weitere Kooperationsforschungen sowohl grundlagen- als auch anwendungsorientiert notwendig, um die Emissionsreduzierung zur Einhaltung der Grenzwerte zu gewährleisten. Zudem ist die Minderung von hochtoxischen Schadstoffen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und flüchtige organische Verbindungen (VOC) sowie polychlorierte Dioxinen und Furanen (PCDD/F) in Verbindung mit submikronen Staubpartikeln und Ruß bei der thermischen Biomasseverwertung ein wesentliches Aufgabenfeld.

Ziel des Vorhabens war es deshalb, die aus wissenschaftlicher Sicht geeigneten katalytischen Abgasreinigungsprinzipien der Kraftwerkstechnik und Verbrennungskraftmaschinen an die Rauchgasbedingungen und die Anlagengröße von Biomasse-Kleinf Feuerungsanlagen anzupassen. Hinsichtlich der im Vergleich zu stationären Volllastzuständen emissionsreichen Anfahr- und Ausbrandphasen bei relativ niedrigen Abgastemperaturen wurden die Möglichkeiten der direkten Beheizung des Katalysatorsystems als aussichtsreiche Verfahrensoptimierungen getestet.

Eine Übersicht der im Rahmen des vorliegenden Projektes durchgeführten Untersuchungen stellt die nachfolgende Abbildung 1 dar.

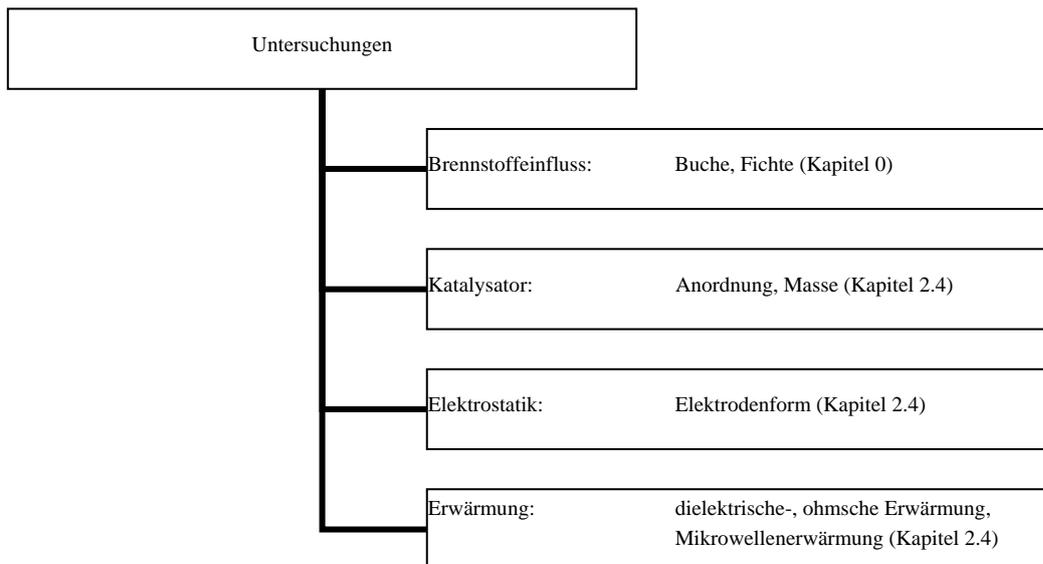


Abbildung 1: Übersicht der im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen

2 Wissenschaftlich technische Ergebnisse

2.1 Arbeitspaket 1: Weiterführende Recherchen

2.1.1 Literaturrecherche

Emissionen aus Biomassekleinfeuerungsanlagen

Bei der Verbrennung von Holzbrennstoffen entstehen neben den klassischen Luftschadstoffen wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Stickoxide und Feinstaubfrachten vor allem eine Vielzahl von unterschiedlichen organischen Emissionen [13]. Insbesondere die organischen Emissionen, speziell die flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffe (VOC) wie z. B. das Treibhausgas Methan sind wegen ihrer klimaschädlichen Wirkung [14] drastisch zu mindern. Aber auch die so genannten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), welche zu einem großen Teil kondensiert bzw. adsorbiert an den Partikelfrachten vorliegen sind aufgrund ihrer akuten Humantoxizität [15] zu reduzieren.

Zur Einschätzung des organischen Schadstoffspektrums aus Biomassekleinfeuerungsanlagen wurde eine Übersicht (vgl. Abbildung 2) anhand von diversen Literaturquellen [18]-[27] erstellt. Die Konzentrationsangaben für die unterschiedlichen organischen Schadstoffgruppen wurden durch die Bildung von Mittelwerten bestimmt. Diese Angaben bilden nur die Größenordnung bzw. die Allokation der einzelnen Stoffgruppen zueinander ab.

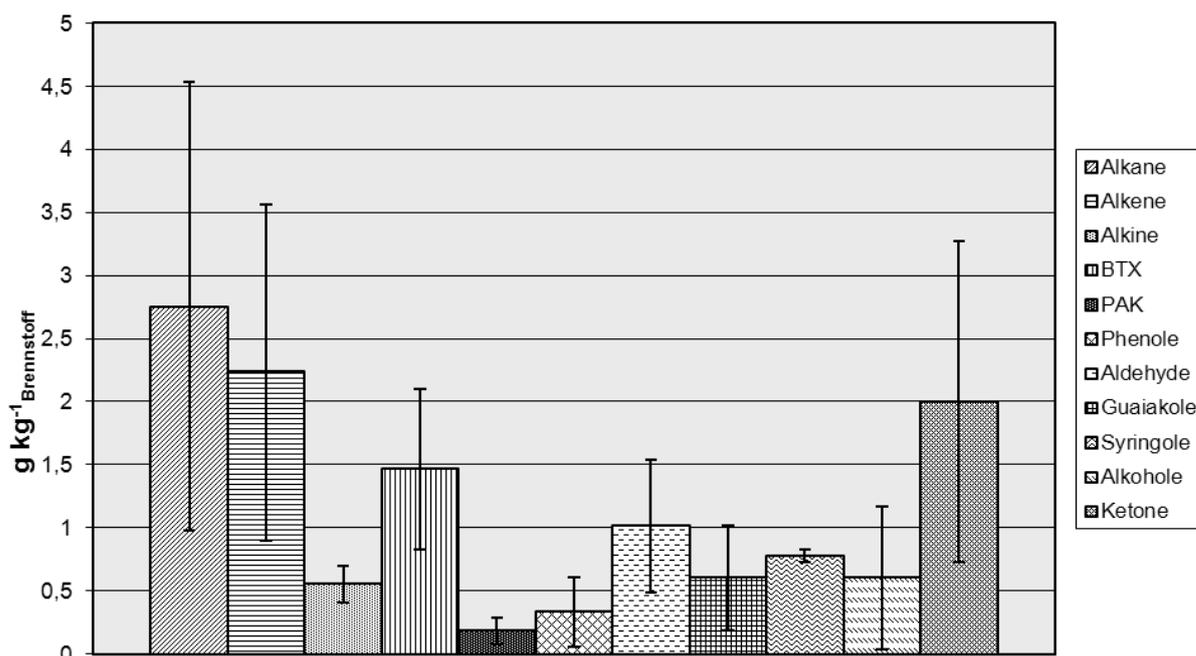


Abbildung 2 Mittelwerte der Stoffgruppen für die bei der Holzverbrennung entstehenden organischen Emissionen

Die großen Schwankungsbreiten sind bedingt durch die Verwendung unterschiedlicher Holzbrennstoffe, verschiedene Feuerungsanlagentypen und besonders durch die diversen Probenahme- und Analysemethoden der betrachteten Literaturstellen. Die angegebenen Werte sind somit nicht als gemeingültig anzusehen.

sehen, sondern sollen lediglich die bei der Holzverbrennung auftretenden Schadstoffgruppen qualitativ widerspiegeln.

Besonders auffällig sind die bei der Holzverbrennung entstehenden hohen Konzentrationen der Stoffgruppe der Alkane. Als wesentlicher Vertreter ist hier das klimarelevante Methan zu nennen, welches in Mengen von bis zu $2 \text{ g kg}^{-1}_{\text{Brennstoff}}$ emittiert wird. Aber auch die Luftschadstoffe Benzol, Toluol und m-, p-, o-Xylen (BTX $1,5 \text{ g kg}^{-1}_{\text{Brennstoff}}$) sind aufgrund ihrer gesundheitsschädlichen Wirkungen auf den Menschen als relevant einzustufen. Des Weiteren sind die Emissionen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wegen der verbundenen akuten und/oder chronischen Toxizität zu nennen. In diesem Zusammenhang sind aber vor allem die Stoffgruppe der polychlorierte Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) nicht zu vernachlässigen. Diese hochgiftigen Molekülverbindungen, welche bei der Verbrennung von Holz entstehen können, sind zum größten Teil am Feinstaub gebunden [16]. Bei einer Messkampagne in Bayern wurden bei der Analyse von Rußablagerungen aus Schornsteinen von Holzöfen im Durchschnitt $2015 \text{ ng I-TEQ kg}^{-1}_{\text{Asche}}$ nachgewiesen [17]. Die Auswertung von Literaturangaben zu organischen Schadstoffen zeigt, dass die Verbrennung von Holz in handbeschickten Kleinf Feuerungsanlagen zur Bildung sowohl klimaschädlicher als auch gesundheitsgefährlicher Stoffe führen kann.

Katalytische Systeme und Abscheider für die Anwendung in Biomassefeuerungen

Eine aus Literaturdaten erstellte Übersicht zu sowohl kommerziell verfügbaren als auch im Labormaßstab untersuchten Katalysatoren für Biomassefeuerungen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht über kommerziell verfügbare Katalysatoren für Biomassefeuerungen und im Labormaßstab untersuchte Katalysatorsysteme

Katalysator	Trägermaterial	Aktive Phase	Applikation	Bemerkung	Referenz
moreCat®	Metallspäne	Pt, Pd, Ru	<ul style="list-style-type: none"> Nachrüstvariante speziell für Biomassefeuerungen Ansringtemperatur $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Standzeit 16.000 h 	<ul style="list-style-type: none"> kann mit elektrischer Zusatzheizung betrieben werden 	[1], [2]
Firecat®	Keramischer Wabenkörper (Cordierit) mit Al_2O_3 washcoat	Pt, Pd, Rh	<ul style="list-style-type: none"> Integration im Feuerungsraum Abgastemperatur mindestens $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Nachrüstsatz ausschließlich für neue Feuerstätten automatische Bypassschaltung für instationäre Brandphasen 	[3], [4]
ChimCat®	Keramische Katalysatorschüttung (Kugeln)	Keine Angabe	<ul style="list-style-type: none"> Nachrüstvariante speziell für Biomassefeuerungen max. Abgasmassenstrom 15 g/s 	<ul style="list-style-type: none"> Nachrüstsatz für neue und alte Feuerstätten 	[5]

Katalysator	Trägermaterial	Aktive Phase	Applikation	Bemerkung	Referenz
Zéro CO Technologie (Fondis SA)	Metallischer Wabenkörper (Fecralloy®)	Ce, Pd, Zr	<ul style="list-style-type: none"> speziell adaptiert an den jeweiligen Kaminofenheizeinsatz 	<ul style="list-style-type: none"> direkt in Kaminofenheizeinsatz integriert nur in Verbindung mit Kaminofen erhältlich, nicht als Nachrüstvariante mit elektrischer Zusatzheizung 	[6], [7]
Katalytische Filter	SiC-Kornkeramik oder Filtermembran	V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> Abscheidung NO_x, SO_x, Partikel Pilotanlage Biomasseverbrennung 3,5 MW_{th} 	<ul style="list-style-type: none"> nicht für Kleinf Feuerungsanlagen adaptiert kein Umsatz von Kohlenwasserstoffen 	[8]
Katalytische Filter	Filterkeramik mit Al ₂ O ₃ washcoat	Pt	<ul style="list-style-type: none"> Laborreaktor mit Modellgasversuchen 	<ul style="list-style-type: none"> nicht am Markterhältlich, Forschungsprojekt 	[9]
Edelmetallkatalysator	Pellet (Aluminiumoxidbasis) mit Al ₂ O ₃ washcoat	Pt	<ul style="list-style-type: none"> speziell für Biomassefeuerungen Installation im Abgasrohr 	<ul style="list-style-type: none"> Katalysatorschüttung nicht am Markt erhältlich, Forschungsprojekt 	[10]
Metallischer Wabenkörper	Metallischer Wabenkörper	Pt, MnO, La	<ul style="list-style-type: none"> für Biomassekessel im Abgasrohr installiert Volumenstrom 100 m³/h Abgastemperatur 400 - 800 °C 	<ul style="list-style-type: none"> mit elektrischer Katalysatorvorheizung nicht am Markt erhältlich, Forschungsprojekt 	[11]
Drahtgeflechtkatalysator	Drahtgeflecht Al ₂ O ₃ washcoat	Pt, Pd	<ul style="list-style-type: none"> für Installation im Abgasrohr 	<ul style="list-style-type: none"> Drahtgeflecht leicht erweiterbar nicht am Markt erhältlich, Forschungsprojekt 	[12]

Für die Abgasreinigung in Kleinf Feuerungsanlagen kommen in erster Linie Katalysatoren in Frage, die eine Totaloxidation von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser sowie eine Reduktion von Stickoxiden ermöglichen. Zur katalytischen Nachverbrennung werden ausschließlich Feststoffkatalysatoren eingesetzt. Die Ausführung ist als Schüttung mit kleinen Formkörpern wie Kugeln, Ringen oder Stäben sowie als Monolith mit einer Waben- oder Schaumkörperstruktur möglich [34]. Die katalytisch aktiven Komponenten sind oft Edelmetalle und Metalloxide, welche auf einem inaktiven Trägermaterial aufgebracht sind [28]. Seltener werden auch Vollmetallkatalysatoren eingesetzt. Es werden poröses Aluminiumoxid, Siliziumoxid sowie Zeolithe und Aktivkohlen als Trägermaterialien verwendet, da diese eine große innere Oberfläche zur Anlagerung des Katalysators (z.B. in Form von Metallclustern) bereitstellen [29]. Waben- bzw. Schaumkörper bestehen meist aus Kerami-

ken (bspw. Cordierit, Kaolin) mit einer Beschichtung aus katalysatorhaltigem Aluminium- und/oder Siliziumoxid, welche als „Washcoat“ bezeichnet wird.

Als katalytische Elemente für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen werden einerseits Edelmetallkatalysatoren wie Platin, Rhodium oder Palladium, andererseits auch Metalloxidkatalysatoren verwendet [37], [38], [39]. Bei Letzteren existieren sowohl Katalysatoren mit einem Metall wie Kupfer, Cobalt, Mangan oder Chrom als auch Misch-Metalloxidkatalysatoren. Katalysatoren des Perowskittyps wie LaMnO_3 haben die allgemeine Formel ABO_3 , wobei A ein Seltenerd-, ein Alkali- oder ein Erdalkalimetall und B ein Übergangsmetall ist [30], [40]. Ein weiterer bekannter Mischoxid-Katalysator ist auch der –Hopcalit-, welcher aus Mangan(IV)oxid und Kupfer(II)-oxid besteht und vor allem zur Oxidation von Kohlenstoffmonoxid eingesetzt wird [35], [36].

Mit einem Platinkatalysator auf Nickelschaum mit Aluminiumoxid-Basissschicht kann eine Umsetzung flüchtiger organischer Verbindungen beispielsweise bei Temperaturen um 200 bis 300 °C und mit einem LaAgMnO_3 -Katalysator („Perowskit“) auf Nickelschaum mit Aluminiumoxid-Basissschicht bei 225 bis 275 °C erreicht werden [30]. Mit einem Hopcalit-Katalysator kann CO bereits bei Raumtemperatur zu CO_2 oxidiert werden. Eine Oxidation von Methan ist nach [31] mit einem Palladiumkatalysator auf Aluminiumoxid bei Temperaturen über 400 °C möglich.

Eine Desaktivierung der Katalysatoren kann chemisch, mechanisch als auch thermisch erfolgen [29], [41]. Eine chemische Desaktivierung kann durch Chemisorption von Verbindungen an katalytisch aktiven Zentren und damit der Blockierung dieser oder durch eine Reaktion mit dem Katalysator mit einhergehender Inaktivierung bzw. Bildung von flüchtigen Katalysatorverbindungen entstehen. Bei Ablagerungen an der Katalysatoroberfläche, dem Verlust von katalytischer Komponente durch Austragung oder dem Verlust der Porosität tritt eine mechanische Desaktivierung auf. Bei zu hohen Temperaturen kann es an der Katalysatoroberfläche zu Sinterungsprozessen und somit zu thermischen Zerstörungsprozessen kommen. Katalysatorgifte sind beispielsweise Schwermetalle wie Blei oder Quecksilber. Auch Schwefel-, Phosphor- und Arsenverbindungen sowie Halogene können eine Desaktivierung hervorrufen. Ebenso können Stäube und Aerosole zu einer Verstopfung der Poren führen und den Katalysator somit desaktivieren. Demnach kann eine entsprechende Entstaubung zum Schutz des Katalysators sinnvoll sein.

Für den Einsatz bei der Biomassefeuerung ist ein Katalysator erwünscht, welcher eine große Bandbreite an Kohlenstoffverbindungen oxidiert. Dafür eignen sich vor allem Edelmetallkatalysatoren. Hierbei ist darauf zu achten, dass die verwendeten Trägermaterialien ausreichend robust, aber auch genügend offenporig sind, um sowohl Stabilität als auch einen geringen Druckverlust zu gewährleisten. Demnach würden sich Vollmetallkatalysatoren gut eignen. Es ist weiterhin zu beachten, dass eine direkte Erwärmung des Katalysator- oder des Trägermaterials möglich sein sollte, um die notwendige Reaktionstemperatur während der gesamten Nutzungsdauer (auch in Anfahr- und Abbrandphasen) zu gewährleisten. Dahingehend würden sich beispielsweise Vollmetallkatalysatoren mit entsprechend hohen Leitungsverlusten für eine direkte ohmsche Erwärmung oder aber ein dielektrisch erwärmbares Trägermaterial anbieten. Neben konventionellen Katalysatormaterialien sind zum Abbau von Schadstoffen auch eine katalytische Wirkung der im Verbrennungsprozess entstehenden Asche oder die Zugabe eines hochreaktiven Oxidationsmittels wie Ozon denkbar. Neben den Untersuchungen zur Ermittlung eines geeigneten Katalysators wurden deshalb auch Versuche zur Bestimmung der Wirkung von Asche als auch Ozon auf relevante zu oxidierende Schadstoffe durchgeführt.

Da bei der Verbrennung sowohl gasförmige als auch partikelförmige Emissionen auftreten, ist eine zentrale Frage der Abgasreinigung bei Biomassefeuerungen, in welcher Weise eine Kombination aus Katalyse und Feinstaubabscheidung realisiert werden kann. Es ist abzuwägen, ob eine Partikelabscheidung vor der Katalyse, danach oder aber wenn möglich eine Durchführung der beiden Vorgänge in einem Verfahrensschritt verwirklicht werden sollte. Findet die Partikelabscheidung vor der Katalyse statt, ist dies vorteilhaft für die Funktionstüchtigkeit des Katalysators, da andernfalls dessen Aktivität als auch Durchströmung durch Ablagerung von Asche- und Rußpartikel stark gemindert bzw. der Katalysator sogar vollständig deaktiviert werden kann. Nachteilig ist, dass die vor der Katalyse abgeschiedenen Partikel schadstoffbelastet sein können und somit eine besondere Behandlung der Asche vor der Entsorgung notwendig werden könnte. Mit einer vor der Abscheidung gelagerten Katalyse ist es ggf. auch möglich, Ruß und partikelförmige oder aber an den Partikeln adsorbierte Schadstoffe zu oxidieren. Relevant ist dann, wie eine Ascheablagerung an der Katalysatoroberfläche und eine damit verbundene Desaktivierung des Katalysators verhindert werden kann. Eine mögliche Vorstellung zur direkten Kombination eines Katalysators mit einer Partikelabscheidung wäre beispielsweise eine katalytisch beschichtete Abscheideelektrode in einem elektrostatischen Abscheider oder ein metallischer Katalysator, welcher zur Abstoßung oder Anlagerung von Partikeln eine entsprechende Ladung besitzt und ein geeignetes mechanisches Abreinigungssystem aufweist.

Für die Realisierung sind zusätzlich noch die vorherrschenden Temperaturen im Abgasstrom und die daraus resultierenden möglichen Positionen der Elemente zum Feuerraum ausschlaggebend. Während die katalytische Totaloxidation gewöhnlich bei Temperaturen über 350 °C stattfindet, werden die herkömmlichen elektrostatischen Staubabscheider nach entsprechender Auslegung häufig bei Temperaturen deutlich unter 200 °C betrieben. Findet die Staubabscheidung vor der Katalytestufe statt, reicht unter Umständen die Temperatur des Abgasstroms nicht mehr aus, um den Katalysator auf die notwendige Betriebstemperatur zu erwärmen, was dessen Beheizung mit Hilfe externer Energie notwendig macht. Dafür sind verschiedene Erwärmungsmöglichkeiten vorstellbar. Eine davon ist die dielektrische Erwärmung, welche nachfolgend näher beschrieben wird. Das direkte Erwärmungsverfahren setzt das Vorhandensein von induzierten oder permanenten Dipolen im Katalysatormaterial oder im Trägermaterial voraus [42]. Diese können auch über die Adsorption von Substanzen wie beispielsweise Wasser beeinflusst werden. Beim Anlegen eines elektromagnetischen Wechselfelds kommt es zur Dipolpolarisation, wobei unterschiedliche Polarisationsmechanismen ihr Resonanzmaximum bei unterschiedlichen Frequenzen aufweisen. Durch das Auftreten von Reibungsverlusten während der ständigen Umpolarisierung wird im Material Wärme erzeugt. Ein Maß dafür, inwiefern in einem Material elektromagnetische Feldenergie in Wärmeenergie umgewandelt wird, ist der Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität ϵ_r'' [43]. Zur Ermittlung geeigneter Materialien für den Einsatz der dielektrischen Erwärmung zur Heizung des Katalysators bei der Biomasseverbrennung wurden im Rahmen des Projektes diverse Katalysatoren und Trägermaterialien diesbezüglich untersucht.

Die nachfolgende Tabelle 2 stellt einen Überblick über derzeit kommerziell verfügbare Systeme zur Partikelabscheidung an häuslichen Kleinf Feuerungsanlagen dar. Es besteht hierbei aber kein Anspruch auf Vollständigkeit, da viele praxisnahe Entwicklungen derzeit nicht mit Nachdruck vermarktet werden und daher zumeist keine oder nur wenige Informationen zu den einzelnen Apparaten verfügbar sind. Zudem besteht ein Hemmnis für eine breite Vermarktung dieser Abscheidertechnologien durch die Tatsache, dass nach den dem DBFZ vorliegenden Informationen bisher nur ein sekundäres Minderungssystem

(elektrostatischer Partikelabscheider „Zumik®on“) für Biomassekleinfeuerungen eine Bauartzulassung hat [66].

Tabelle 2: Übersicht der am Markt verfügbaren sekundären Emissionsminderungsaggregate für Kleinfeuerungsanlagen

Prinzip	Produktname	Hersteller	Applikation	Quelle
Elektrostatische Abscheider	Zumik®on	Ruegg Cheminée AG	< 35 kW _{Nenn} Kaminöfen) < 50 kW _{Nenn} (Pellet-,HHS-Feuerung)	[45]
	Spanner Feinstaubfilter	Spanner Re2 GmbH	< 30 kW _{Nenn} (SF 20) < 80 kW _{Nenn} (SF 50)	[46]
	OekoTube	OekoSolve AG	< 70 kW _{Nenn} (Holzfeuerung)	[47]
	Airbox	Spartherm	Aufsatzmodul für Spartherm Kamineinsätze 7-20 kW _{Nenn}	[48], [49]
	TRION Kaminfilter	TRION Luftfiltersysteme GmbH	< 35 kW _{Nenn} (Holzfeuerung)	[50], [51]
	Al-Top	Schräder Abgastechnologie	ca. 15 - 150 kW _{Nenn}	[52]
	Feinstaubkiller	TH-Alternativ Energie	< 30 kW _{Nenn} (Kaminöfen) 30 - 500 kW _{Nenn}	[53]
	R_ESP	APP and Exhausto CDT	k.A.	[54]
RuFF-Kat	RuFF-KAT GmbH	k. A.	[55]	
Massekraftabscheider	Bioflamm® Rotationsabscheider	WVT - Wirtschaftliche Verbrennungs-Technik GmbH	ca. 30 – 400 kW _{Nenn}	[56]
	Bioflamm® Multi-zyklonabscheider	WVT - Wirtschaftliche Verbrennungs-Technik GmbH	ca. 50 – 5000 kW _{Nenn}	[56]
Filternde Abscheider	Bioflamm® Metallgewebefilter	WVT - Wirtschaftliche Verbrennungs-Technik GmbH	ca. 100 - 2.000 kW _{Nenn}	[56]
	KÖB Feinstaubfilter	Köb Holzheizsysteme GmbH	ca. 100 – 540 kW _{Nenn} (Holzfeuerung)	[57], [58]
	Schaumkeramik	Fraunhofer IKTS	Nachrüstsatz für Kaminöfen im Feuerungsraum	[59], [60]
Abgaswäsche/ Abgaskondensation	Öko-Carbonizer	Bschor GmbH	ca. 22 – 500 kW _{Nenn} (Holz-, Pellet-, Getreidefeuerung)	[61]
	Profitherm 514	Bomat Heiztechnik GmbH	ca. 45 – 2000 kW _{Nenn} (Pellet-, HHS-Feuerung)	[62]
	Racoonizer	Enerclean GmbH	k. A.	[63]
	Abgaswärmetauscher	FERRO Wärmetechnik GmbH	ca. 20 – 500 kW _{Nenn}	[64]
	Abgaswärmetauscher AWT	Schräder Abgastechnologie	ca. 15 – 1000 kW _{Nenn}	[65]

2.1.2 Patentrecherche

Die Patentrecherche erfolgte mit dem online-Dienst DEPATISnet des deutschen Patent- und Markenamtes (DPMA). Dieser ermöglicht die Durchführung von Online-Recherchen zu weltweiten Patentveröffentlichungen, die sich im Datenbestand des deutschen Patentinformationssystems DEPATIS befinden.

Nach einer Vorrecherche wurden folgende IPC-Notationen aus der Internationalen Patentklassifikation zur Online-Recherche herangezogen:

- **B01D39** **Filtermaterial für Flüssigkeiten oder Gase**
- B01D39/06 Anorganisches Material, z.B. Asbestfasern, Glasperlen oder -fäden
- B01D39/14 Anderes selbsttragendes Filtermaterial
- B01D39/20 aus anorganischen Material, z.B. Asbest, Papier, metallischem Filtermaterial aus nicht gewebten Drähten
- **B01D41** **Regenerieren von Filtermaterial oder der Filterelemente außerhalb des Filters für Flüssigkeiten oder Gase**
- B01D41/02 von losem Filtermaterial
- **B01D46** **Filter oder Filtrierverfahren speziell zum Abscheiden von in Gasen oder Dämpfen dispergierten Teilchen**
- B01D46/24 Teilchen-Abscheider, z.B. Staubabscheider, mit starren hohlen Filterkörpern
- B01D46/30 Teilchen-Abscheider, z.B. Staubabscheider, mit losem Filtermaterial
- B01D46/34 in nicht waagerechter Richtung, z.B. unter Verwendung von Rutschen oder Schurren
- **B01D53** **Trennen von Gasen oder Dämpfen voneinander; Wiedergewinnen von Dämpfen flüchtiger Lösungsmittel aus Gasen; Chemische oder biologische Reinigung von Abgasen, z.B. Motorabgasen, Rauch, Abdampf, Rauchgasen, Aerosolen**
- B01D53/30 Steuerung oder Regelung durch Apparate zur Gasanalyse
- B01D53/32 durch andere elektrische Wirkungen, als in Gruppe B01D61 vorgesehen
- B01D53/36 Entfernen von Bestandteilen undefinierter Struktur
- B01D53/66 Ozon
- B01D53/74 Allgemeine Verfahren zur Reinigung von Abgasen; Apparate oder Geräte, die speziell hierfür geeignet sind
- B01D53/75 Mehrstufenverfahren
- B01D53/86 Katalytische Verfahren
- B01D53/88 Behandlung oder Anordnung der Katalysatoren
- B01D53/94 durch katalytische Verfahren
- **B01J23** **Katalysatoren, die nicht in Gruppe B01J21 vorgesehene Metalle, Metalloxide oder Hydroxide enthalten**
- B01J23/54 in Verbindung mit Metallen, Oxiden oder Hydroxiden, die in den Gruppen B01J23/02-B01J23/36 vorgesehen sind
- B01J23/74 Metalle der Eisengruppe
- **B01J35** **Katalysatoren allgemein, welche durch ihre Form oder physikalischen Eigenschaften charakterisiert sind**
- B01J35/04 poröse Gebilde, Siebe, Gitter, Waben

- **B03C3** **Elektrostatische Abscheidung von dispergierten Teilchen aus Gasen oder Dämpfen, z.B. Luft**
- B03C3/16 Nassabscheider
- B03C3/41 Ionisierungselektroden, Ausströmelektroden
- B03C3/45 Niederschlagslektroden
- B03C3/53 Flüssigkeits- oder Flüssigkeitsfilm-Elektroden
- B03C3/78 durch Waschen
- **F23J13** **Ausrüstungsteile für Schornsteine oder Rauchzüge**
- **F23J15** **Anordnungen von Vorrichtungen zum Behandeln von Rauch, Rauchgasen oder Dämpfen**
- F23J15/02 Reiniger, z.B. zum Beseitigen von schädlichem Material
- F23J15/08 Heizgeräte
- **F23N5** **Systeme zur Regelung oder Steuerung der Verbrennung**
- F23N5/26 Einzelheiten

Im Ergebnis der durchgeführten Recherche wurden 22 Schriften ermittelt und auf Themenrelevanz geprüft. Für die Auswertung wurden die relevanten Schriften ausgewählt und die Schutzansprüche hinsichtlich der bibliographischen Daten Patentnummer, Anmelder, Titel und Inhalt in der nachfolgenden Tabelle 3 aufbereitet.

Tabelle 3: Liste der relevanten Patentschriften

Patentnummer Anmelder	Titel	Inhalt
DE 20 2008 012 668 U1 Wodtke GmbH Tübingen, DE	Einrichtung zur Emissionsminderung für Feuerstätten für feste Brennstoffe	Einrichtung zur Emissionsminderung für Feuerstätten für feste Brennstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass sie zumindest ein Katalysatorelement und zumindest ein Filterelement umfasst.
DE 102 15 734 A1 Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. München, DE	Vorrichtung und Verfahren zur Behandlung von Abgasen von Festbrennstoff-Feuerstätten	Vorrichtung zur Behandlung von Abgasen von Festbrennstoff-Feuerstätten, bei der ein Keramiknetzwerk eingebaut ist, welches von dem Abgasstrom vollständig oder im überwiegenden Maße durchströmt ist.
DE 198 24 204 A1 Siemens AG München, DE	Catalytic emissions reduction unit for a domestic heating system	Erfindungsgemäß sind im Kaminabzug einer Hausfeuerungsanlage ein vom Abgas durchströmbarer Katalysatorkörper zur Reduzierung eines im Abgas enthaltenen Schadstoffes und ein vom Abgas durchströmbares Gebläse angeordnet, wobei das Gebläse zum Ausgleich des durch den Katalysatorkörper verursachten Druckverlustes ausgebildet ist.
DE 60 2004 009 898 T2 NoNOX Ltd. London, GB	Verfahren und Vorrichtung zur Reduktion von Abgasemissionen	Verfahren zum Reduzieren und/oder Abscheiden von Schadstoffen aus der durch thermische Verbrennungsgeneratoren in Wohngebäuden erzeugten Abluft, mit mindestens einer Verbrennungskammer und mind. einem feststehenden Abluftkamin, der die Abluft von der innenseitigen Verbrennungskammer nach außen leitet.

Patentnummer Anmelder	Titel	Inhalt
DE 10 2007 043 854 A1 gs-components handelsges.m.b.H. Mattighofen, AT	Katalysatoreinheit mit automatischer Bypassklappe für mit Festbrennstoffen betriebene Feuerungsanlagen	Katalysatoreinheit bestehend aus Katalysator und automatischer Bypassklappe für mit Festbrennstoffen betriebene Feuerungsanlagen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Katalysator und eine temperaturgesteuerte Bypassklappe zu einem Bauteil verbunden werden.
DE 10 2007 027 136 A1 Earthfly Holding GmbH Innsbruck, AT	Vorrichtung zur Reinigung der Abgase einer Hausbrandstelle mit Abgaskamin	Vorrichtung zur Reinigung der Abgase einer Hausbrandstelle mit Abgaskamin. Auf dem Kamin befindet sich ein Kaminaufsatz, in dem ein Oxidationskatalysator, ein Partikelfilter sowie ein Belüftungsrad angeordnet sind.
DE 10 2006 021 133 A1 (IUTA) Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. Duisburg, DE	Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung mit Schadstoffen belasteter Abgasströme	Verfahren zur Reinigung von mit Schadstoffen belasteten Abgasströmen. Der Abgasstrom in einem Reaktor mit einer Schüttung aus Metallspänen katalytisch gereinigt wird, wobei die dotierten Metallspäne vor dem ersten Einsatz auf eine Starttemperatur aufgeheizt werden und mit oder nach der katalytische Reinigung eine Entstaubung der magnetisierbaren Partikel des Abgasstroms in einem Magnetfeld erfolgt.
DE 39 00 988 A1 Weber, Ekkehard, Prof. Dr.-Ing. 4300 Essen, DE	Vorrichtung zur Abgasreinigung aus Plattenelektroden für ein katalytisch wirksames Elektrofilter	Vorrichtung zur kombinierten Staub- und NO _x -Abscheidung in einem Elektrofilter durch den Einbau katalytisch wirkender Platten.
DE 39 36 421 A1 Didier-Werke AG Wiesbaden, DE	Einrichtung zur Entfernung von Rußpartikel aus Abgasen	Bei einer Einrichtung zur Entfernung von Rußpartikeln aus Abgasen eines in einem Verbrennungsraum stattfindenden Verbrennungsvorganges lagern sich die Partikel an einer Abscheidefläche an und werden von dort entfernt. Um den Druckverlust im Abgas klein zu halten und den Abbrand der Partikel im Teillastbetrieb zu verbessern, ist eine dem Verbrennungsraum nahe Abscheidefläche aus einem elektrisch aufladbaren oder magnetisierbaren, keramischen Material und/oder einem Verbundwerkstoff vorgesehen, an dem sich die Partikel mechanisch und/oder elektrostatisch und/oder magnetisch anlagern.
DE 198 15 004 C1 (IUTA) Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. Duisburg, DE	Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Abgasreinigung	Dargestellt und beschrieben sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zum katalytischen Reinigen von Abluftströmen, wobei ohne großen Aufwand ein Verfahren zum katalytischen Reinigen von Abluftströmungen und eine dazu geeignete Vorrichtung geschaffen wird, ohne dass eine Verstopfung im Filter auftritt.
DE 37 05 793 A1 BC Berlin-Consulting GmbH Berlin, DE	Filterapparat zur Gasreinigung	Ein Filterapparat zur Gasreinigung besteht aus der Kombination eines hitze- und funkenflugunempfindlichen Staubfilters mit einem Katalysatorelement in einer Baueinheit.

Patentnummer Anmelder	Titel	Inhalt
DE 31 49 960 A1 W.R. Grace & Co. New York, US	Zusammensetzung und Verfahren zur Behandlung von Abgasen	Zusammensetzung zur Umwandlung von umweltbelastenden Verunreinigungen in Abgasen in unschädliche Stoffe und zur Entfernung von Partikeln aus Abgasen, gekennzeichnet durch ein die Umwandlung bewirkendes, auf einen groben Filter und einen feinen Filter aufgebracht Katalysatormaterial, wobei die Filter ein hitzebeständiges Material zum Auffangen der im Gas vorhandenen Partikel enthalten und so angeordnet sind, dass das Gas nacheinander durch groben und feinen Filter strömt.
DE 33 04 344 A1 Keramikanlagen W. Strohmenger GmbH u. Co KG Neunkirchen, DE	Granulat-Trockenfilter	Granulat-Trockenfilter für Rauchgase, bei dem das breitflächig von den Rauchgasen mit verminderter Geschwindigkeit durchströmte Filtermaterial von Zeit zu Zeit kontinuierlich aus dem Filter abziehbar und reinigbar ist und zumindest ein Teil des gereinigten Filtermaterials in das Filter rücktransportierbar ist.
DE 196 17 117 A1 Joh. Vaillant GmbH u. Co Remscheid, DE	Heater with burner in double-walled shaft with catalytic converter and heat exchanger	Heizeinrichtung mit einem in einem Schacht angeordneten Brenner und einem im Brenngasstrom des Brenners angeordneten Wärmetauscher. Um den Schadstoffausstoß auf ein Minimum zu senken, ist vorgesehen, dass ein Katalysator vorgesehen ist, der zwischen dem Brenner und dem Wärmetauscher angeordnet ist.
DE 37 20 963 C2 Metallgesellschaft AG Frankfurt, DE	Verfahren zur Abscheidung von Asche aus Rauchgas	Verfahren zur Abscheidung der Asche aus Rauchgas, bei dem das Rauchgas durch eine Verbrennung von Kohlenstaub mit Luft unter Druck in einer Brennkammer erzeugt und durch mindestens ein in der Brennkammer angeordnetes, keramisches, poröses, gasdurchlässiges Filterelement geführt wird.
DE 93 20 680 U1 Hüls, Uwe Hamburg, DE	Katalysatorbauteil und Träger zur Abgasreinigung, insbesondere bei Holz- und Kohlefeuerstätten	Vorrichtung zur Abgasreinigung bei Holz und Kohlefeuerstätten dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Keramikrohre mit einem Eisenoxidanteil verwendet werden.
DE 196 27 028 A1 Siemens AG München, DE DEUTZ AG Köln, DE	Rauchgasfilteranlage für Kleinf Feuerungen	Rauchgasfilteranlage für Kleinf Feuerungen, insbesondere Kleinf Feuerungen für die Verbrennung von Holz, mit einem Abluftkamin, der einen Partikelabscheider aufweist, der als regenerierbares Filter mit Rauchgasgebläse ausgebildet und dem eine regenerierbare Einrichtung zur chemischen Reduzierung der gasförmigen Schadstoffe im Rauchgas nachgeschaltet ist.
EP 1 146 286 A1 Maejima Fumio JP Maejima Takashi JP	Müllverbrennungsöfen mit keramischem Filter	The present invention relates to an incinerator with a ceramics filter for incinerating raw refuse, general garbage, expanded polystyrene and others generated from a manufacturing plant, a wholesale market, a general firm, a general retail store, a general house and others.

Patentnummer Anmelder	Titel	Inhalt
DE 103 19 351 A1 Riebel, Ulrich, Prof. Dr.-Ing. Briesen, DE	Vorrichtung und Verfahren zur kombinierten Abscheidung von Aerosolen, gasförmigen Komponenten und Gerüchen	Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum gleichzeitigen Abscheiden von Partikeln und gasförmigen Komponenten aus einer Gasströmung unter Verwendung eines Elektroabscheiders, wobei die Niederschlagselektrode als eine poröse, zum Entladungskanal hin offene Struktur mit einer durch Flüssigkeit benetzten Oberfläche ausgebildet ist. Weiterhin betrifft die Anmeldung ein Verfahren zum Betreiben einer derartigen Vorrichtung.
DE 195 46 061 C5 Schröder, Werner Bad Nenndorf, DE	Verfahren zur Abluftreinigung	Verfahren zur Reinigung von gasförmige Kohlenwasserstoff-Emissionen enthaltender Abluft in einem Abluftleitkanal, wobei der Abluftleitkanal mehrere in Strömungsrichtung aufeinander folgende Abschnitte aufweist, wobei die Abluft in einem ersten Abschnitt des Luftleitkanals einer UV-Strahlung zur Anregung der Kohlenwasserstoffe auf höhere energetische Niveaus zur Bildung von Ozon, von molekularem Sauerstoff und Radikalen aus dem Ozon und zur teilweisen Oxidation der Kohlenwasserstoffmoleküle in der Gasphase ausgesetzt wird, wobei in einem sich anschließenden zweiten Abschnitt eine katalytische Oxidation der Kohlenwasserstoffmoleküle an der aktiven Oberfläche eines Katalysators durchgeführt wird.
AT 503 814 A4 gs-components handelsges.m.b.H. Mattighofen, AT	Leistungsregler für manuell mit Festbrennstoffen beheizte Kaminöfen und Herde	Die Erfindung betrifft einen Leistungsregler für mit Festbrennstoffen beheizte Feuerungsanlagen in Kombination mit einem Oxidationskatalysator wobei durch den Einsatz des Katalysators eine räumliche Trennung zwischen Brennstoff und Verbrennung erreicht werden kann.

Fazit. Die durchgeführte Patentrecherche zeigt, dass es eine Vielzahl von Patenten mit ähnlichen Verfahrensansätzen gibt. Während sich die Mehrheit der ermittelten Schriften auf ein Verfahren zur katalytischen bzw. zur elektrostatischen Abgasreinigung konzentrieren, konnte kein Patent zur Kombination beider Ansätze ermittelt werden, weshalb im Hinblick auf die durchgeführte Recherche Spielraum für eine solche Entwicklung gegeben ist.

2.2 Arbeitspaket 2: Messtechnische Grundlagenermittlung

Das Ziel dieses Arbeitspaketes ist die Charakterisierung der bei der Holzverbrennung entstehenden Emissionen aus einem Kaminofen moderner Bauart. Hierzu sollen während der unterschiedlichen Abbrandphasen sowohl die gasförmigen als auch die partikelförmigen Emissionen analysiert werden. Ein weiterer Zielgegenstand dieser Verbrennungsversuche ist die Beschreibung der Abgasparameter wie Temperatur, Druck und der sich daraus ergebende Abgasvolumenstrom während des Verbrennungsprozesses. Weiterhin soll durch die Verbrennung unterschiedlicher Holzbrennstoffe der Einfluss des verwendeten Brennstoffes auf die gebildeten Luftschadstoffe aufgezeigt werden.

2.2.1 Material und Methoden

Der verwendete Versuchsaufbau zur Charakterisierung der Abgasparameter und der entstehenden Emissionen bei der Holzverbrennung ist in Abbildung 3 dargestellt. Zusätzlich zu den verwendeten Emissionsmessgeräten und der Messtechnik zur Bestimmung der Abgasparameter wurde eine Abbrandwaage

zur kontinuierlichen Messung der Brennstoffmasse installiert. Der für die Verbrennung nötige Kaminzug wurde durch einen Abgasgebläse realisiert.

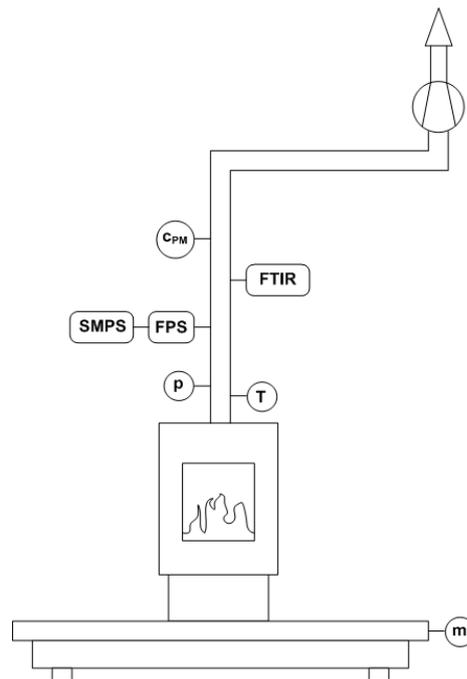


Abbildung 3: Schematischer Versuchsaufbau des Kaminprüfstands zur Messung der Emissionen und Abgasparameter an einem Kaminofen

Im folgenden Abschnitt werden die jeweilige Gerätetechnik, die eingesetzten Materialien und die verwendeten Methoden näher aufgeführt.

Material

Heiztechnik. Zur Durchführung der Verbrennungsversuche wurde ein Kaminofen des Herstellers Wodtke Modell „COPA“ KK94 verwendet. Dieser ist geprüft nach DIN EN 13240 (Zeitbrand). Die daraus resultierenden technischen Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 4: Prüfwerte Kaminofen Wodtke Modell „COPA“ KK94 gemäß DIN EN 13240 nach RWE Power AG

Prüfwerte	Ergebnis(Buche)
Nennwärmeleistung	9 kW
Mittlerer Brennstoffdurchsatz [kg/h]	2,79
Feuerungstechn. Wirkungsgrad	79,4
Mittlerer CO – Gehalt [mg/Nm ³ 13 % O ₂]	753
Mittlerer Staub – Gehalt [mg/Nm ³ 13 % O ₂]	54
Mittlerer NO _x – Gehalt [mg/Nm ³ 13 % O ₂]	93
Mittlerer CnHm – Gehalt [mg/Nm ³ 13 % O ₂]	65
Mittlere Abgasstutztemperatur [°C]	350
Abgasmassenstrom [g/s]	8,5
Förderdruck [hPa]	0,12

Wägetechnik. Zur kontinuierlichen Bestimmung der Brennstoffmasse wurde eine Plattformwaage der Firma Bizerba GmbH & CO. KG benutzt. Der Wägebereich dieser Waage liegt im Bereich von 10 g bis 600 kg. Das Messprinzip der Waage beruht auf der der Schwingsaiten-Resonator-Messung.

Abgasmesstechnik. Zur Bestimmung der Abgastemperatur wurde ein Thermoelement Typ K der Firma Rössel verwendet. Die Messung des statischen und dynamischen Drucks im Abgasrohr erfolgte mit einer Prandtlsonde (Staurohr) der Firma Testo AG. Die Berechnung des Abgasvolumenstroms erfolgte nach Gl. 1.

$$\dot{V} = \sqrt{\frac{2 \cdot p_{dyn}}{\rho}} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_i^2$$

Gl. 1

\dot{V}	Abgasvolumenstrom bei Betriebsbedingungen
p_{dyn}	dynamischer Druck im Abgasrohr
ρ	Abgasdichte bei Betriebsbedingungen
d_i	Innendurchmesser Abgasrohr $d_i = 77 \text{ mm}$

Die kontinuierliche Messumformung und -datenaufzeichnung erfolgt durch Messsensoren bzw. einem Messwerterfassungsmodul Almemo der Firma Ahlborn.

Emissionsmesstechnik. Die bei der Verbrennung von Biomasse entstehenden gasförmigen Emissionen wurden mittels eines Analysenschrankes der Firma Ansyco gemessen. Dieser besteht aus einem Gasanalytator, auf Basis eines **F**ourier-**T**ransformations-**I**nfrarot Spektrometers (FTIR, Hersteller: Calcmel),

einem Flammenionisationsdetektors (FID, Hersteller: Mess- & Analysetechnik GmbH, Typ: Thermo-FID ES) und einem paramagnetischem Sauerstoffanalysator (Hersteller: M&C, Typ: PMA 100). Durch die Auswertung der Infrarotspektren des FTIR können sowohl anorganische als auch organische Komponenten simultan gemessen werden. Insgesamt können durch die entwickelte Software-Applikation derzeit ca. 44 unterschiedliche Komponenten durch das FTIR quantitativ erfasst werden.

Zur Bestimmung der Staubkonzentration im Abgas wurde nach VDI 2066 Blatt 1 eine isokinetische „out stack“ Probenahme mittels eines Staubmesssatzes der Firma Paul Gothe GmbH durchgeführt.

Außerdem wurde zur Bestimmung von Partikelanzahlverteilungen im elektrodynamischen Mobilitätsgrößenbereich von 8 bis 830 nm ein Scanning Mobility Particle Size Analyzer (SMPS,) mit einem Kondensationspartikelzähler (CPC) von TSI eingesetzt. Dieses Messgerät wurde vom Leibniz Institut für Troposphärenforschung speziell für die Abgasmessung an -Biomasseverbrennungsanlagen- nach Vorgaben durch das DBFZ gebaut. Aufgrund des begrenzten Anzahlmessbereiches des CPC ist eine Verdünnung des Probengases notwendig. Hierfür wurde ein zweistufiger Teilstromverdünner FPS-4000 (Dekati Ltd.) eingesetzt.

Brennstoff. Für die Verbrennungsversuche im Kaminofen wurde sowohl Buchenholz als auch Fichtenholz verwendet. Um gleichbleibende Bedingungen in Bezug auf die Brennstoffform und -masse zu gewährleisten, wurde so genanntes Normscheitholz (NSH) angefertigt. Der Aufbau eines solchen Normscheitholzes ist in Abbildung 4 dargestellt.

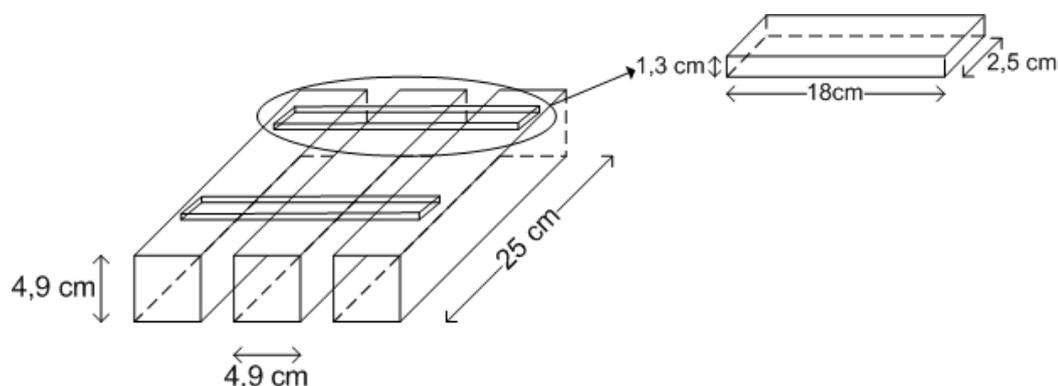


Abbildung 4: Aufbau und Maße eines Normscheitholzes (NSH) nach NS 3058-1

Für einen Abbrand wurden ca. 1,3 kg des jeweiligen Brennstoffs aufgelegt. Das Nachlegen des NSH erfolgte immer zum gleichen Zeitpunkt, nämlich genau nach einem Abbrandintervall (35 min).

Methoden

Brennstoffanalyse. Für die Elementaranalyse, Wassergehaltbestimmung und Ermittlung des Heizwertes wurden repräsentative Proben vom jeweiligen Brennstoff genommen und anschließend nach den aufgelisteten Methoden, entsprechend der zu untersuchenden Zielgröße, analysiert.

- Wassergehalt nach DIN CEN/TS 14774-1
- Aschegehalt 550 °C nach DIN CEN/TS 14775
- Aschegehalt 815 °C nach DIN 51719
- Brennwert/Heizwert nach DIN CEN/TS 14918

- Elementaranalyse nach DIN CEN/TS 15104

Auf die einzelnen Verfahren bzw. Methoden wird hier nicht im Detail eingegangen. Die entsprechenden Informationen sind den aufgelisteten Normen zu entnehmen.

Staubprobennahme/Staubanalyse. Zur Analyse der Staubinhaltsstoffe, aber auch zur Bestimmung der Gesamtstaubmasse nach VDI 2066 Blatt 2, wurden zwei unterschiedliche Probenvor- und nachbehandlungsverfahren angewandt.

In Abbildung 5 sind die einzelnen Verfahrensschritte zur Bestimmung der Gesamtstaubmasse und der anschließenden Analyse der Staubproben auf die Inhaltsstoffe Metalle und andere anorganische Komponenten schematisch dargestellt.

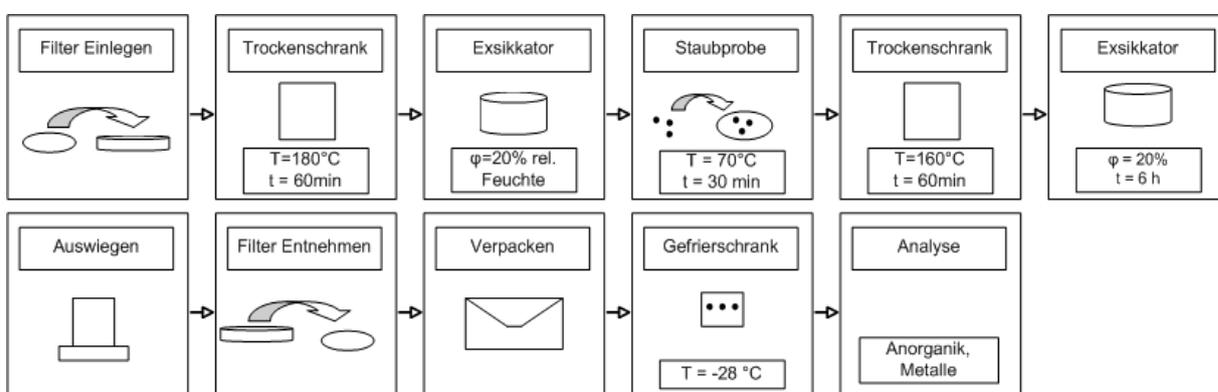


Abbildung 5: Verfahrensschritte der Staubprobennahme nach VDI 2066 (VDI) und anschließende Analyse

Die einzelnen Verfahrensschritte der Probenvor- und nachbehandlung zur Ermittlung der Gesamtstaubmasse und Analyse auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und auf elementaren sowie organischen Kohlenstoff (EC/OC) nach der zweiten Verfahrensvariante (VDI 70 °C) sind in Abbildung 6 dargestellt.

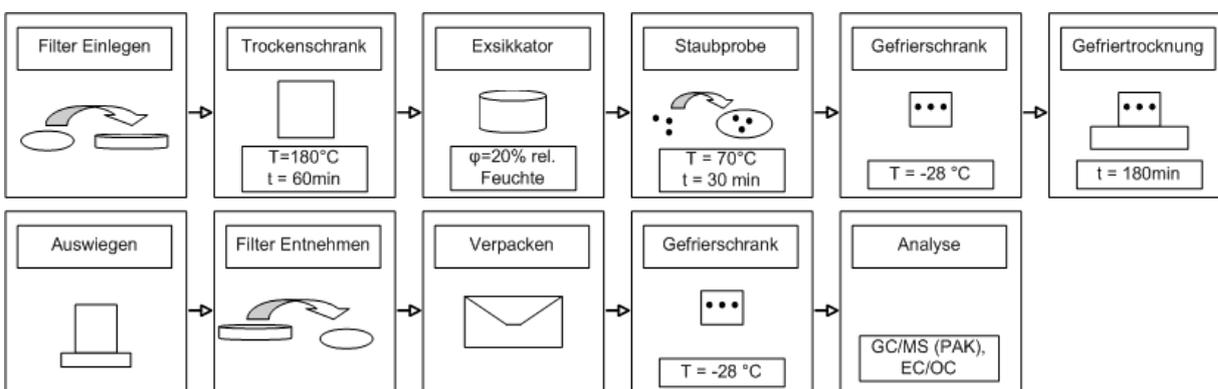


Abbildung 6: Verfahrensschritte der Staubprobennahme nach VDI 2066 bei 70 °C Probenahmetemperatur (VDI 70 °C) und anschließende Analyse

Der wesentliche Unterschied ist, dass bei der zweiten Verfahrensvariante (VDI 70 °C) die Probenahmetemperatur bei 70 °C liegt und die beladenen Filter im Nachhinein nicht ausgeheizt sondern gefriertrocknet werden. Der Grund dafür ist, dass vorhandene adsorbierte flüchtige organische Komponenten

bei einer hohen Ausheiztemperatur zumindest teilweise desorbieren würden und somit nicht oder mit zu geringen Konzentrationen bei der folgenden Analyse nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der mit Staub beladenen Planfilter auf elementaren und organischen Kohlenstoffanteil (EC/OC) erfolgte nach VDI 2464-2.

Für die Extraktion der organischen Verbindungen wurde der Probenahmefilter aus Quarzglasfasern mit dem sich darauf befindenden Feinstaub in 5-6 g Dichlormethan (DCM) überführt. Die unterschiedlichen, durch die vorhandenen Probenmengen bestimmten, Mengenverhältnisse wurden im Rahmen der Analyserauswertung berücksichtigt. Im Anschluss wurden jeweils 10 µl von Stammlösungen mit in DCM gelösten, deuterierten Verbindungen als interner Standard zugegeben. Da das Hauptanliegen der Untersuchungen die Bewertung der Feinstäube hinsichtlich der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) war, wurden Naphthalin-d8, Fluoren-d10, Phenanthren-d10, Pyren-d10 und Chrysen-d12 als Standardverbindungen eingesetzt, so dass PAK mit Anzahl von unterschiedlichen aromatischen Ringen vorlagen. Neben den PAK wurden Dekan-d22, Cyclohexan-d12, Toluol-d8, 4-Methylcatechol-d3 und 4-Hydroxybenzophenon als Standardsubstanzen hinzugefügt, um die Extrahierbarkeit weiterer kohlenstoffhaltiger Verbindungen wie Aliphate und Benzolderivate (aromatischer Ring mit Rest) sowie polarer Verbindungen einzuschätzen. In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die als interner Standard eingesetzten Verbindungen mit ihrer molaren Masse, geordnet nach ihrer Retentionszeit bei der GC-MS-Analyse aufgelistet.

Die mit DCM und Stammlösungen versetzten Filter mit Feinstaub wurden dann fünf Minuten im Ultraschallbad und anschließend für 16-18 Stunden im Schüttler behandelt. Danach wurde der Extrakt abgenommen und ca. 1:10 eingeeengt. Der aufkonzentrierte Extrakt wurde mit einem GC-17A/QP 5000 von Shimadzu mit einer Dünnsäule DP1 analysiert. Die GC-Säule hat eine Länge von 25 m, einen Durchmesser von 0,25 mm und eine Filmdicke von 0,25 µm. Die Analysenparameter sind in der nachfolgenden Tabelle 6 im Einzelnen aufgelistet. Die Auswertung der Massenspektren erfolgte mit der Software GCMSolutions und unter Nutzung der darin enthaltenen Spektrenbibliothek.

Tabelle 5: Als interner Standard verwendete Verbindungen mit ihren molaren Massen und ihren Konzentration in der verwendeten Stammlösung

Name	molare Masse [g mol ⁻¹]	Konzentration [ppm]
Cyclohexan d12	96	222
Toluol d8	100	231
Decan d22	164	205
Naphthalin d8	136	214
4-Methylcatechol d3	127	316
Fluoren d10	176	166
Phenanthren d10	188	196
4-Hydroxybenzophenone	198	329
Pyren d10	212	230
Chrysen d12	240	186

Tabelle 6: Parameter der GC-MS-Analyse

T (Column)	35 °C (1 min) - 10 K/min – 270 °C (5,5 min)
T (Injection)	270 °C
T (Detection)	250 °C
Split Ratio	5
P (Column)	50 kPa
V (Column)	1,2 ml/min
V (gesamt)	8,5 ml/min
Mass Range	35 – 300
Scan Interval	0,5 s
Threshold	100
Gain	1,5 kV

Da es sich bei dem verwendeten GC-MS um ein älteres Modell handelt, wurden ein Extrakt zusätzlich für eine Analyse mit einem GC-MS AGILENT 6890 von HP weitergegeben und die dabei detektierten PAK mit den eigenen Ergebnissen verglichen. Die Länge der dabei verwendeten GC-Säule betrug 30 m, der Durchmesser 0,32 mm und die Filmdicke 0,25 µm. Bei diesem Gerät konnte die Säulentemperatur bis auf 310 °C erhöht werden. Durch die höhere Säulentemperatur bestand die Möglichkeit, auch höhermolekulare PAK mit mehreren aromatischen Ringen (Molekülmassen über 250) zu detektieren. Um auch

polare Verbindungen nachweisen zu können, wurde in diesem Fall die Probe vor dem Einspritzen noch mit N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) derivatisiert.

Neben der Analyse der Feinstaubproben wurden Blindwertextraktionen (ohne Feinstaub und ohne Filter) und Filterextraktionen (mit einem unbenutzten Filter, ohne Feinstaub) durchgeführt. Die dabei auftretenden Verbindungen wurden entsprechend bei der Auswertung der Extraktionsproben des Feinstaubes als Blindwert betrachtet. Weiterhin wurde eine Probe geteilt und an Stelle von DCM eine Hälfte mit Hexan und die andere Hälfte mit Methanol versetzt, um den Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Ausbeute der Extraktion zu untersuchen. Mit Methanol konnte der Feinstaub weder durch Zentrifugation noch durch Filtern von dem Extrakt abgetrennt werden, was die Herstellung eines klaren, mittels GC-MS analysierbaren Extraktes verhinderte.

Die in der nachfolgenden Tabelle 7 aufgelisteten Proben wurden mit der beschriebenen Vorgehensweise analysiert. Die Feinstaubproben unterscheiden sich zum einen hinsichtlich des bei der Verbrennung verwendeten Brennholzes und zum anderen durch die Verwendung eines Katalysators im Abgasrohr vor der Probenahmestelle. Bei den Katalysatoren handelt es sich zum einen um einen Ofenkatalysator der Firma moreCat (12-14p) und zum anderen um ein beschichtetes Edelmetall-Drahtgestrick der Firma Heraeus. Ein weiterer Unterschied bestand in der Vorgehensweise bei der Probenahme. Während die Proben 1p-20p bei 70 °C aus dem Feuerungssystem entnommen wurden, lag die Probenahmetemperatur für die Proben 21p-26p bei 350 °C.

Tabelle 7: Untersuchte Feinstaubproben mit Angaben zur Verbrennung (Brennstoff, Feuerung mit/ohne Katalysator), Probenahme (Vorgehensweise und Temperatur), Datum der Probenahme (PN), Datum der Lagerung (LG) und eingesetzte Staubmenge

Nr.	Brennstoff	Feuerung	Probenahme	PN	LG	m [mg]
1p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	27.01.10	29.01.10	15,49
2p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	27.01.10	29.01.10	11,17
3p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	27.01.10	29.01.10	17,15
4p	NSH-Fichte	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	28.01.10	29.01.10	26,17
5p	NSH-Fichte	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	28.01.10	29.01.10	28,83
6p	NSH-Fichte	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	28.01.10	29.01.10	30,61
7p	SH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	29.01.10	01.02.10	11,22
8p	SH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	29.01.10	01.02.10	11,94
9p	SH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	29.01.10	01.02.10	9,27
10p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	16.02.10	17.02.10	8,44
11p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	16.02.10	17.02.10	10,84
12p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	VDI 2066, 70 °C	17.02.10	19.02.10	3,66
13p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	VDI 2066, 70 °C	17.02.10	19.02.10	5,76
14p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	VDI 2066, 70 °C	17.02.10	19.02.10	4,52
15p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	18.03.10	22.03.10	11,02
16p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	18.03.10	22.03.10	12,85
17p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	VDI 2066, 70 °C	18.03.10	22.03.10	11,71
18p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	VDI 2066, 70 °C	22.03.10	24.03.10	13,88
19p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	VDI 2066, 70 °C	22.03.10	24.03.10	12,25
20p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	VDI 2066, 70 °C	22.03.10	24.03.10	9,04
21p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	Siebboden, 350 °C	18.03.10	22.03.10	k. A.
22p	NSH-Buche	Wodtke, ohne Kat	Siebboden, 350 °C	18.03.10	22.03.10	k. A.
23p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	Siebboden, 350 °C	22.03.10	24.03.10	k. A.
24p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	Siebboden, 350 °C	22.03.10	24.03.10	k. A.
25p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	Siebboden, 350 °C	22.03.10	24.03.10	k. A.
26p	NSH-Buche	Wodtke, mit Kat	Siebboden, 350 °C	22.03.10	24.03.10	k. A.

Zur Analyse der anorganischen Komponenten im Staub wurden Eluatuntersuchungen entsprechend nach DIN EN 12457-4 und DIN EN ISO 10304-2 durchgeführt.

Nach Aufschluss der Staubproben entsprechend CEN wurden diese auf Metallgehalte nach DIN CEN/TS 15290, DIN 38405 und DIN EN ISO 17294-2 analysiert.

2.2.2 Ergebnisse

Brennstoffanalyse

Die Ergebnisse der Brennstoffanalysen für die unterschiedlichen Holzbrennstoffe sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Brennstoffanalysen für die unterschiedlichen Holzbrennstoffe

Brennstoff	H ₂ O- %	Aschegehalt %		Elementaranalyse %					Heizwert MJ kg ⁻¹	
		550°C	815°C	C	O	H	S	N	H _o	H _u
NSH Buche	9,9	0,57	0,38	50,4	43,9	5,56	n.n.	0,14	19,78	18,62
NSH Fichte	8,5	0,26	0,13	50,9	43,3	5,71	n.n.	0,12	20,21	19,03

Abgasparameter

In diesem Abschnitt sind die Abgasparameter Temperatur und der Volumenstrom sowie die für die Verbrennung charakteristischen Kenngrößen Kaminzug und Verbrennungsluftverhältnis aufgeführt.

Die aus der Verbrennung der verschiedenen Holzbrennstoffe resultierende Abgastemperatur ist in Abbildung 7 dargestellt. Hieran wird deutlich, dass die maximale Abgastemperatur bei der Verbrennung von NSH Buche im Mittel ca. 15 K höher liegt als bei der Konversion von NSH Fichte.

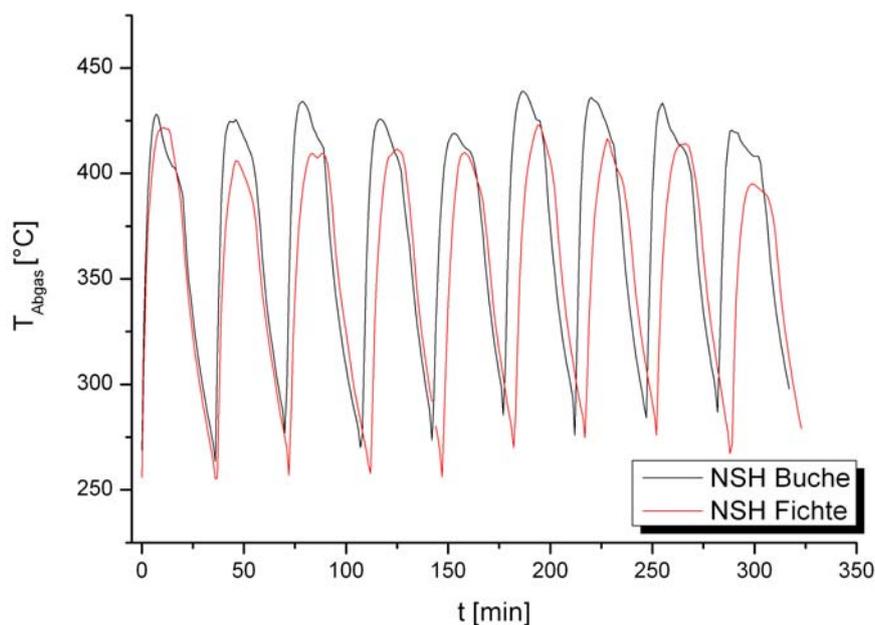


Abbildung 7: Temperatur im Abgasrohr während unterschiedlicher Abbrandzyklen bei der Verbrennung von NSH Buche und NSH Fichte

Der erfasste Abgasvolumenstrom ist in Abbildung 8 dargestellt. Die zyklischen Schwankungen des Volumenstroms sind auf die diskontinuierliche Brennstoffbeschickung des Kaminofens zurückzuführen.

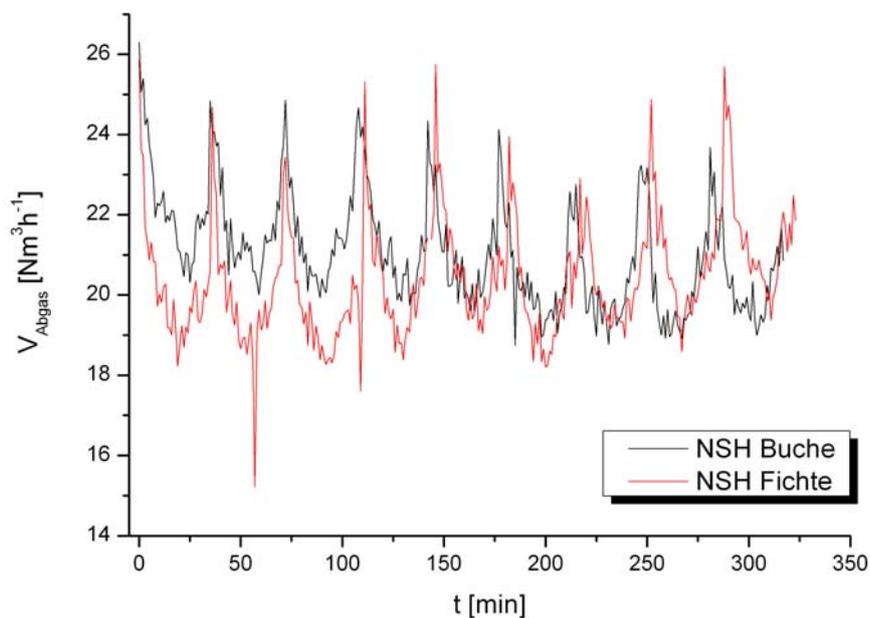


Abbildung 8: Volumenstrom im Abgasrohr während der einzelnen Abbrandzyklen bei der Verbrennung von NSH Buche und NSH Fichte

Die durchschnittliche und maximale Abgastemperatur bzw. Abgasvolumenstrom für die unterschiedlich verwendeten Holzbrennstoffe können aus Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Übersicht der durchschnittlichen und maximalen Abgastemperaturen und-volumenströme als Mittelwerte der unterschiedlichen Abbrandzyklen

Brennstoff	Abgastemperatur [°C]		Abgasvolumenstrom [Nm ³ h ⁻¹]		
	Mittlere	Maximum	Minimum	Mittlerer	Maximum
NSH Buche	377±50	439±7	19±1	21±1	26±2
NSH Fichte	355±49	423±8	15±3	20±1	26±2

Zusammenfassend ist zu sagen, dass aus der Verbrennung von NSH Buche im Vergleich zu NSH Fichte höhere Abgastemperaturen resultieren. Jedoch der Abgasvolumenstrom für die verwendeten Brennstoffe nahezu identisch ist.

Der statische Druck im Abgasrohr während der unterschiedlichen Abbrandzyklen ist in Abbildung 9 dargestellt.

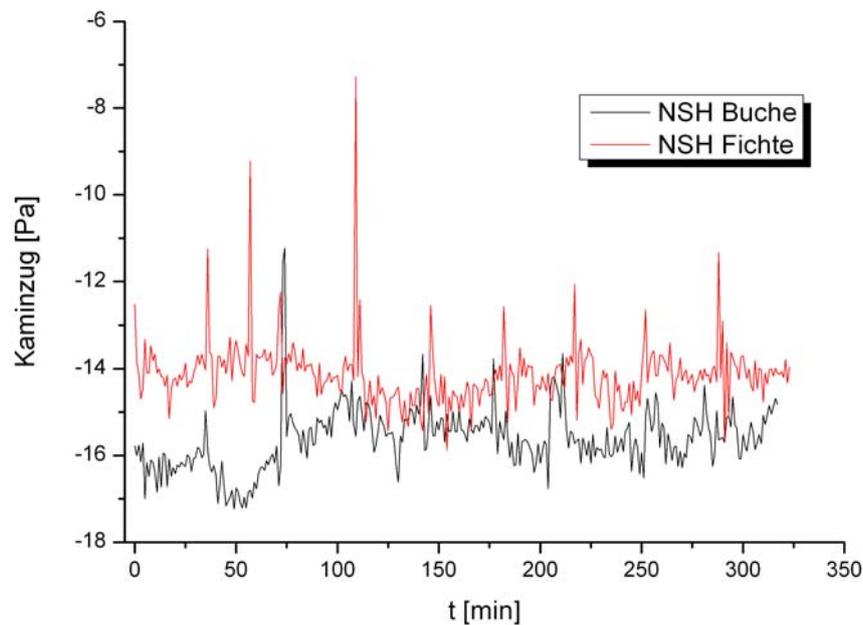


Abbildung 9: Statischer Druck (Kaminzug) im Abgasrohr während der einzelnen Abbrandzyklen bei der Verbrennung von NSH Buche und NSH Fichte

Dieser ist unter anderem abhängig vom dynamischen Druck und der vorliegenden Abgastemperatur. Außerdem bestimmt der Kaminzug das Verbrennungsluftverhältnis im Brennraum und somit die zur Oxidation zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge.

Das sich einstellende Verbrennungsluftverhältnis der unterschiedlichen Abbrände ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Berechnung des Verbrennungsluftverhältnisses erfolgte nach Gl. 2.

$$\lambda = \frac{0,21}{0,21 - x_{O_2}} \quad \text{Gl. 2}$$

Die Spitzen mit über 15 sind auf das notwendige Öffnen der Feuerraumtür zum Nachlegen von Brennstoff zurückzuführen.

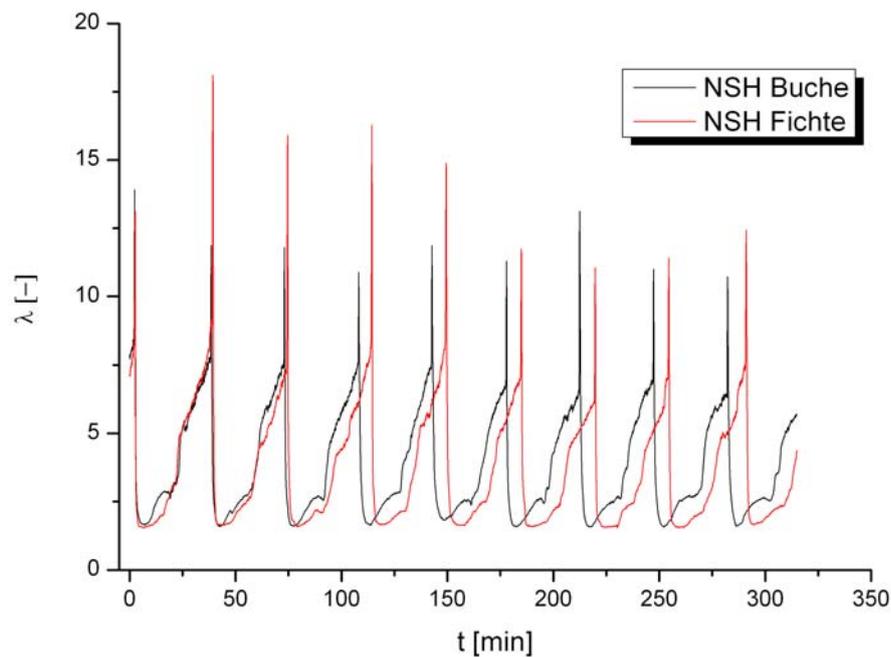


Abbildung 10: Verbrennungsluftverhältnis λ bei Verbrennung des jeweiligen Brennstoffes für die einzelnen Abbrandzyklen

Die zusammenfassende Gegenüberstellung des Kaminzugs und des vorherrschenden Verbrennungsluftverhältnisses, gemittelt über die einzelnen Abbrände, ist aus Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Übersicht der durchschnittlichen und maximalen Kaminzugs und Verbrennungsverhältnis als Mittelwerte der unterschiedlichen Abbrandzyklen

Brennstoff	Kaminzug [Pa]		Verbrennungsluftverhältnis λ [-]		
	Mittlerer	Maximum	Minimum	Mittleres	Maximum
NSH Buche	-15,6±0,7	-17,2±0,6	1,6±1	3,8±2	14±2
NSH Fichte	-14,1±0,8	-15,9±0,8	1,5±1	3,7±2	18±2

Hieraus wird deutlich, dass während der Verbrennung der unterschiedlichen Holzarten ähnliche Verbrennungsbedingungen im verwendeten Kaminofen vorlagen. Es herrschte ein relativ gleichmäßiger Kaminzug mit nur kurzen Ausbreisern aber einer sehr großen Schwankungsbreite je nach Brandphase vor. Lediglich der vorherrschende Kaminzug war bei der Verbrennung des Buchenholzes im Unterschied zum Fichtenholz geringfügig höher.

Gasförmige Emissionen

Die bei der Verbrennung von Biomasse entstehenden gasförmigen Emissionen werden in den folgenden Abbildungen (Abbildung 9-14) dargestellt. Hierfür wurden anhand der Emissionsmessungen mittels FTIR so genannte Leitkomponenten ausgewählt. Diese wurden als besonders relevant eingestuft und werden daher zur Beurteilung der Qualität der Verbrennung in dem ausgewählten Kaminofen herangezogen.

In Abbildung 11 ist die Kohlenstoffmonoxidkonzentration während der Verbrennungsphasen für die beiden Brennstoffe dargestellt. Diese steigt bei der pyrolytischen Zersetzung und Vergasung (Anfahrpha-

se) der Holzbrennstoffe stark an. Anschließend fällt die CO-Konzentration ab, da ein gewisser Teil an CO durch den vorhandenen Luftsauerstoff oxidiert und somit abgebaut wird. Dieser Abschnitt wird als quasistationäre Verbrennungsphase bezeichnet. Andererseits steigt die Konzentration an CO während der Ausbrandphase wieder an. Die Emissionsspitze beim Nachlegen ist auf zu geringe Brennraumtemperaturen zurückzuführen. Die CO-Konzentration bei der Verbrennung von fester Biomasse wird zur Beurteilung der Ausbrandqualität von Feuerungsanlagen und damit einhergehend als gesetzlicher Grenzwert herangezogen.

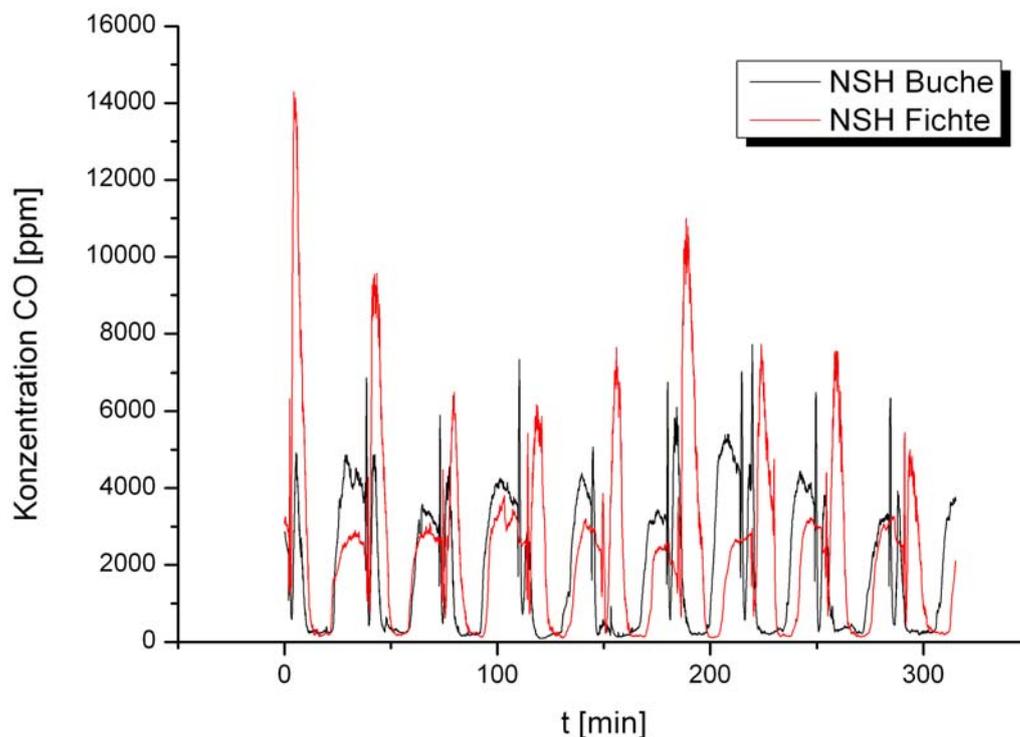


Abbildung 11: Kohlenstoffmonoxidkonzentration während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe

Die Emissionen an Methan und die Summe an organischen Kohlenstoff, als Summenparameter für unverbrannte flüchtige Kohlenwasserstoffe (vgl. Abbildung 12 und Abbildung 13), für die Verbrennung der unterschiedlichen biogenen Festbrennstoffe, zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Kohlenstoffmonoxidkonzentration. Jedoch sind diese in der Regel eine Größenordnung geringer. Als ein Hauptvertreter der Kohlenwasserstoffe wurde Methan identifiziert und daher als Leitkomponente ausgewählt.

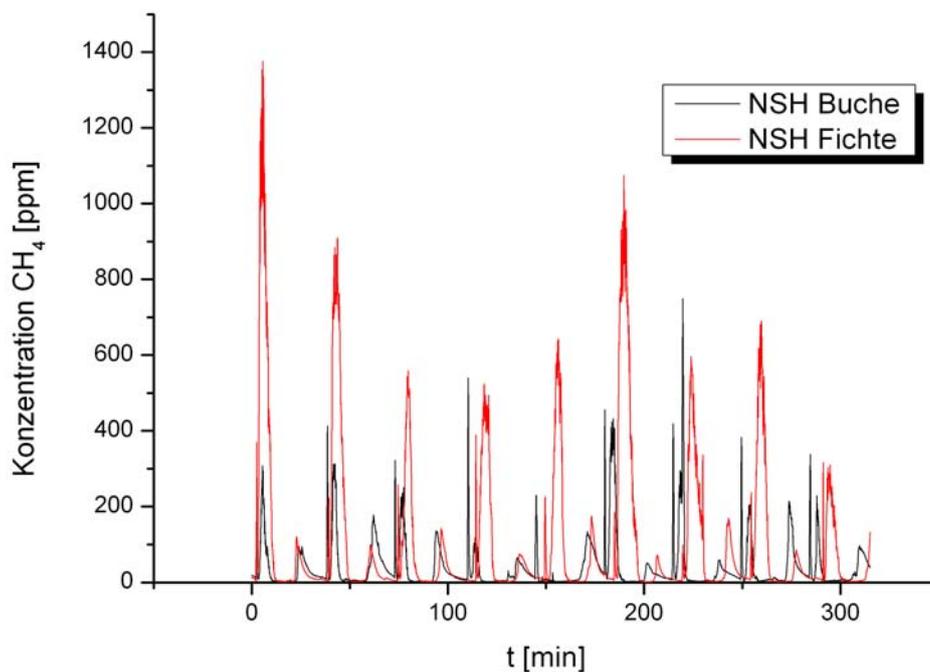


Abbildung 12: Methankonzentration während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe

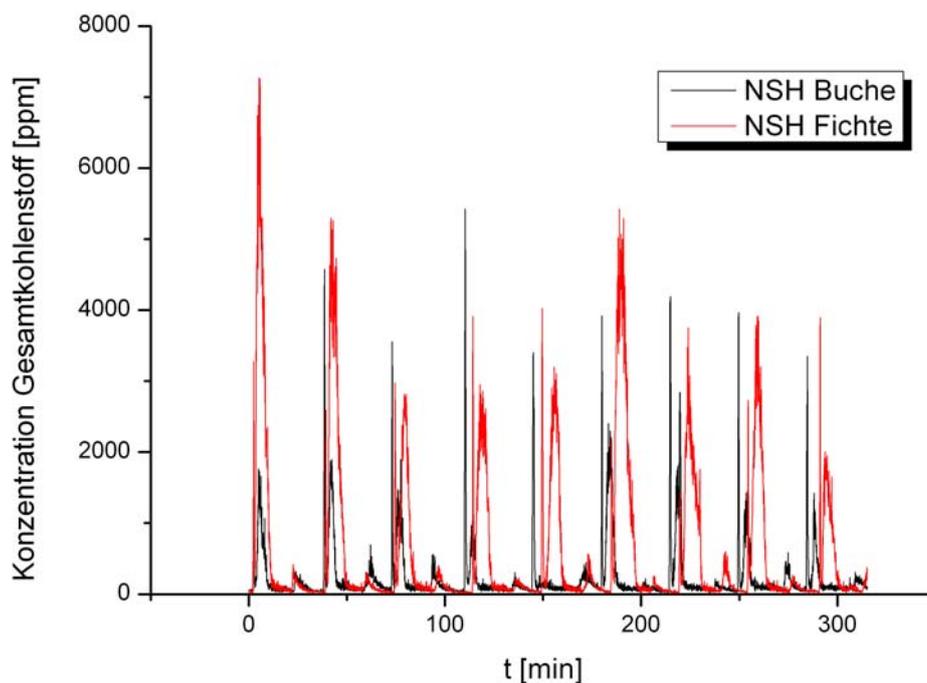


Abbildung 13: Konzentration Gesamtkohlenwasserstoffe als org.-C während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe

Als eine wesentliche Komponente der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde Benzol (siehe Abbildung 14) ausgewählt.

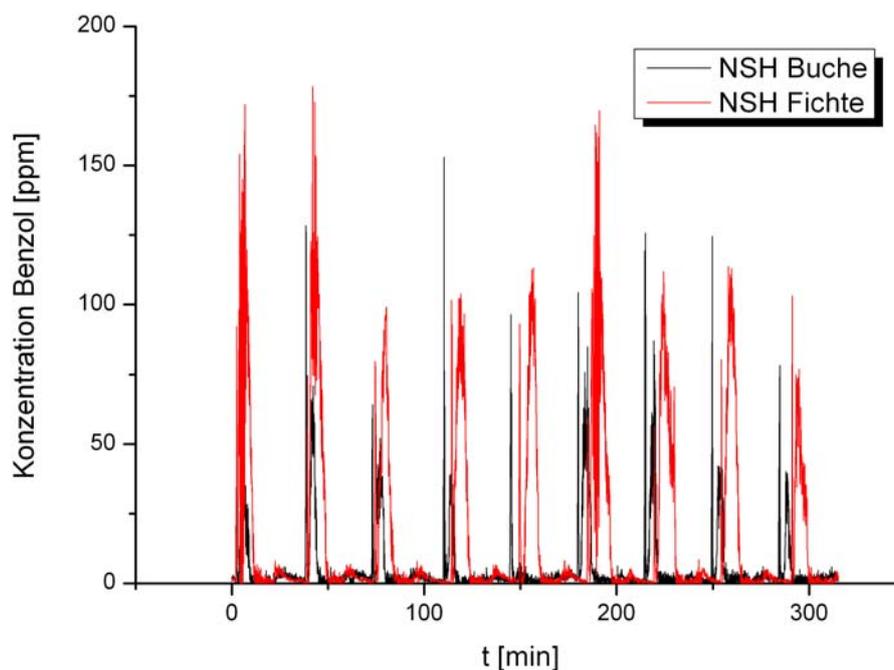


Abbildung 14: Konzentration Benzol während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe

Die Acetylenkonzentration im Abgasvolumenstrom ist in Abbildung 15 dargestellt. Diese Komponente wurde näher betrachtet, da sie als Vorläuferverbindung für die PAK- und Rußbildung gilt und somit durch Wachstums- und Oxidationsreaktionen zur Bildung von so genannten höhermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) beiträgt.

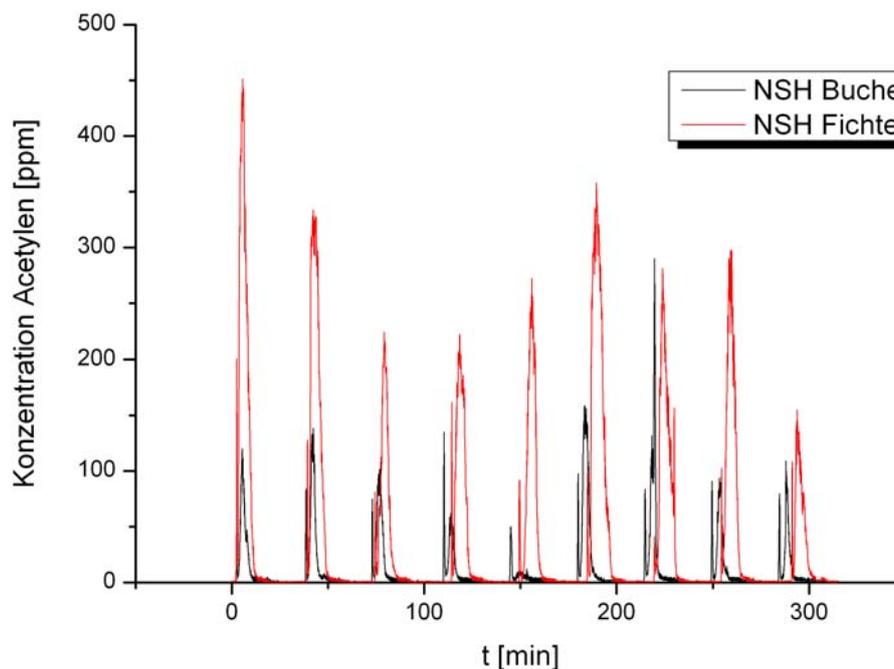


Abbildung 15: Konzentration Acetylen während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe

Die zusammenfassende Darstellung der über die einzelnen Abbrandzyklen gemittelten Schadstoffkonzentrationen der unterschiedlichen Komponenten ist in Tabelle 11 zu finden. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Schadstoffkonzentrationen bei der Verbrennung von NSH Fichte deutlich höher sind als die Konzentrationswerte für das NSH Buche.

Tabelle 11: Übersicht der Ergebnisse als Mittelwerte (35 min Abbrand) der einzelnen Schadstoffkomponenten für den jeweiligen Holzbrennstoff

Brennstoff	NSH Buche		NSH Fichte	
	[ppm]	[mg Nm ⁻³ 13% O ₂]	[ppm]	[mg Nm ⁻³ 13% O ₂]
Kohlenstoffmonoxid	1897	2670	2453	3175
Methan	42	34	108	80
Gesamt org.-C	249	150	610	338
Benzol	6	24	17	61
Acetylen	11	14	41	49

Staubanalysen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die Analytik der partikelförmigen Emissionen aufgeführt. Dazu gehören u.a. die Gesamtstaubmasse, Elementarer/Organischer Kohlenstoffgehalt, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, anorganische Bestandteile und der Metallgehalt der Staubproben.

Gesamtstaub. Die Massenkonzentration für die Gesamtstaubmessungen nach den beiden unterschiedlichen Verfahren sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Messwerte der Gesamtstaubmessung der verschiedenen Brennstoffe in Anlehnung an die VDI 2066 nach den beiden Probenahmeverfahren

Brennstoff	Verfahren	Durchgangsnummer [mg Nm ⁻³ 13%O ₂]									\bar{c}	σ	Streuung	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9			Min	Max
NSH Buche	VDI	124	121	127							124	3	121	127
	VDI 70°C				121	91	126	130	106	97	112	16	91	130
NSH Fichte	VDI	253	273	186							238	45	186	273
	VDI 70°C				186	219	223	228	206	217	213	15	186	228

Es ist zu erkennen (vgl. Abbildung 16), dass der Gesamtstaubgehalt bei der Verbrennung von NSH Fichte ca. doppelt so hoch ist wie bei der Verbrennung von NSH Buche.

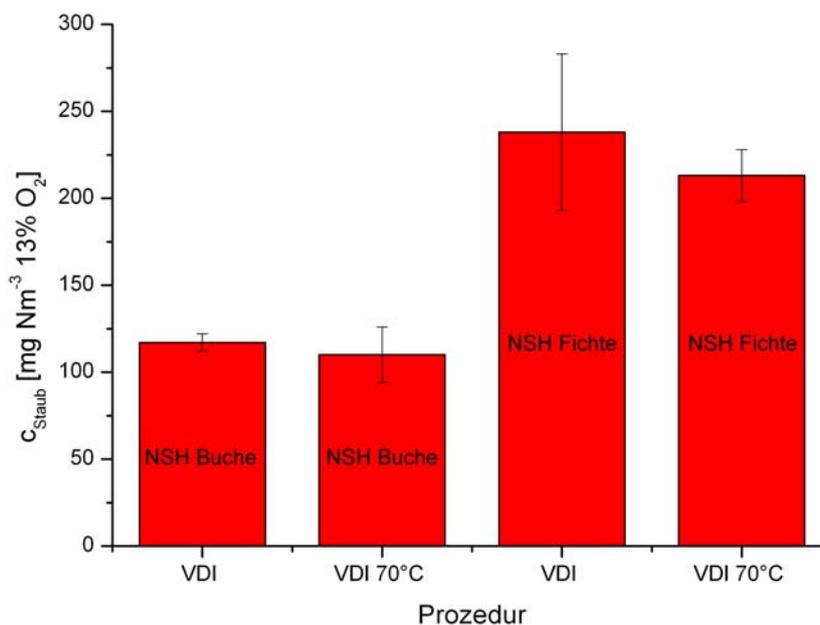


Abbildung 16: Gesamtstaubkonzentration im Abgas in Abhängigkeit vom Probenahmeverfahren und dem eingesetzten Brennstoff

Elementarer/Organischer Kohlenstoffanteil (EC/OC). Die Ergebnisse für die Analyse der Staubproben auf elementaren und organischen Kohlenstoffgehalt sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: EC/OC Konzentration der verschiedenen Brennstoffe

Brennstoff	Konzentration [g kg ⁻¹ OS]		Mittelwert		Standardabweichung	
	EC	OC	EC	OC	EC	OC
NSH Buche	714,2	16,4	659,1	16,2	49,8	0,2
	645,8	16,2				
	617,4	16,1				
NSH Fichte	802,6	26,8	811,9	25,9	10,8	3,2
	823,8	28,5				
	809,3	22,3				

In Abbildung 17 sind die die gemittelten Werte für die EC/OC Konzentration der Staubproben des jeweiligen Brennstoffs dargestellt. Hieran lässt sich erkennen, dass sich die Konzentrationsangaben in Bezug auf den organischen/elementaren Kohlenstoffgehalt nur geringfügig unterscheiden.

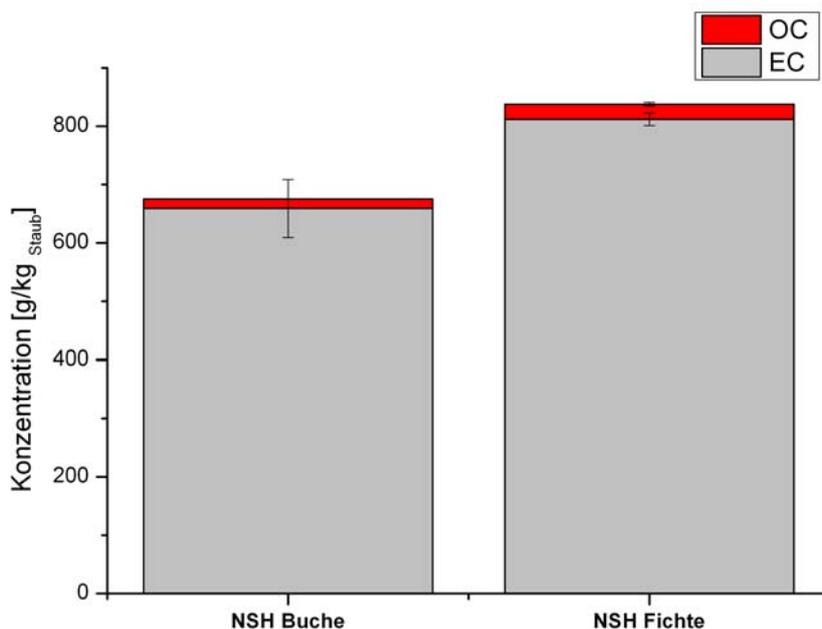


Abbildung 17: EC/OC Konzentration der Staubproben in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Die Wiederfindung der zugegebenen Standardsubstanzen wurde anhand des Vergleichs von Blindwert-, Filter- und Feinstaubextrakten überprüft. Um die grundsätzliche Eignung der Vorgehensweise bei Durchführung der einzelnen Extraktionen zu prüfen, wurde untersucht, inwieweit die zugegebenen Standardverbindungen in den Blindwertextrakten (mit und ohne Filtermaterial) und bei den Extrakten der Asche mittels GC-MS-Analytik detektiert werden können. Insbesondere sollte geklärt werden, inwieweit eine Sorption am Filtermaterial erfolgt und ob beim Einengen des Extraktes eine signifikante Verflüchtigung der Verbindungen eintritt. Darüber hinaus sollte ermittelt werden, wie die Adsorption an der Asche und die Extrahierbarkeit aus der Asche die Wiederfindung beeinflussen.

In den Blindwert- und Filterextrakten wurden alle verwendeten Standards wiedergefunden. Bei stärkerer Einengung der Probe wurden schwerflüchtige Verbindungen wie PAK erwartungsgemäß angereichert und leichtflüchtige wie Cyclohexan d12 hingegen abgereichert. Bei den Filterextrakten wurden zusätzlich deutlich kleinere Peakflächen der PAK ab Fluoren d10 bis hin zum höchsten eingesetzten PAK Chrysen d12 sowie von 4-Hydroxybenzophenon im Vergleich zu Toluol d8, Decan d22 und Naphthalin d8 beobachtet. Dies deutet auf eine teilweise Sorption dieser PAK an dem Filtermaterial hin.

Für die Feinstaubproben zeigte sich, dass die Extraktion polarer, organischer Verbindungen nur bedingt möglich ist. Die polare Verbindung 3-Methylcatechol d3 verschwand bei den meisten Extrakten aus dem Lösungsmittel. Dies war vermutlich auf eine Anlagerung an den Feinstaub zurückzuführen, wobei der aus der Verbrennung des Fichtenholzes stammende Feinstaub eine Ausnahme bildete. Im Gegensatz dazu waren die PAK immer extrahierbar, wobei jedoch auch eine partielle Sorption dieser Verbindungen am Feinstaub bzw. am Filter stattfand und somit nicht die Gesamtmenge extrahiert war. Eine deutlich verringerte Peakfläche, beispielsweise im Vergleich zu Decan und Toluol, trat bei den PAK ab Fluoren d10 und auch bei 4-Hydroxybenzophenon auf. Eine quantitative Bewertung ist demnach nur durch-

fürbar, wenn eine Standardsubstanz mit vergleichbarem Sorptionsverhalten vorliegt. Leichtflüchtigere Verbindungen wie Cyclohexan, Decan und Toluol können gut extrahiert werden. Es besteht jedoch die Gefahr, dass sie bei zu starker Einengung des Extraktes aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit verloren gehen. In Abbildung 18 sind exemplarisch für einige charakteristische Proben die Verhältnisse zur Wiederfindung dargestellt. Hierdurch wird die Problematik, bei den einzelnen Proben eine reproduzierbare Wiederfindung zu erhalten, verdeutlicht.

Der Einsatz von Hexan als Extraktionsmittel erhöht die Extraktionsausbeuten der unpolaren Verbindungen wie PAK, jedoch sind die polaren Verbindungen (3-Methylcatechol d3, 4-Hydroxybenzophenon) in diesem Fall gar nicht sichtbar. Um quantitative Aussagen zu allen detektierten Substanzen zu erhalten, könnten parallele Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden. Für die Detektion von stark polaren Verbindungen ist nach der Extraktion noch eine Derivatisierung notwendig.

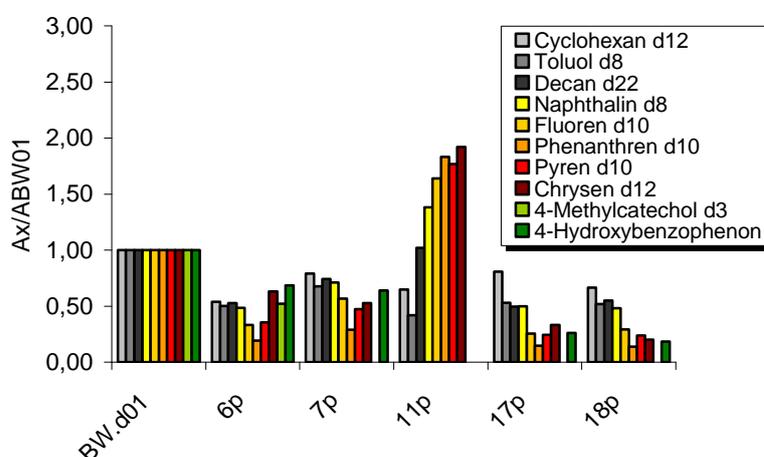


Abbildung 18: Wiederfindung der Standardverbindungen in den Feinstaubextrakten, dargestellt als Verhältnis der Peakfläche der Standardverbindungen in Probe X (A_X) zu der Peakfläche in der Blindwert-einspritzung BW.d01.

Proben (Angaben: *Feuerholz, mit/ohne Kat., Extraktionsmittel*): 6p (NSH-Fichte, ohne Kat., DCM), 7p (SH-Buche, ohne Kat., DCM), 11p (NSH-Buche, ohne KAT., Hexan), 17p (NSH-Buche, ohne Kat., DCM), 18p (NSH-Buche, mit Kat., DCM).

Qualitative Auswertung. Bei der Auswertung der Extrakte wurden die auftretenden Peaks übergreifenden Stoffgruppen zugeordnet. Im Allgemeinen wurde zwischen aliphatischen Verbindungen (mit kettenförmiger oder auch zyklischer Struktur), Siliziumverbindungen (Fragment 73), Benzolderivaten (einem Ring mit Rest) und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) unterschieden. Bei den als PAK und Benzolderivaten identifizierten Peaks konnten dem Spektrum größtenteils zwei bis drei Verbindungen zugeordnet werden. Für die weiteren Peaks konnte größtenteils nur die jeweilige Stoffgruppe benannt werden, eine genauere Zuordnung war oft nicht möglich. Um eine Einschätzung der Bandbreite der aus den Proben 1p-20p extrahierten Verbindungen zu geben, wurden jeweils die Verbindungen mit den größten Peakflächen aus den Proben bestimmt und für alle Proben gegenübergestellt. Im Unterschied zu den Proben, bei denen die Probenahme bei 70 °C erfolgte, wurden aus den Feinstaubproben 21-26p, wo die Probenahme bei 350 °C stattfand, kaum Verbindungen extrahiert. Es traten lediglich einige aliphatische Verbindungen, wenige Aromaten (Toluol, Chlorbenzol, Acetophenon und α,α -Dimethyl-Benzylalkohol) sowie Siliziumverbindungen auf. Deshalb wird auf diese Proben in der nachfolgenden Auswertung nicht mehr eingegangen. Die Herkunft der Siliziumverbindungen wird nachfolgend bei den

Erläuterungen zu den Ascheproben noch diskutiert. Im Ergebnis einer Methodenharmonisierung sollten Staubproben zur weiteren Charakterisierung nur bei Temperaturen um 70 °C oder kleiner gewonnen werden.

In den Proben sind es häufig Benzol und Benzolderivate, die die größten Peakflächen zeigen. Eine Ausnahme bilden die Proben aus der Fichtenholzverbrennung, wo PAK die Verbindungen mit den deutlich größten Peakflächen sind. Die aromatischen Verbindungen mit den größten Peakflächen sind in den meisten Proben immer vorhanden. Bei Toluol und Chlorbenzol ist hinsichtlich der Größenordnung keine Tendenz für die unterschiedlichen Proben zu erkennen. Die auftretenden funktionalisierten Benzolderivate mit Carbonyl-, Hydroxy- und Methylgruppen haben in den Proben der Fichtenholzverbrennung tendenziell eine geringere Intensität als in den anderen. Parallel dazu wurden für diese Proben wesentlich höhere Konzentrationen der PAK gemessen. Allgemein befand sich in den Proben eine große Bandbreite an PAK, welche meist auch einen signifikanten Anteil der Extrakte ausmachte. Zu den PAK mit den größten Peakflächen gehören oxidierte PAK genauso wie unoxidierte PAK bis hin zu Verbindungen mit einer Massenzahl von 276 und 252. Während Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Benzo[ghi]fluoranthren, Chrysen und Benzantracen in fast allen Extrakten auftraten, wurden die höheren PAK mit den Molekülpeaks 252, 254 und 276 bei den Proben aus der Buchenholzverbrennung oftmals nicht detektiert. Eine parallel durchgeführte Analyse von zwei Extrakten mit einem sensitiveren GC-MS zeigte jedoch, dass die höheren PAK auch in den weniger belasteten Proben auftreten, nur nicht in derselben Größenordnung.

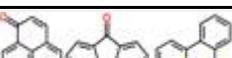
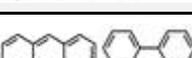
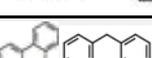
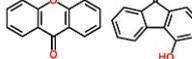
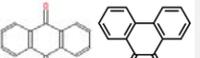
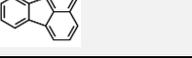
Die Verbindungen Trichlorethylen und Tetrachlorethan sowie 1-Ethylbutyl-Hydroperoxid und 1-Methylpentyl-Hydroperoxid treten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel auf. Die ersten beiden Substanzen befinden sich in allen mit Dichlormethan hergestellten Extrakten, fehlen aber bei der mit Hexan extrahierten Probe. Die beiden Letzteren dagegen wurden lediglich in der mit Hexan extrahierten Probe gefunden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Verbindungen um Verunreinigungen in den jeweiligen Lösungsmitteln handelt.

Diverse kettenförmige oder verzweigte bzw. nicht-aromatische Verbindungen sind in den meisten Proben vorhanden, zum Teil haben diese auch eine sehr hohe Intensität. Einige treten in allen Proben auf, andere nur vereinzelt in manchen Proben. Aufgrund der großen Bandbreite und ähnlicher Massenspektren beispielsweise bei den kettenförmigen Aliphaten war eine genauere Zuordnung bzw. Aufstellung meist nicht möglich. Es kommen beispielsweise Ester und Alkane aber auch verzweigte und zyklische Verbindungen vor. Eine Substanz dieser Klasse, welche in manchen Proben auftrat und genau zugeordnet werden konnte, ist Levoglucosan. Sie ist eine Tracerverbindung für die Biomasseverbrennung und entsteht bei der thermischen Zersetzung von Zellulose. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff waren in den Verbindungen weitere Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff und Chlor enthalten. Besonders auffällig waren die, teilweise mit großer Häufigkeit auftretenden, vermutlich siliziumhaltigen Verbindungen mit den Fragmenten 73, 147 sowie auch 221 und 281. Die Herkunft dieser Verbindungen ist jedoch nicht eindeutig zuzuordnen. Da sie in den Blindläufen nicht auftraten, sollten sie aus der Asche extrahiert worden sein. Jedoch kann die Beanspruchung der Säule bzw. das Anlösen des Säulenmaterials sich bei den Extrakten mit möglicherweise aggressiven Verbindungen aus der Asche von den Blindläufen ohne Asche unterscheiden. Somit ist nicht auszuschließen, dass die siliziumhaltigen Verbindungen dem Säulenmaterial durch so genanntes Säulenbluten entstammen.

Neben den Betrachtungen zur Bandbreite der extrahierten organischen Kohlenwasserstoffe wurden aufgrund ihrer Relevanz als Umweltschadstoffe in den Untersuchungen insbesondere die extrahierten PAK betrachtet. In Tabelle 14 sind die in den Proben gefundenen und zugeordneten PAK aufgelistet, geordnet nach ihrer Retentionszeit mit Angabe der intensivsten Fragmente und der Struktur. Das Vorhandensein der für eine Fragmentierung angegebenen Verbindungen ist möglich, aber nicht zwingend. Es ist lediglich sicher, dass jeweils mindestens eine der möglichen Verbindungen auftritt, welche davon konnte nicht in jedem Fall genau bestimmt werden. Dafür wäre eine Kalibrierung mit Standards für alle möglichen Substanzen notwendig gewesen. Unter der Vielzahl an Verbindungen der Stoffgruppe der PAK werden bei analytischen Untersuchungen hauptsächlich 16 ausgewählte Verbindungen (EPA-PAK) stellvertretend betrachtet. Dazu zählen Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Dibenzo[a,h]anthracen, Indeno[1,2,3cd]pyren und Benzo[ghi]perylen. Wie in Tabelle 14 zu erkennen, wurde die Mehrheit dieser EPA-PAK in den untersuchten Proben detektiert oder wie bei Fluoren deren deuterierte Standardverbindung wiedergefunden. Es traten sogar noch Verbindungen mit höheren Molekülmassen bis hin zu Coronen auf. Neben den unoxidierten PAK traten ebenso oxidierte Chinon- und Furanverbindungen auf. Die letzten beiden Verbindungen der Tabelle 14 mit Peaks bei Massenzahlen von 278 und 300 wurden nicht im regulären Lauf detektiert, sondern lediglich in den Blindläufen (GC-MS-Lauf ohne Einspritzung) gefunden, die zwischen den Einspritzungen der Extrakte der Proben aus der Fichtenholzverbrennung durchgeführt wurden. Dies deutet auf eine Verschleppung dieser Verbindungen zwischen den einzelnen GC-Läufen hin, da deren Retentionszeit die Dauer eines vorangegangenen Laufes überstieg. Da die Höhe der Säulentemperatur durch deren Materialeigenschaften limitiert ist, konnten die PAK mit einer Größe ab fünf oder sechs aromatischen Ringen mit der verwendeten Analytik nicht mehr ordnungsgemäß detektiert werden.

Mit dem GC-MS AGILENT 6890, bei dem eine Säulentemperatur bis zu 310 °C realisiert werden konnte, und der derivatisierten Probe, ist dies jedoch möglich, wie die zusätzlich durchgeführte Vergleichsanalyse zeigte. Die höhermolekularen PAK mit einem Molekülpeak von 276, 278 und 300 wurden mit dem verwendeten Gerät GC-17A/QP 5000 nur in den stark belasteten Fichtenholzproben detektiert, während sie bei der Verwendung des AGILENT 6890 GC-MS neben weiteren höheren PAK in den Extrakten der Buchenholzasche sichtbar waren. Bei der Vergleichsanalyse wurden zwar einige niedermolekulare PAK wie Naphthalin und Phenanthren nicht gefunden, jedoch traten deutlich mehr höhere PAK auf mit Molekülpeaks über 254 bis hin zu 302. Das Wegfallen der niederen PAK könnte ggf. auf deren Verflüchtigung zurückzuführen sein, da die Vergleichsanalyse nach einer wesentlich längeren Lagerdauer des Extraktes vorgenommen wurde. Ebenso wurden mehrere oxidierte PAK detektiert, welche ohne Derivatisierung mit dem GC-17A/QP 5000 gar nicht sichtbar waren. Die durch die Derivatisierung und Verwendung des GC-MS AGILENT 6890 zusätzlich detektierten PAK (neben den schon in Tabelle 14 aufgeführten PAK) sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 14: Überblick über die detektierten PAK mit zugehörigen Fragmenten und möglichen Strukturformeln (Strukturformeln aus www.chemspider.com).

Fragmente	mögliche Verbindungen	mögliche Struktur
128	Naphthalin	
152,76,63	Acenaphthylen, Biphenylen	
144,115,9,72, 63,50	Naphthol	
168,139,114/ 113,84	Dibenzofuran	
168,140,70/69	Acenaphthenon	
180,152/151, 126/125,76,63	Phenalenon, Fluorenon, Benzocinnolin	
178,152,89,76	Anthracen, Phenanthren	
194,166/165, 139,82	Phenanthrenol, Anthron	
184,155,128	2-Dibenzofuranol, Dibenzo-p-dioxin	
182,154,126, 76,63,50	1,2-Acenaphthylendion, 1H-Benz[f]indene-1,2,3-trion	
196,168,139	Xanthon, 4-Hydroxy-9-fluorenon	
208,180,152,76	9,10-Anthrachinon, 9,10-Phenanthrendion	
204,203,202, 101	Phenyl-naphthalin	
198,154,126, 99/98,87,74,63, 50	Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid	
204,176/174, 150,102,88,75	Cyclopentaphenanthrenon	
203,202,200, 101,88	Fluoranthren	
202/203/200, 101,89	Pyren	
194,165,139, 97,82,69	Anthron, Phenanthrenol	

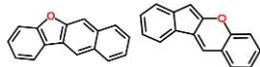
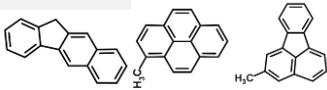
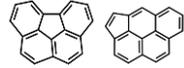
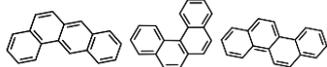
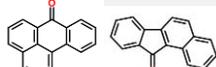
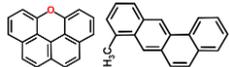
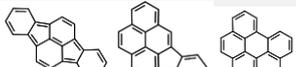
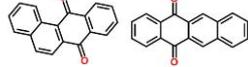
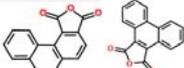
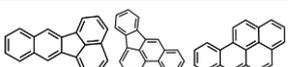
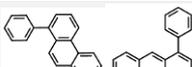
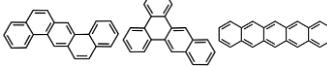
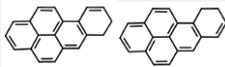
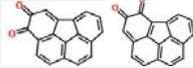
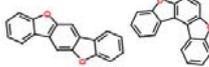
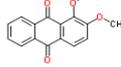
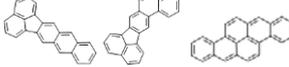
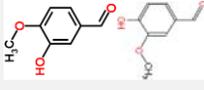
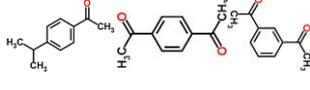
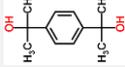
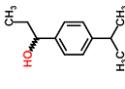
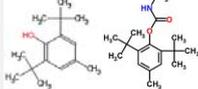
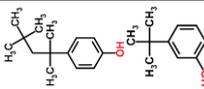
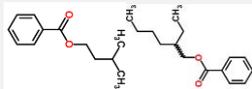
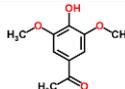
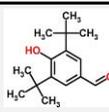
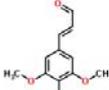
Fragmente	mögliche Verbindungen	mögliche Struktur
218/219,189, 109,94	Benzonaphtholfuran, Indeno[2,1-b]chromen	
216/215,189, 108	11H-Benzo[a]fluoren, Methyl-Pyren, Methyl-Fluoranthren	
226, 112/113	Benzo[ghi]fluoranthren, Cyclopenta[cd]pyren	
230,201,100/ 101	1-Pyren-carboxaldehyd	
228,113/114, 101,88	4-Ring-Verbindung wie Benz[a]anthracen, Benzo-phenanthren,Chrysen, Triphenylen	
230/231,202/ 200,101/100, 88,75/74	7H-Benzanthracen-7-on, 11H-Benzofluoren-11-on	
242,213,121, 106	Naphthol [2,1,8,7-klmn] Xanthen, Methyl-Benz[a]anthracen	
276,138/137, 125	Indeno[1,2,3-cd]fluoranthren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Benzo[ghi]perylen	
258,230,202, 101,88,75	Benz(A)-Anthracen-7,12-dion, 5,12-Naphthacendion	
248	Phenanthro-furan-dion	
252,126/125, 113/112,(100)	Benzo[k]fluoranthren, Benzacephenanthrylen, Benzo[a]pyren, Perylen	
254,226,113	Phenyl-Phenanthren/Anthracen	
278,139/138/ 137,125,113	5 Ring (Dibenz[a,h]anthracene, Benzo[b]triphenylen, Pentacen, 1,2:7,8-Dibenzophenanthren)	
300,151/150, 137	Coronen	

Tabelle 15: Überblick über die zusätzlich detektierten PAK mit Molekülpeak und möglichen Strukturformeln aus der Analyse mit dem GC-MS AGILENT 6890 und einer Säulentemperatur bis zu 310 °C sowie Derivatisierung mit BSTFA (Strukturformeln aus www.chemspider.com).

Molekülpeak	mögliche Verbindungen	mögliche Struktur
202	Acephenanthrylen	
254	Dihydro-Benzo[a]pyren	
254	6H-Benzo[cd]pyren-6-on	
256	Benzo-fluoranthren-dion	
258	Benzo-bisfurane	
266	bspw. Methylperylen	
268	Dimethoxy-9,10-anthraquinonene	
276	Anthranthren	
280	Dibenzo[a,c]fluoren-13-on	
290	bspw. Methylbenzo[ghi]perylen	
302	Naphthofluoranthren, Dibenzopyren	

Bei der Betrachtung der extrahierten Verbindungen mit der größten Intensität wurde deutlich, dass in den Proben mit weniger PAK, die Benzolderivate, welche aus einem aromatischen Ring und einem Rest bestehen, einen großen Anteil einnehmen. In Tabelle 16 wird ein Überblick über die aus den Proben extrahierten Benzolderivate gegeben, welche einer oder mehreren ähnlichen Verbindungen der Datenbank zugeordnet werden konnten. Neben dem aromatischen Ring bestehen diese Verbindungen aus aliphatischen Ketten und funktionellen Gruppen wie Hydroxy-, Methyl- oder Carbonylgruppen.

Tabelle 16: Überblick über die detektierten Benzolderivate (Strukturformeln aus www.chemspider.com).

Fragmente	mögliche Verbindung(en)	mögliche Struktur
92,91,65,51,39	Toluol	
106,105,77,51,50,39	Benzaldehyd	
94,66,65,55,50,39	Phenol	
120,105,77,51,50,43	Acetophenon	
122,105,77,51,39	Benzoessäure	
152,151,137,123,109,81,65,53,39	Isovanillin oder Vanillin	
162,147,119,91,77,76,50,43	4-Isopropylacetophenon oder 1,4-Diacetylbenzol oder 1,3-Diacetylbenzol	
179,161,119,91,77,59,43	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,4-benzendimethanol	
163,145,121,105,91,77,65,51,43	α -methyl-3-(1-methylethyl)-Benzenethanol	
220,205,177,145,105,91,81,67,57,41	Butylhydroxytoluol oder Terbutol	
135,119,107,95,91,77,65,57,51,41	4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-Phenol oder M-tert-butyl-Phenol	
123,105,77,70,55	3-methyl-1-Butanol-Benzoat oder 2-Ethylhexylester-Benzoessäure	
196,181,153,138,123,108,93,65,53,43	1-(4-Hydroxy-3,5-Dimethoxyphenyl)-Ethanon (Acetosyringon)	
234,219,191,175,159,131,115,91,88,65,57,41	3,5-Di-tert-Butyl-4-Hydroxybenzaldehyd	
208,180,177,165,137,133,119,105,94,91,77,65,53,51,39	3,5-Dimethoxy-4-Hydroxycinnamaldehyd	

Quantitative Auswertung: Für die aus dem Feinstaub extrahierten PAK wurde die ermittelte Peakfläche mit Hilfe einer gleichwertigen Standardsubstanz in eine auf die Masse des Feinstaubes bezogene Massenkonzentration c_{PAK} (in Ma.-%) umgerechnet. Als Vergleichskriterien für die Wahl der entsprechenden Standardsubstanz wurden die Anzahl der aromatischen Ringe bzw. die Struktur der Verbindungen verwendet. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 3.

$$c_{PAK} = \frac{c_{St} \cdot m_{SL}}{m_F} \cdot \frac{A_x}{A_{St}} \quad \text{Gl. 3}$$

c_{PAK}	Massenkonzentration PAK im Feinstaub
c_{St}	Konzentration Standardverbindung in Stammlösung
m_{SL}	Zugegebene Masse Stammlösung
m_F	Masse des analysierten Feinstaubes
A_x	Peakfläche der extrahierten Substanz
A_{St}	Peakfläche der Standardsubstanz im Extrakt der Probe

Zum Vergleich der einzelnen Proben wurden die Teilkonzentration in ppm für PAK mit einer Anzahl von 2, 3, 4 sowie 5+ (5 und mehr) aromatischen Ringen und die Gesamtkonzentration aller PAK gegenübergestellt. Die errechnete Konzentration ist jedoch nur eine Näherung der realen, da eine genaue Berechnung nur für die PAK möglich ist, wo der dazugehörige deuterierte PAK als Standard vorliegt. In diesem Fall wären das lediglich Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Chrysen. Aufgrund der Bandbreite der extrahierten Verbindungen waren die Zugabe einer passenden Standardverbindung und damit die Berechnung einer auf die Asche bezogenen Konzentration nicht für alle extrahierten Substanzen möglich.

Für die Feinstaubproben, welche aus der Verbrennung unterschiedlicher Brennstoffe stammen, zeigten sich deutliche Unterschiede in den Konzentrationen der PAK (siehe Abbildung 19). Aus den Feinstäuben der Fichtenholzverbrennung (4p-6p) wurden deutlich mehr PAK extrahiert als aus denen der Buchenholzverbrennung (1p-3p und 7p-9p). Die Gesamtkonzentration liegt bei den Proben aus Fichtenholz um das Zehn- bis Zwanzigfache höher. Bei der Betrachtung der in Abhängigkeit von der Ringanzahl bestimmten Teilkonzentrationen fällt auf, dass der Unterschied zwischen Buchenholz- und Fichtenholzproben mit steigender Ringanzahl zunimmt. Während die Konzentration der Verbindungen mit zwei aromatischen Ringen bei den Feinstaubproben aus Fichte in etwa viermal so groß ist wie bei denen aus Buche, erhöht sich die Konzentration für Verbindungen mit vier aromatischen Ringen um das Fünfzehnfache und bei fünf und mehr Ringen sogar um das über Hundertfache. Da die durchgeführte Analyse nur eine begrenzte Detektion der PAK ermöglicht, bis zu einer Größe von fünf bis sechs Ringen, kann der tatsächliche Unterschied der Konzentration aller PAK zwischen den Proben auch weitaus höher sein. Bei dem Vergleich der Einzelproben, welche unter identischen Versuchsparametern genommen wurden, ist eine große Schwankung bei der Konzentration der PAK sichtbar. Dies wird insbesondere bei den Proben 4p bis 6p deutlich. Die maximale Spannweite liegt hier zwischen Probe 4p und 6p bei rund 5,3 Ma.-%. Für die Proben aus der Verbrennung von Buchenholz liegt die maximale Spannweite nur bei 0,31 Ma.-%, wobei jedoch auch eine deutlich geringere Höhe der Gesamtkonzentration vorliegt. Die Schwankungsbreite der Konzentrationen von den Proben, welche bei identischen Versuchsparametern genommen wurden, ist nicht auf den Einfluss des Analysenvorganges zurückzuführen, denn dann sollte die Schwankungsbreite unabhängig von dem eingesetzten Brennstoff sein. Vielmehr kann bei Verbren-

nungsprozessen in handbeschickten Kaminöfen nicht ein immer identischer Abbrand erzeugt werden. Allein schon der inhomogene Aufbau des Holzes, trotz Normung der Scheitgröße und Form, kann stark unterschiedliche Schadstoffemissionen erzeugen.

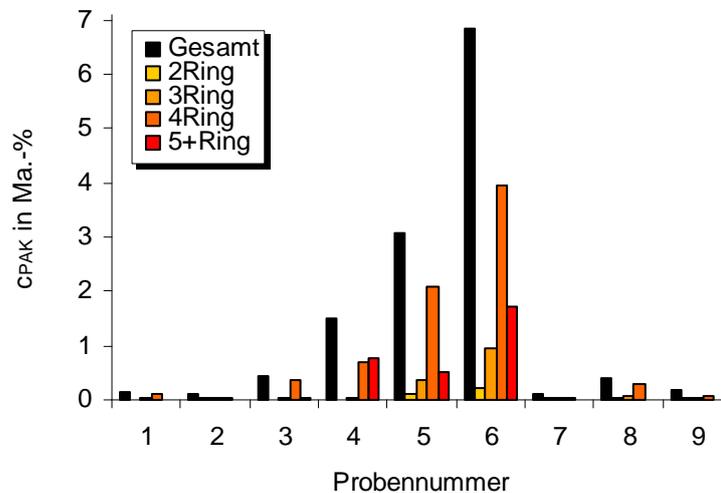


Abbildung 19: Konzentrationen der extrahierten PAK der Proben 1p bis 9p mit Darstellung der Gesamtkonzentration und der Teilkonzentrationen von PAK mit 2, 3, 4 sowie 5 und mehr (5+) aromatischen Ringen.

Bei den Proben 10p bis 20p, den Proben aus der Verbrennung mit und ohne Katalysator, zeigte sich keine Reduzierung der Konzentration der PAK bei Verwendung des Katalysators. Die Diagramme mit den jeweiligen Konzentrationen sind in Abbildung 20 und Abbildung 21 zu sehen. Bei den Proben 11p bis 14p ist die Konzentration im Mittel mit 0,08 Ma.-% für die Verbrennung ohne Katalysator (10p-11p) sogar geringer als mit 0,29 Ma.-% für die Verbrennung mit dem moreCat-Katalysator (12p-14p). Da bei den unter gleichen Versuchsparametern genommenen Proben 12p-14p jedoch bereits eine maximale Spannweite von 0,42 Ma.-% besteht, kann eine deutliche Tendenz für die Höhe der Konzentration der PAK zwischen Feuerung mit und ohne Katalysator nicht abgeleitet werden. Für die Proben 15p-20p, welche einen Vergleich der Verbrennung mit und ohne Katalysator drahtgeflecht von W.C. Heraeus ermöglichen, kann ebenfalls kein Unterschied in der Konzentration festgestellt werden. Sowohl mit als auch ohne Katalysator wurde eine mittlere Konzentration von 1500 ppm ermittelt, wobei die maximale Spannweite bei 15p-17p ca. 0,16 Ma.-% und bei 18p-20p 0,08 Ma.-% beträgt.

Bezüglich der ermittelten PAK-Konzentrationen der Aschen sei darauf hingewiesen, dass für eine belastbare Quantifizierung zusätzliche Untersuchungen notwendig sind. Dies betrifft auch die weitere Validierung der analytischen Prozeduren. Fehlerquellen könnten beispielsweise in der Ermittlung der Masse der Aschen (als Differenzwägung mit Filter bestimmt) oder in einer nicht mit den PAK der Aschen vergleichbaren Adsorption der PAK-Standardverbindungen liegen. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, konnte nicht für jede Verbindung ein äquivalenter Standard hinzugefügt werden. Inwieweit die ermittelten sehr hohen PAK-Gehalte von bis zu 7 Ma.-% (speziell der Ascheproben aus der Fichtenholzverbrennung) repräsentativ sind, muss demnach noch weiter geklärt werden.

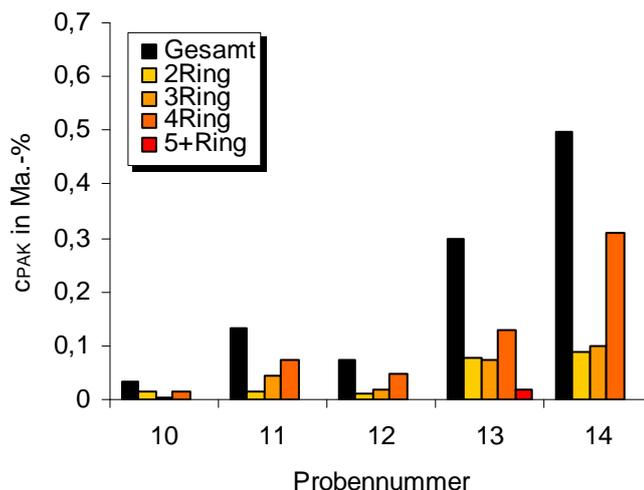


Abbildung 20: Konzentration der extrahierten PAK der Proben 10p bis 14p mit Darstellung der Gesamtkonzentration und Teilkonzentrationen von PAK mit 2, 3, 4 sowie 5 und mehr (5+) aromatischen Ringen.

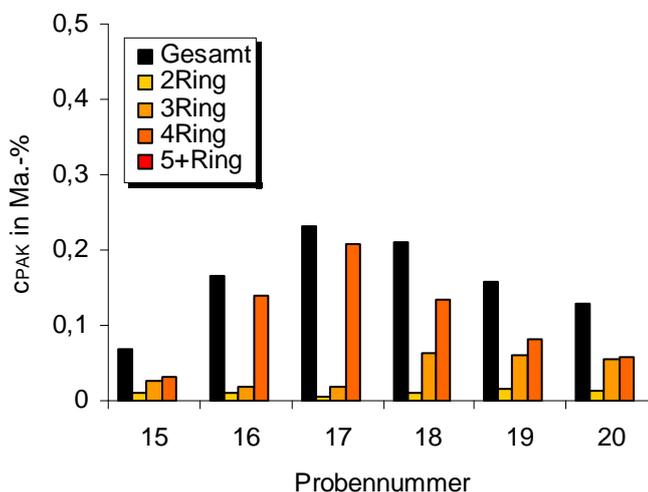


Abbildung 21: Konzentration der extrahierten PAK der Proben 15p bis 20p mit Darstellung der Gesamtkonzentration und Teilkonzentrationen von PAK mit 2, 3, 4 sowie 5 und mehr (5+) aromatischen Ringen.

Zusammenfassung. Die analysierten Feinstaubproben zeigten eine Bandbreite verschiedener organischer Kohlenstoffverbindungen, darunter Aliphaten, Benzolderivate und PAK. Eine deutliche Unterscheidung sowohl in der Bandbreite der extrahierten Verbindungen als auch in der Intensität war nur bei der Feuerung mit verschiedenem Holz erkennbar. Der Feinstaub aus der Verbrennung von Fichtenholz zeigte deutlich höhere PAK-Gehalte und auch eine höhere Vielfalt an polyzyklischen aromatischen Verbindungen. Bei dem Vergleich der Proben aus der Feuerung mit und ohne Katalysator konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Anhand der Untersuchungen zur Wiederfindung der Standardverbindungen, welche für verschiedene organische Stoffgruppen stellvertretend betrachtet wurden, konnten die Möglichkeiten der Detektion von diversen Substanzen mit der durchgeführten Vorgehensweise abgeschätzt werden. Eine Eingrenzung der analysierbaren Substanzen ist zum einen durch die Eigenschaften des Lösungsmittels und zum anderen durch die Durchlässigkeit der GC-Säule gegeben. Die quantitative Auswertung der Ergebnisse hinsichtlich der Konzentration der PAK zeigt, dass selbst Feinstaubproben, die unter analogen Bedingungen

entstanden sind, deutliche Konzentrationsunterschiede aufweisen können. Abweichungen bei den Emissionen von verschiedenen Feuerungen bzw. Feuerungsbedingungen können nur festgestellt werden, wenn signifikante Differenzen bei den analysierten Komponenten auftreten, wie dies bei den Untersuchungen zu der Verbrennung mit verschiedenem Holz der Fall war. Wie bereits erwähnt, ist dabei die erzielte Messgenauigkeit der GC-Analyse selbst nicht relevant. Bei den Ergebnissen der Analysen lag der PAK-Gehalt der Fichtenholzaschen im Bereich von 1 bis 10 Ma.-%, während der PAK-Gehalt der Buchenholzaschen lediglich zwischen 0,1 und 0,5 Ma.-% lag. Demnach sind die Werte für die Aschen aus der Verbrennung von Fichtenholz in etwa um das 10fache höher als die für die Aschen aus der Verbrennung von Buchenholz. Bei den in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnissen handelt es sich um eine rein qualitative bzw. halbqualitative Analyse der Staubproben im Hinblick auf deren Zusammensetzung. Eine Bewertung hinsichtlich der Emissionsminderung erfolgt später (siehe Kapitel 2.4).

Anorganik. Die Ergebnisse für die Analyse der Staubproben auf anorganische Komponenten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Messwerte der Anorganik-Analyse für die verschiedenen Brennstoffe bezogen auf die Staubmasse

Komponente	NSH Buche			NSH Fichte	
	Konzentration	Mittelwert		Konzentration	Mittelwert
Fluorid [mg/g]	0,02	0,015		0,01	0,01
	0,01			0,01	
Chlorid [mg/g]	6,77	6,2		1,23	1,9
	5,54			2,54	
Nitrit [mg/g]	4,99	4,5		0,02	0,1
	3,95			0,21	
Bromid [mg/g]	0,07	0,07		n.n	n.n
	0,07			n.n	
Nitrat [mg/g]	2,98	2,97		0,34	0,61
	2,96			0,87	
Phosphat [mg/g]	0,03	0,03		0,01	0,01
	0,03			0,01	
Sulfat [mg/g]	63,49	56,1		0,58	1,6
	48,69			2,75	

Die graphische Gegenüberstellung der anorganischen Bestandteile der analysierten Staubproben für die unterschiedlichen Brennstoffe ist in Abbildung 22 dargestellt. Auffällig dabei ist, dass für den Brennstoff Fichte deutlich geringere Konzentrationen an anorganischen Komponenten nachgewiesen werden konnten als für den Brennstoff Buche.

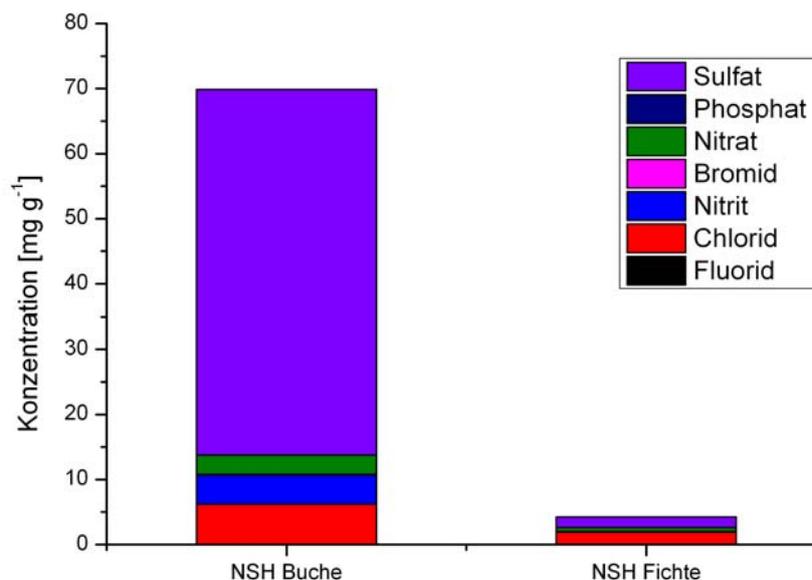


Abbildung 22: Konzentration der anorganischen Komponenten im Eluat in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff

Metalle. Die Ergebnisse der Analysen der Staubproben, resultierend aus der Verbrennung der einzelnen Holzbrennstoffe, sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Metallgehalte der Staubproben in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff

	Konzentration [mg kg ⁻¹]																	
	Al	Ba	Pb	Cd	Ca	Cr	Co	Fe	K	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	St	Th	Ti	Zn
NSH Buche	81	50	179	23	437	3,4	n.n	108	59780	26	232	105	209	4,3	6,8	2,4	11	1275
NSH Fichte	44	19	1369	9,4	733	2,5	0,2	43	55576	8,7	263	80	82	2,5	6,5	0,76	10	1269

Thermoanalytische Analysen an Feinstaubproben. Bei dem verwendeten Brennstoff handelte es sich bis auf eine Ausnahme (Probe AK-1) um Holzpellets. Bei der Probe AK-1 wurde Buchenscheitholz verwendet. Die Proben stammten aus verschiedenen Feuerungen mit jeweils entsprechender Auslegung für unterschiedliche Brennstoffe. Außerdem wurden zwei Proben (SA-1 und AK-2) untersucht, die an zwei nachgeschalteten Elektroabscheidern entnommen wurden. Tabelle 19 gibt eine Übersicht über die einzelnen Proben.

Die thermoanalytischen Untersuchungen erfolgten an einer Apparatur der Firma NETZSCH mit der Bezeichnung STA/QMS 409. Als Trägergas diente Stickstoff. Der Trägergasstrom betrug 10 ml/min und die Aufheizrate 10 K/min. Die Kopplung mit einem Massenspektrometer ermöglichte die Identifikation der gebildeten flüchtigen Spezies.

Tabelle 19: Übersicht der Proben für die thermoanalytischen Untersuchungen

Proben-Nr.	Bezeichnung	Brennstoff	Feuerungstechnik
AK-1	Feinflugasche, Kaminrohr	Holzpellets	Vitolog 300
AK-2	Feinflugasche, Kaminrohr (Zumikron)	Scheitholz (Buche)	Kamin Wodtke
SA-1	Staub, Elektroabscheider (Spanner)	Holzpellets	Pelleti
AF-1	Grobasche, Feuerungsraum	Holzpellets	Reka
AF-4	Grobasche, Feuerungsraum	Holzpellets	ETA
AW-1	Flugasche, Wärmeübertrager	Holzpellets	ETA

Die Massenverluste der untersuchten Proben während des Ausheizens bis 1000 °C lagen jeweils im Bereich von 20 %. Ausnahmen bildeten die an den Elektroabscheidern entnommenen Proben mit 12,4 % (Probe SA-1) bzw. 41,7 % (Probe AK-2) Masseverlust.

Zu einem großen Teil wurden die Massenverluste durch das Entweichen von Wasser und CO₂ aus den Proben hervorgerufen. Die einzige Ausnahme hiervon bildete die Probe SA-1 Abbildung 23 aus einem Elektroabscheider. Bei dieser konnte mittels des Massenspektrometers die Freisetzung einer Spezies mit dem m/z-Verhältnis von 30 nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass es auf Grund der sich in der Korona bildenden Sauerstoffradikale in dem Elektroabscheider zur Oxidation des Luftstickstoffes gekommen ist. Dabei werden Stickoxidradikale gebildet, welche an den anorganischen und organischen Staubbestandteilen chemisorbiert werden.

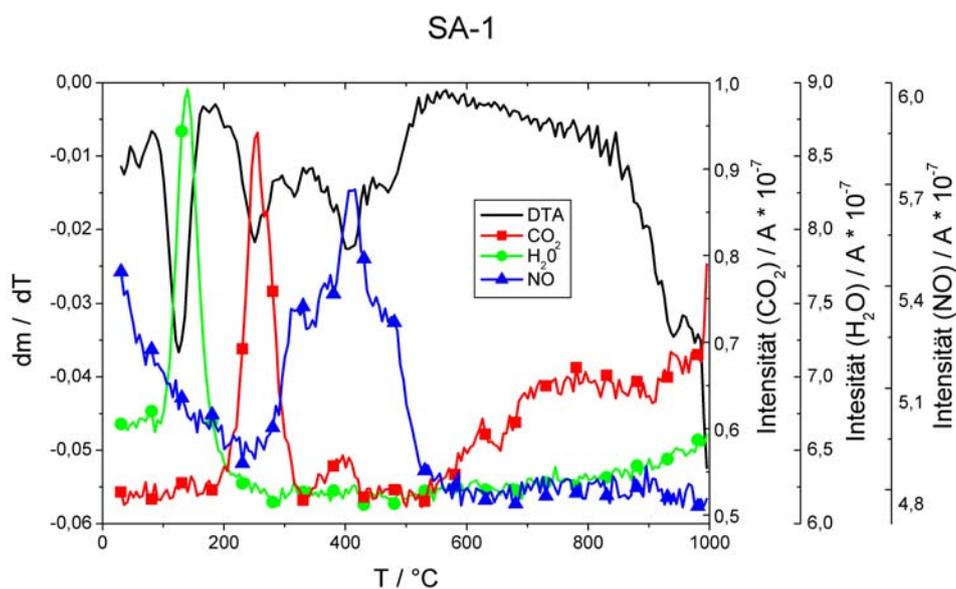


Abbildung 23: Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe SA-1

Im Allgemeinen erfolgte in allen Proben das Entweichen von Wasser im Temperaturbereich von 50 bis 200 °C (breite Peaks), wobei Maxima bei 80 und 150 °C auftraten.

Im Temperaturbereich von 700 bis 800 °C war nur noch das Austreten von CO₂ aus den Proben detektiert worden, wie anhand der Proben AF-1 (Abbildung 24) und AF-4 (Abbildung 25) zu erkennen ist. Eine Ausnahme bildete die Probe AW-1 (Abbildung 26), bei welcher bei ca. 750 °C auch zusätzlich das Entweichen von Wasser nachgewiesen werden konnte. Dieses wurde vermutlich bei der Zersetzung von Ca(OH)₂ freigesetzt [67], [68]. Das Austreten von CO₂ ohne gleichzeitige H₂O-Bildung wird auf die Zersetzung von in den Proben enthaltenen Carbonaten zurückgeführt.

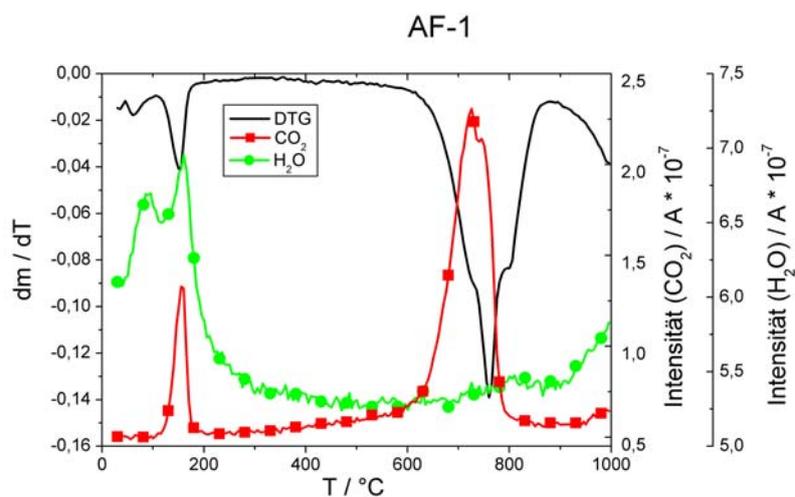


Abbildung 24 Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AF-1

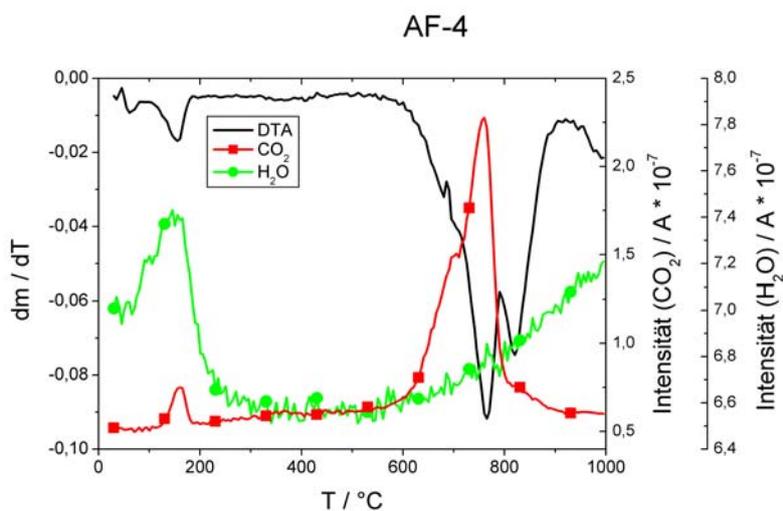


Abbildung 25: Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AF-4

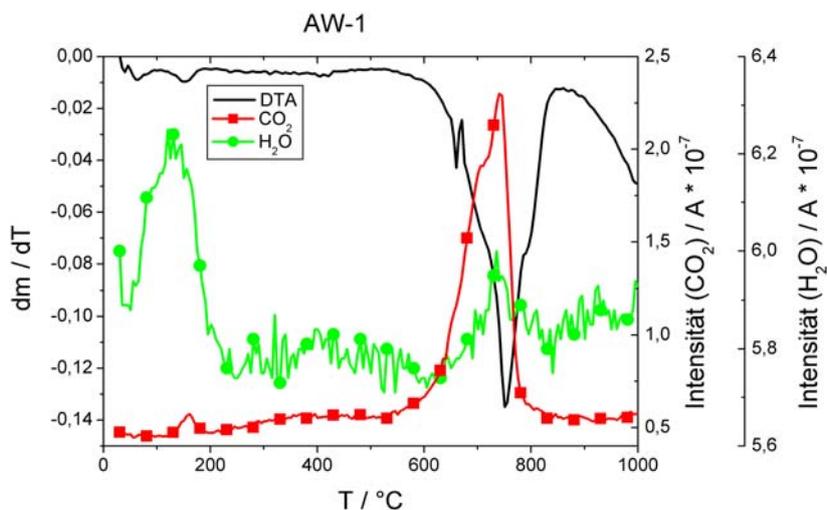


Abbildung 26: Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AW-1

Bei der Probe AK-2 (Abbildung 27) erfolgte zudem ein deutlicher Massenverlust durch CO_2 -Abgabe bei ca. 350 °C. Weiterhin wurde im selben Temperaturbereich ein kleinerer H_2O -Peak gefunden. Ähnlich verhielt es sich bei der Probe AK-1 (Abbildung 28), nur war in diesem Fall der durch CO_2 verursachte Massenverlust bei ca. 350 °C nicht so hoch wie bei Probe AK-2.

Diese Beobachtungen könnten darauf hindeuten, dass höhermolekulare aromatische Verbindungen mit Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnissen von $\text{C}/\text{H} > 1$ im Staub vorlagen, welche mit dem anorganischen, oxidischen Staubbestandteilen reagieren. Eine diese Vermutung unterstützende Beobachtung war, dass ein aromatischer Geruch bei der Probe AK-2 wahrnehmbar war und diese nach der thermoanalytischen Untersuchung pyrophor (selbstentzündend) vorlag. Sowohl fein verteilte elementare Metalle wie Magnesium aber auch Nichtmetalle können pyrophore Eigenschaften zeigen. Da diese Probe aus einem Stückholzofen stammt und diese Feuerungen im Allgemeinen höhere Emissionen an VOC, PAK und Ruß gegenüber einem Pelletkessel ausstoßen, war ein höherer Masseverlust vermutet worden. Dieser Effekt wurde mit 41,7 % Masseverlust bestätigt, was wiederum die obigen Aussagen untermauert.

Bei der Probe AK-1 waren geringere Massenverluste zu verzeichnen. Diese stammte aus einer Holzpelletfeuerung. Holzpelletfeuerungen verursachen im Allgemeinen geringere Schadstoffemissionen als Scheitholzfeuerungen.

Die Proben AF-1, AF-4 und AW-1 wurden im Feuerungsraum bzw. Wärmeübertrager der entsprechenden Feuerungen entnommen, d.h. der Staub verweilte nur sehr kurze Zeit im Abgasstrom. Im Gegensatz dazu wurden die Proben AK-1, AK-2 jeweils im Kaminrohr entnommen, d.h. der entsprechende Staub wurde über einen deutlichen längeren Zeitraum im Abgasstrom gealtert.

Die zusätzliche CO_2 -Abgabe bei ca. 350 °C wurde auf die Zersetzung von Ruß zurückgeführt und konnte nur bei den Proben AK-1 und AK-2 nachgewiesen werden.

Die ebenfalls in einem Kaminrohr mit elektrostatischen Staubabscheider entnommene Probe SA-1 wich in ihrem Verhalten von allen anderen Proben ab. So wurde während der thermoanalytischen Untersuchung die Freisetzung von NO beobachtet. Außerdem fiel auf, dass die Rückstände der Probe SA-1 (Abbildung 23) nach der thermoanalytischen Untersuchung neben einer braungrünen Färbung einen starken aromatischen Geruch aufwiesen. Diese Beobachtungen wurden darauf zurückgeführt, dass der Staub durch das elektrische Feld des elektrostatischen Staubabscheiders verändert worden ist.

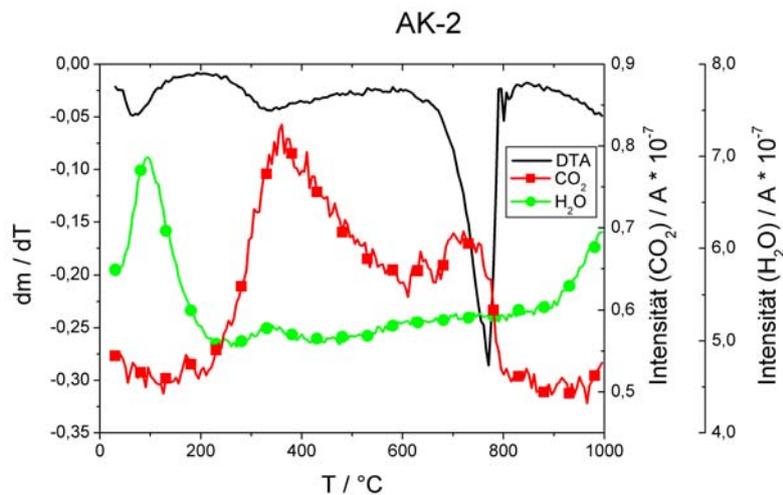


Abbildung 27: Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AK-2

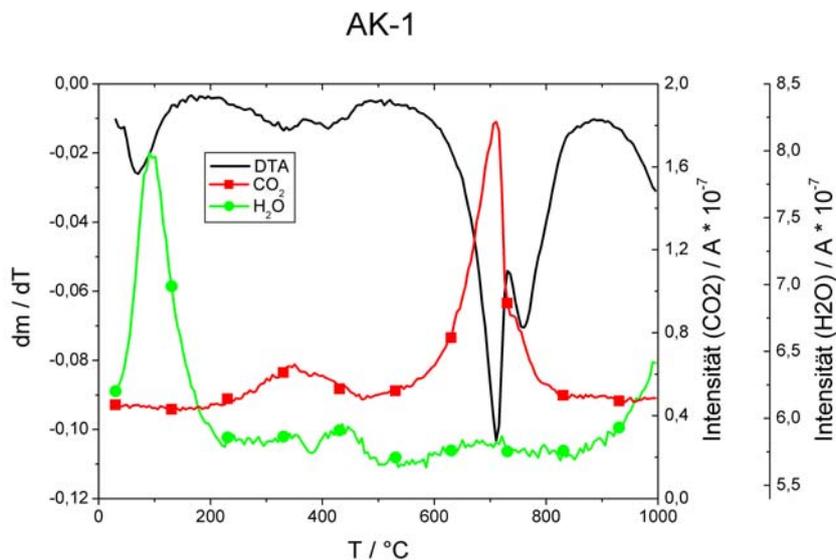


Abbildung 28 Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AK-1

2.3 Arbeitspaket 3: Machbarkeitsstudie

Feuerungsauswahl und Betriebsparameter

Bei der Auswahl der Feuerungsarten wurde auf marktübliche Holzfeuerungen zurückgegriffen, die dem derzeitigen Stand der Technik für neu verkaufte Anlagen entsprechen. Kaminöfen stellen den prozentual größten Anteil der jährlich abgesetzten Einzelraumfeuerstätten dar und verursachen zudem einen Großteil der umweltrelevanten Emissionen aus privaten Haushalten aufgrund ihrer schlechten Feuerungs- und Regelungseigenschaften im Vergleich zu mit Biomasse befeuerten Zentralheizungskesseln. Automatisch beschickte Anlagen weisen gegenüber den handbeschickten Anlagen eine Reihe von Vorteilen auf. In diesen lässt sich der Brennstoff gleichmäßig dosieren und kontinuierlich zuführen, wodurch eine konstante Leistung eingestellt werden kann. Die Kesselleistung lässt sich auch, je nach Wärmebedarf, über eine automatische Anpassung der Brennstoffzufuhr über einen großen Leistungsbereich (von ca. 30 % bis 100 % Nennwärmeleistung) einstellen. Durch die Anpassung der Verbrennungsluftzuführung an die Brennstoffmenge werden die Abgasemissionen gegenüber der handbeschickten Feuerung reduziert und verlaufen relativ konstant. Die unter den automatisch beschickten Anlagen im häuslichen Bereich am häufigsten verbreitete Feuerungsart sind Holzpelletkessel. Aus diesem Grund sollten die im Rahmen des Projektes durchzuführenden Untersuchungen an einem Kaminofen „moderner“ Bauart und einem Holzpelletkessel (Prototyp mit vergleichbar sehr geringen Emissionen) durchgeführt werden.

Kaminöfen. Bei den meisten Kaminöfen findet das Prinzip der Durchbrandfeuerung Anwendung. Diese sind überwiegend mit einem Rost ausgestattet, durch den insbesondere beim Anheizen ein Teil der Primärluft zugeführt wird und über den auch die Entaschung realisiert wird. Neben dieser Variante stellen Kaminöfen, in denen das aus Scheitholzesseln bekannte Sturzbrandprinzip Anwendung findet, den neusten Stand der Technik dar. Diese sind jedoch bisher nur in geringem Maße am Markt vertreten, weshalb für die durchzuführenden Versuche auf die übliche Feuerungsvariante mit Durchbrandprinzip bei einer Leistung < 10 kW zurückgegriffen wird. Der Abgasvolumenstrom liegt ca. zwischen 60 m³/h - 70 m³/h bei Abgastemperaturen von ungefähr 250 °C - 350 °C. Hinzu kommt, dass es sich um eine Anlage handeln sollte, die im Hinblick auf die novellierte 1. BImSchV mindestens die Anforderungen der Stufe 1 erfüllt. Die Anforderungen beziehen sich dabei sowohl auf die Abgasemissionen (Abgas im Normzustand bei 13 % Sauerstoffgehalt) als auch den Wirkungsgrad und sind nachfolgend für Kaminöfen aufgelistet.

Tabelle 20: Emissionsgrenzwerte und Mindestwirkungsgrade für ausgewählte Einzelraumfeuerungsanlagen für feste Brennstoffe [69]

Feuerstättenart	Stufe 1: Anlagen, die nach dem 22.03.2010 errichtet werden		Stufe 2: Anlagen, die nach dem 31. 12.2014 errichtet werden		Errichtung ab dem 22.03.2010
	CO [g m ⁻³]	Staub [g m ⁻³]	CO [g m ⁻³]	Staub [g m ⁻³]	Wirkungsgrad
Raumheizer mit Flachfeuerung	2,0	0,075	1,25	0,04	73 %
Raumheizer mit Füllfeuerung	2,5	0,075	1,25	0,04	70 %
Speichereinzelfeuerstätten	2,0	0,075	1,25	0,04	75 %
Kamineinsätze (geschlossene Betriebsweise)					

Pelletkessel. Neben den Untersuchungen am Kaminofen sollten auch Versuche an einem Zentralheizungskessel der Firma ETA Heiztechnik GmbH durchgeführt werden. Dabei handelt es sich um einen noch nicht am Markt erhältlichen Prototyp eines automatisch beschickten Pelletkessels mit Festbettfeuerung und Walzenrost. Auf dem Walzenrost bildet sich ein Glutbett heraus, welches durch Drehen des Walzenrostes ständig geschürt wird. Die auf diese Weise gebildeten Brenngase gelangen in den über der Brennkammer liegenden groß dimensionierten Flammenraum und werden dort verbrannt. Die heißen Abgase gelangen anschließend über Rauchzüge in einen Rohrwärmeübertrager und geben ihre Wärmeenergie an das Wasser des Heizkreislaufes ab. Für eine optimale Verbrennungsluftzufuhr wird der Restsauerstoffgehalt im Abgas mit einer Lambdasonde gemessen und über einen Saugzugventilator bereitgestellt, so dass der notwendige Luftüberschuss für eine emissionsarme und weitgehend vollständige Verbrennung erreicht wird. Die Nennwärmeleistung des Kessels beträgt 30 kW und die Abgastemperaturen betragen ca. 150 °C bei einem Wirkungsgrad über 90 %. Im Rahmen der ersten Messungen wurde festgestellt das die vorherrschenden Abgastemperaturen für den Einsatz eines Katalysators zu gering sind, weshalb weitere Untersuchungen innerhalb dieses Projektes nicht durchgeführt werden konnten.

Realisierungskonzept elektrostatische Abscheidung und Katalysator

Unter den Systemen zur Abscheidung von partikelförmigen Verunreinigungen lässt sich eine Klassifizierung aufgrund der vier nachfolgend aufgeführten Prinzipien vornehmen:

- Massenkraftabscheidung (Fliehkraftabscheider)
- Filternde Abscheidung (Gewebefilter)
- Elektrostatische Abscheidung
- Absorptive Abscheidung (Wäscher)

Diese sind in der Tabelle 21 hinsichtlich der technischen Verfügbarkeit, der Leistungsfähigkeit und den zu erwartenden Kosten gegenübergestellt. Zusätzlich wird die Möglichkeit der Rauchgaskondensation aufgeführt, wobei jedoch berücksichtigt werden muss, dass sich diese nur begrenzt für eine effektive Feinstaubabscheidung eignet und primär zur Brennwertnutzung eingesetzt wird.

Tabelle 21: Vor- und Nachteile sekundärseitiger Minderungsmaßnahmen

Verfahren	Technische Verfügbarkeit	Feinstaubminderung	Kosten
Fliehkraftabscheider	++	--	++
Gewebefilter	+	++	0
Elektrostatische Abscheider	+	++	+
Nassabscheider	+	0/+	-
Rauchgaskondensation	+	+	0

Während die Gruppe der Massenkraftabscheider vor allem zur Abscheidung grober Partikel dient, ist die Abscheidung feinerer Stäube mit den Systemen der filternden, elektrostatischen und Nassabscheidern grundsätzlich möglich. Bei der Auswahl eines geeigneten Systems zur Partikelabscheidung für das vorliegende Projekt wurden neben den in der Tabelle 21 aufgeführten Kriterien zusätzlich die nachfolgend aufgeführten Punkte berücksichtigt, so dass für die weiteren Untersuchungen ein System zu elektrostatischen Partikelabscheidung favorisiert wird.

- Fliehkraftabscheider: geringe Feinstaubminderung, hoher Platzbedarf
- Gewebefilter: hoher Platzbedarf, hohe Druckverluste, thermische Beständigkeit problematisch
- Nassabscheider: hoher Platzbedarf, Wasseranschluss, Abwasserentsorgung
- Rauchgaskondensation: Funktion nur im Kondensationsbetrieb, Abwasserentsorgung

Die Wirksamkeit der verschiedenen Partikelabscheidetechnologien ist stark von der Partikelgröße abhängig (siehe Abbildung 29). Je kleiner die Partikel, desto schlechter lassen sich die Partikel und Aerosole aus dem Abgas entfernen. Unter diesem Gesichtspunkt könnte die Agglomeration mit dem Ziel einer Partikelvergrößerung den Abscheidegrad nachgeschalteter Maßnahmen erhöhen. Im Rahmen des Projektes wird deshalb eine Kombination aus Agglomeration und elektrostatischem Abscheider getestet.

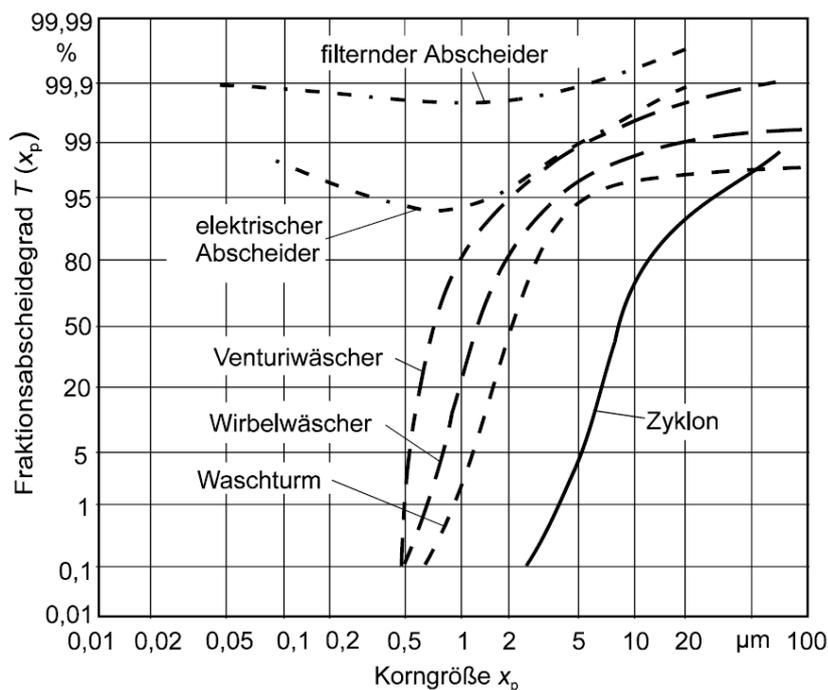


Abbildung 29: Abscheideverhalten unterschiedlicher Abscheider bezüglich Korngröße [70]

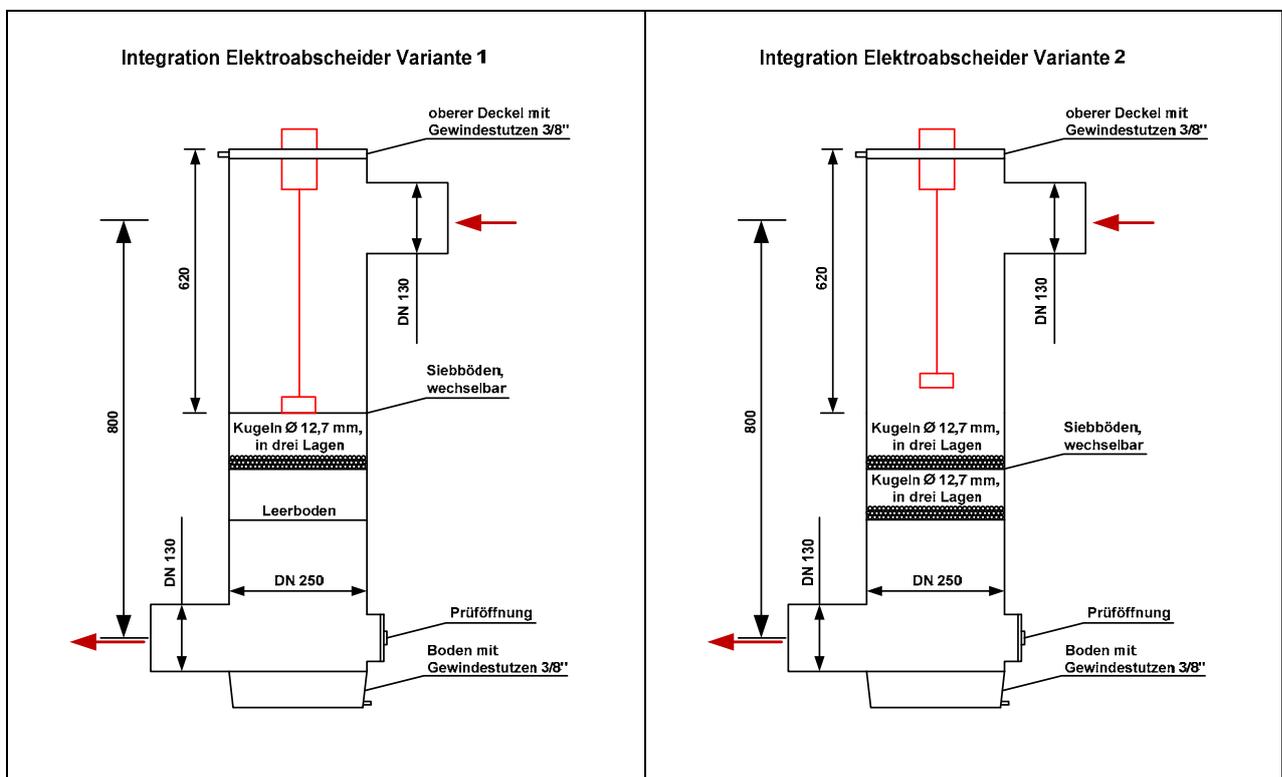
Die Agglomeration (lat. agglomerare = zu einem Knäuel verbinden) ist im technischen Sinne die Bildung größerer Teilchen, sog. Agglomerate, aus mehreren kleinen Teilchen, welche aufeinander treffen und aneinander haften bleiben. Bei dem im Rahmen des Projektes eingesetzten Agglomerationsabscheider findet das Prinzip der „mechanischen Agglomeration“ Anwendung. Dieses Prinzip läuft in mehreren Schritten ab:

1. Anlagerung der Partikel,
2. Agglomeration,
3. Austragung der Agglomerate.

Die Anlagerung der Partikel an die Oberfläche des Agglomerators erfolgt je nach Größe der Partikel durch Diffusion, Impaktion oder den Sperrereffekt.

Der eingesetzte Agglomerationsabscheider besteht aus den drei Teilen Einlaufzone, Agglomerationszone sowie einer Auslaufzone. Das Grundgerüst bildet ein stehender Zylinder DN 250 mit einer Gesamtlänge von 800 mm. Im oberen Bereich des Zylinders befindet sich die Einlaufzone, in der sich der Stutzen (DN 130) für das Abgasrohr befindet. Unterhalb der Einlaufzone befindet sich ein Raum für 4 austauschbare Siebböden, in denen Katalysatoren und Füllkörper eingebracht werden können. Dieser Raum bildet die Agglomerationszone. Als Füllkörper wurden Metallkugeln (Vergütungsstahl 100Cr6, $\text{Ø} = 12,7 \text{ mm}$) in die Siebböden eingebracht. Unterhalb der Agglomerationszone befindet sich die Auslaufzone. In dieser befindet sich der Anschlussstutzen (DN 130) für die Abgasleitung sowie eine Reinigungs- und Prüföffnung. Die Ein- und die Auslaufzone haben beide Anschlussstutzen für Druckluft, welche zu Reinigungszwecken durch die Einheit geleitet werden kann.

Der schematische Aufbau des Agglomerationsabscheiders sowie verschiedene Varianten zur Integration eines Elektroabscheiders, die in der ersten Projektphase in Betracht gezogen wurden, können in der Abbildung 30 nachvollzogen werden. Die Anlage ist hinsichtlich des Aufbaus, vergleichbar mit einem Rohrelektrofilter, wobei zusätzlich zur elektrostatischen Staubabscheidung ein Katalysator integriert werden kann. Im Hinblick auf die Bauform der Sprühelektrode wurden im Rahmen des Projektes zwei unterschiedliche Elektrodenformen getestet.



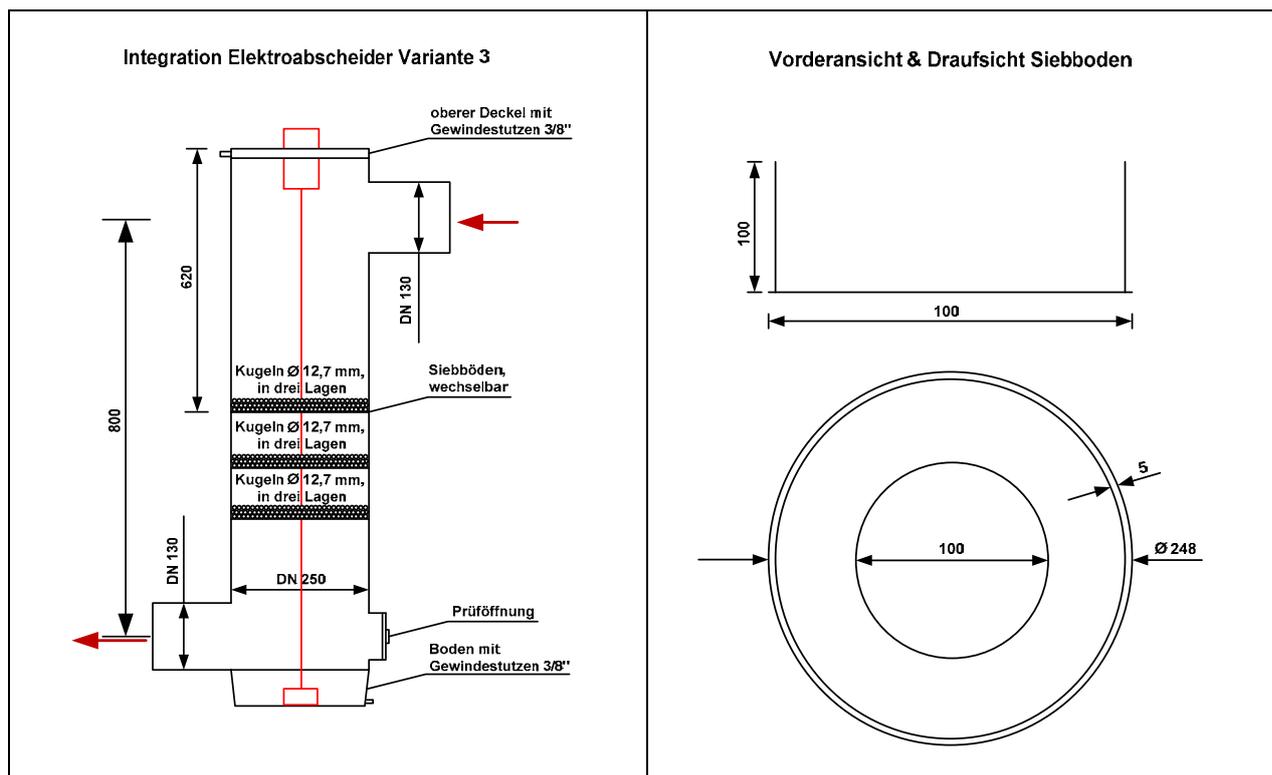


Abbildung 30: Aufbau eines Agglomerationsfilters mit unterschiedlichen Varianten zur Integration eines Elektroabscheiders

Regelungskonzept für die Katalysatorerwärmung

Bei der katalytischen Abluftreinigung treten in Abhängigkeit von der Verbrennungsphase unterschiedliche Bedingungen auf. Daraus folgt die Notwendigkeit einer Regelung zur Beheizung des Katalysators, um optimale Reaktionstemperaturen für die gewünschte Katalyse während der gesamten Verbrennung zu erreichen. In den Anfahr- als auch Abbrandphasen ist die durch die Verbrennung entstehende Wärme nicht ausreichend, um die Anspringtemperatur der eingesetzten Katalysatoren zu erreichen. In diesen Phasen liegen jedoch durch unvollständige Verbrennung hohe Schadstoffkonzentrationen vor, die eliminiert werden müssen. Dazu ist eine zusätzliche Beheizung des Katalysators nötig. Bei der stationären Verbrennungsphase hingegen sind der Schadstoffgehalt bei einer gut geregelten Verbrennung gering und die Temperaturen des Abgases ausreichend für eine katalytische Umsetzung. Somit ist in dieser Phase eine zusätzliche Beheizung überflüssig.

Bei dem Betrieb der Feuerung soll an Hand der Katalysatortemperatur das Ein- und Ausschalten der Heizung geregelt werden. Das Einschalten der Beheizung ist zu Beginn der Verbrennung und beim Absinken der Temperaturen am Ende der Verbrennung erforderlich. Das Ausschalten soll am Ende der Anfahrphase erfolgen, wenn ausreichend hohe Temperaturen durch die Verbrennungswärme gegeben sind, bzw. wenn die Verbrennung beendet wurde. Wie diese Regelung realisiert werden kann, ist abhängig von der Erwärmungsart. Im vorliegenden Fall sind sowohl eine dielektrische oder ohmsche Heizung als auch der Einsatz eines Heizgases vorstellbar. Bei der dielektrischen Erwärmung ist die Temperaturmessung lediglich mit einem IR-Sensor oder mit faseroptischen Sensoren möglich, da aufgrund von Energieeinkopplung keine Metallsensoren genutzt werden können. Dagegen kann bei einer ohmschen Erwärmung oder bei der Erwärmung mit einem Heizgas die Temperaturmessung auch mit einem Thermoelement erfolgen. Die Temperaturwerte können ausgelesen werden und über einen A/D-Wandler als Eingangswerte für eine programmierte Steuerung der Katalysatorheizung verwendet werden.

Prinzipiell wäre auch eine Regelung ohne zusätzlichen Temperatursensor über die Widerstands-Temperaturabhängigkeit des bei einer ohmschen Erwärmung eingesetzten elektrischen Leiters, üblicherweise eines Heizdrahts möglich. In diesem Zusammenhang wurden Untersuchungen durchgeführt, inwiefern bei derartigen Materialien der temperaturabhängige Widerstand als Regelgröße genutzt werden kann.

Es existieren auch Möglichkeiten, Temperaturmessung und Steuerung der Beheizung zu kombinieren. Dies ist beispielsweise durch den Einsatz von Thermostaten mit Bimetallstreifen oder aber der Integration von Heiß- oder Kaltleitern im Schaltkreis eines ohmschen Erwärmungsverfahrens möglich. Je nach Schaltungsaufbau wird der Stromfluss, welcher für eine ohmsche Erwärmung notwendig ist, bei hohen Temperaturen entweder durch Unterbrechung des Stromkreises (Bimetallstreifen) oder durch eine Barriere, bedingt durch einen sehr hohen Widerstand (Kaltleiter), verhindert. Sinkt die Temperatur wieder, wird der Stromkreis geschlossen bzw. der Widerstand sinkt und es findet wieder eine ohmsche Erwärmung statt.

Neben der Temperaturregelung für den Katalysator ist im Rahmen des Projektes auch eine Regelung für einen Staubabscheider sowie der Primär- und Sekundärluftzufuhr beabsichtigt. Bei einer computergestützten Regelung könnten alle Regelungsparameter zusammengefasst in ein Programm integriert werden. Demnach wäre eine Regelung über eine Temperaturmessung geeigneter als die Nutzung eines Thermostats oder eines Kaltleiters.

Neben der Temperaturregelung des Katalysators während des Verbrennungsvorgangs wäre auch eine Ein/Ausschaltautomatik für die Katalysatorregelung bei Beginn/Ende einer Verbrennung sinnvoll, welche beispielsweise über einen Temperatursensor oder eine Fotodiode im Feuerraum gesteuert wird. Die definitive Planung der Regelung und Steuerung für die Katalysatorerwärmung kann erst vorgenommen werden, wenn ein fertiges Anlagenkonzept hinsichtlich des einzusetzenden Katalysators und dessen Erwärmung als auch den vorliegenden räumlichen Anforderungen vorliegt.

Katalysatorauswahl

Bei den in diesen Untersuchungen verwendeten Katalysatoren handelte es sich zum einen um zwei zylindrische Monolithwabenkörper mit einem Durchmesser von 4,66 Zoll, einer Länge von 6 Zoll und einer Zelldichte von 400 cpsi. Beide Katalysatoren wurden von der Firma W. C. Heraeus hergestellt.

Des Weiteren wurden durch die Firma W. C. Heraeus Drahtgeflechte mit Edelmetallbeschichtung zur Verfügung gestellt, welche im Weiteren als Drahtgeflechtkatalysator bezeichnet werden sollen.

Die Wabenkörperkatalysatoren bewirken im Allgemeinen im Gegensatz zu Katalysatorschüttungen einen geringeren Druckverlust, sind etablierte Katalysatorvarianten in der Abgasreinigung, kommerziell erhältlich und dadurch weniger preisintensiv.

Das Trägermaterial war in beiden Fällen Cordierit, welches sich durch eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit auszeichnet und in der Industrie bereits breite Anwendung findet.

Auf dem Trägermaterial war ein Washcoat aus Al_2O_3 aufgebracht. Der Washcoat enthielt im Falle des einen Katalysators (Katalysator 1) Hopcalit als katalytisch aktive Komponente (Sonderanfertigung auf Anfrage).

Der Washcoat des zweiten Katalysators (Katalysator 2) enthielt die Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium im Verhältnis 6:11:1. Der Edelmetallgehalt betrug $2,61 \text{ mg cm}^{-3}$. Die Edelmetallzusammenset-

zung und deren Gehalt im Washcoat sind dabei vom Hersteller für die Anwendung in Automobilabgaskatalysatoren optimiert worden (Standardprodukt). Detailliertere Angaben zum Hopcalit-Katalysator wurden vom Hersteller nicht gemacht.

Bei dem Trägermaterial dieser Katalysatoren handelte es sich um Cordierit. Beide Katalysatoren nehmen im gewissen Maße Mikrowellen-Strahlung auf und lassen sich somit durch Mikrowellen erwärmen.

Allerdings ist das Trägermaterial Cordierit für Mikrowellenstrahlung nahezu transparent, weshalb der Eintrag von Wärme (dielektrischer Erwärmung) in den Wabenkörper hauptsächlich über die katalytisch wirksamen Bestandteile und den Washcoat (äußere Schicht) stattfindet. Nur diese sind in der Lage, ausreichend Mikrowellenstrahlen zu absorbieren.

Von dem Austausch des mikrowellentransparenten Cordierits als Trägermaterial zu einem Material, das Mikrowellenstrahlung sehr gut dissipiert, wurde eine wesentliche Steigerung der Erwärmbarkeit des gesamten Wabenkörpers erwartet. SiC stellte dabei ein vielversprechendes Material dar. Demzufolge wurde nach einem Lieferanten für SiC-Wabenkörper gesucht. Die Suche blieb allerdings ergebnislos, da stets nur kostenintensive Sonderanfertigungen geliefert werden konnten. Ausweichend wurde auf in der Gießereiindustrie verwendete SiC-Schwammkörper zurückgegriffen, die allerdings nur ohne katalytische Beschichtungen geliefert werden konnten und somit nur die Untersuchung der Erwärmbarkeit entsprechender Formteile zuließen.

Edelmetallkatalysatoren. Von den Edelmetallen Platin und Palladium ist bekannt, dass diese eine hohe Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen aufweisen. In der Automobilindustrie finden Pt- und Pd-Katalysatoren bereits breite Anwendung. Die Aktivität bezüglich der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen ist für die Behandlung von Abgasen aus Biomasse-Feuerungsanlagen besonders interessant, da diese VOCs und PAKs in nicht unwesentlichen Mengen enthalten. Zudem kommt es in den An- und Abbrandphasen vermehrt zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid.

Hopcalitkatalysator. Bei Hopcalit handelt es sich um eine Mischung aus zwei Übergangsmetalloxiden (Cu- und Mn-Oxide). Der Vorteil von Übergangsmetalloxiden ist im Allgemeinen die höhere Beständigkeit gegenüber Katalysatorgiften sowie im Vergleich zu den Edelmetallen die geringeren Anschaffungskosten.

Hopcalit ist bekannt für seine sehr gute Aktivität bezüglich der CO-Konvertierung zu CO₂ bei Raumtemperatur (U-Boottechnik, Atemschutzmasken, Minenindustrie). Auch die Umsetzung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen wurde bereits untersucht und erscheint für die angestrebte Anwendung im Rahmen dieses Projektes als sehr aussichtsreich.

Zudem ist vom CuO, welches im Hopcalit enthalten ist, bekannt, dass es sich sehr gut durch Mikrowellenstrahlung erwärmen lässt (dielektrische Erwärmung), was ein weiterer Grund für dessen Auswahl war.

Drahtgeflechtkatalysator. Das Trägermaterial des Drahtgeflechtkatalysators war Edelstahl. Auf diesen wurde ebenfalls ein Washcoat aufgebracht. Der Washcoat enthielt im Wesentlichen Platin als aktive Komponente. Der Drahtgeflechtkatalysator zeichnete sich durch seine geringe Anfälligkeit gegenüber mechanischen Beanspruchungen aus.

2.4 Arbeitspaket 4: Verifizierung der Lösungsansätze durch experimentelle Untersuchungen

2.4.1 Teilarbeitspaket 4.1: Aktivitätsuntersuchungen und experimentelle Charakterisierung der Katalysatoren

Das Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der Aktivität und Stabilität der ausgewählten Katalysatoren im Hinblick auf die katalytische Totaloxidation von Methan zur qualitativen und quantitativen Bewertung der einzelnen Katalysatoren.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen war zu erkennen, dass neben Kohlenstoffmonoxid stets Methan die Hauptkomponenten unter den im Abgas enthaltenen Schadstoffen ist. Aus diesem Grund wurde es als Modellschadstoff ausgewählt.

Katalytische Durchflussapparatur (KDA)

Die Katalytische Durchflussapparatur, die im Weiteren nur noch als KDA bezeichnet wird diente dazu, die katalytischen Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren zu quantifizieren und vergleichen zu können.

Aufbau der KDA. Der Aufbau dieser Anlage ist im folgenden Abschnitt skizziert. In Abbildung 32 ist eine schematische Zeichnung der KDA dargestellt, welche im Wesentlichen aus folgenden Komponenten bestand:

- Quarzglasreaktor (siehe Abbildung 31)
- Rohrofen
- Anschluss für Prüfgasflasche (Zufuhr des Modellschadstoff)
- Anschluss zur Druckluftleitung (Luftzufuhr)
- Massenflussregler (MFC)
- Gaszuleitungssystem
- FID-Analysator

Das Gaszuleitungssystem bestand aus PFA-Schläuchen, die über Klemmringverschraubungen aus Edelstahl miteinander verbunden waren. Die Massenflussregler (MFC) wurden von der Firma Bronkhorst bezogen. Zur Analytik diente ein FID-Analysator der Firma TESTA.

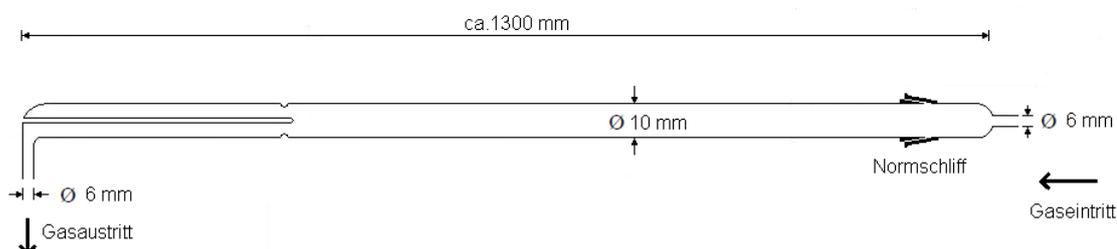


Abbildung 31: Skizze des Reaktors der KDA.

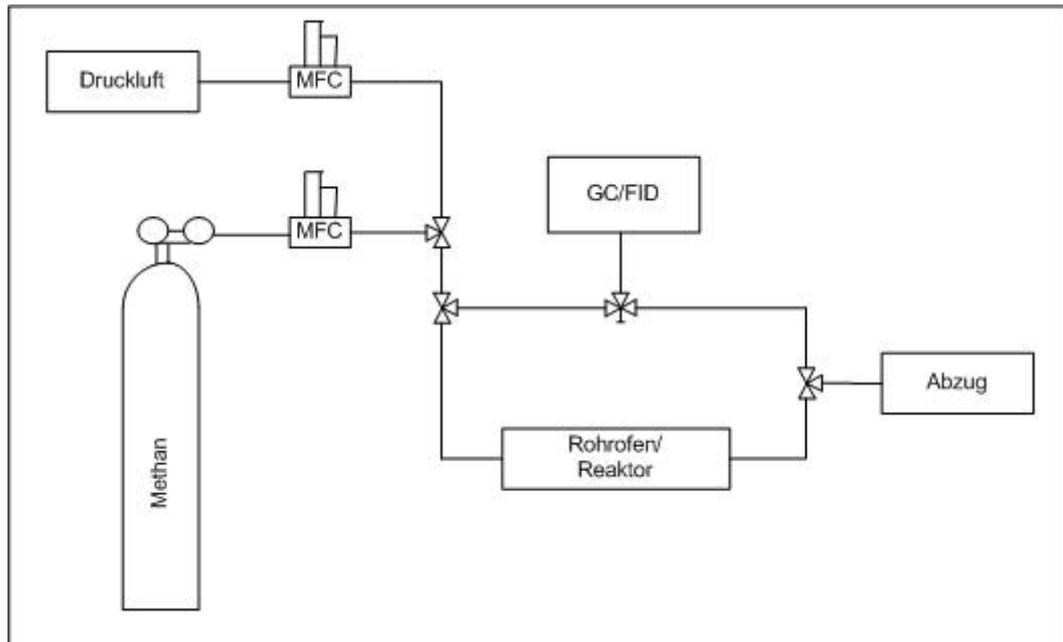


Abbildung 32: Schematischer Aufbau der KDA

Bestimmung der katalytischen Aktivitäten. Um die katalytischen Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren quantifizieren und vergleichen zu können wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, mit denen nach der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergien sowie die Häufigkeitsfaktoren berechnet wurden.

Für die Totaloxidation von Methan wurden folgende Annahmen getroffen:

- die Reaktion ist irreversibel,
- aufgrund des hohen Sauerstoffüberschusses verläuft sie nach pseudo-1. Ordnung,
- die Reaktion ist volumenbeständig,
- isotherme Bedingungen in der Katalysatorschüttung.

Mit diesen Annahmen erfolgten die Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der untersuchten Katalysatoren nach Gl. 4.

$$k_{eff}^m = \ln\left(\frac{1}{1-U}\right) \cdot \frac{p_{ein} \cdot \dot{V}_{ein} \cdot T_r}{T_1 \cdot p_r \cdot m_{kat} \cdot V_R} \quad \text{Gl. 4}$$

Es erfolgten Untersuchungen an dem Edelmetallkatalysator im frischen und im gebrauchten Zustand, sowie an dem Hopcalitkatalysator im frischen und gebrauchten Zustand. Die mit „frischer Zustand“ bezeichneten Katalysatoren sind nach ihrem Erwerb ohne weitere Behandlung im Rahmen dieser Arbeiten untersucht wurden, während die mit der Bezeichnung „gebrauchter Zustand“ bereits in Versuchen zur Erwärmbarkeit mittels Mikrowellenstrahlung verwendet worden waren.

Für die Untersuchungen der katalytischen Aktivität war es notwendig, die Wabenkörperkatalysatoren zu einer Schüttung mit definierter Korngrößenverteilung zu verarbeiten. Dazu wurde der jeweilige Katalysator zunächst mittels eines Mörsers zerkleinert und klassiert. 1,00 g der Fraktion mit dem Korndurchmesser d_p mit $0,1 \text{ mm} < d_p < 0,2 \text{ mm}$ wurde daraufhin mit 1,00 g Korund vermischt. Die Verdünnung mit Korund sollte die isothermen Bedingungen in den Schüttungen gewährleisten. In den einzelnen Versuchen wurden jeweils 1,72 g der entsprechenden Mischung in den Reaktor gegeben.

Ergebnisse der Untersuchungen an der KDA

Edelmetallkatalysator. In Abbildung 33 sind die Umsatz-Temperatur-Verläufe vom Edelmetallkatalysator im gebrauchten und frischen Zustand vergleichend dargestellt. Entgegen den Erwartungen (Katalysatoralterung) wurden mit dem Katalysator, der vormals mit Mikrowellenstrahlung behandelt wurde, während der ersten Aufheizphase bei gleicher Temperatur höhere Umsätze erzielt. Scheinbar kam es bei der Behandlung mit Mikrowellen zu einer Aktivitätssteigerung des EM-Katalysators. Im Anschluss an die erste Aufheizphase folgte die Aufzeichnung des Abkühlverhaltens bis 220 °C (grüne Kurve). Hierbei zeigte sich, dass die Aktivität nach dem Aufheizen größer war als vor dem Aufheizen (Hysterese).

Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte die Bildung von PdO sein. PdO bildet sich bei höheren Temperaturen und in sauerstoffreicher Atmosphäre aus Pd und weist bzgl. der Kohlenwasserstoffoxidation eine höhere katalytische Aktivität auf als elementares Pd. Bei niedrigen Temperaturen bildet sich elementares Pd aus PdO zurück. Unmittelbar im Anschluss wurde die Schüttung ein weiteres Mal auf 650 °C erwärmt (blaue Kurve). Dabei zeigte sich, dass sich die Aktivität im Vergleich zur Abkühlphase wieder verringert hatte, aber im Vergleich zur ersten Aufwärmphase höher war. Diese Beobachtung wurde auf die unvollständige Rückbildung von Pd aus PdO zurückgeführt, d.h. bereits zu Beginn der zweiten Aufheizphase war etwas PdO auf der Katalysatoroberfläche vorhanden. [71]

Hopcalitkatalysator. Abbildung 34 zeigt den Vergleich der Umsatzkurven der Hopcalitkatalysatoren im frischen und gebrauchten Zustand. Deutlich erkennbar ist, dass erwartungsgemäß der Hopcalitkatalysator im gebrauchten Zustand eine geringere Aktivität bezüglich Oxidation von Methan besaß als derjenige im frischen Zustand.

Eine Hysterese wie beim Edelmetallkatalysator konnte beim Hopcalitkatalysator nicht beobachtet werden. Die geringfügig niedrigere Aktivität des Katalysators in der Abkühlphase (grüne Kurve) als im Vergleich zur Aufwärmphase (rote Kurve) lässt sich mit der thermischen Desaktivierung des Hopcalitkatalysators erklären - bekanntlich kommt es im Hopcalit oberhalb von 400 °C zu einer Phasenumwandlung (Spinellbildung).

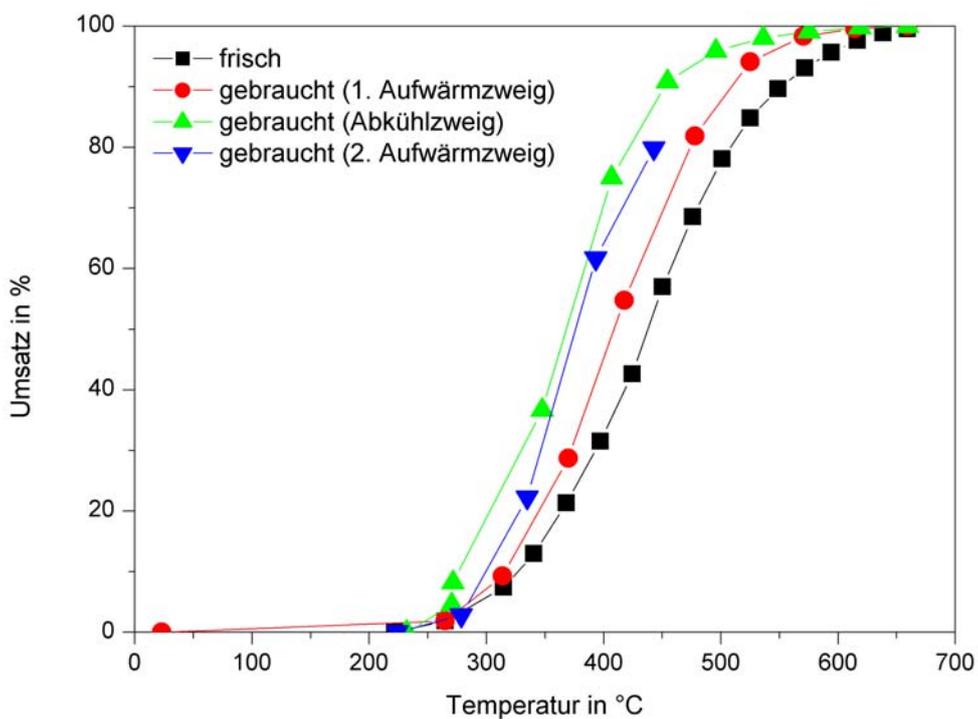


Abbildung 33: Vergleich der Umsatzkurven vom Edelmetallkatalysator im gebrauchten und frischen Zustand bezüglich der Totaloxidation von Methan

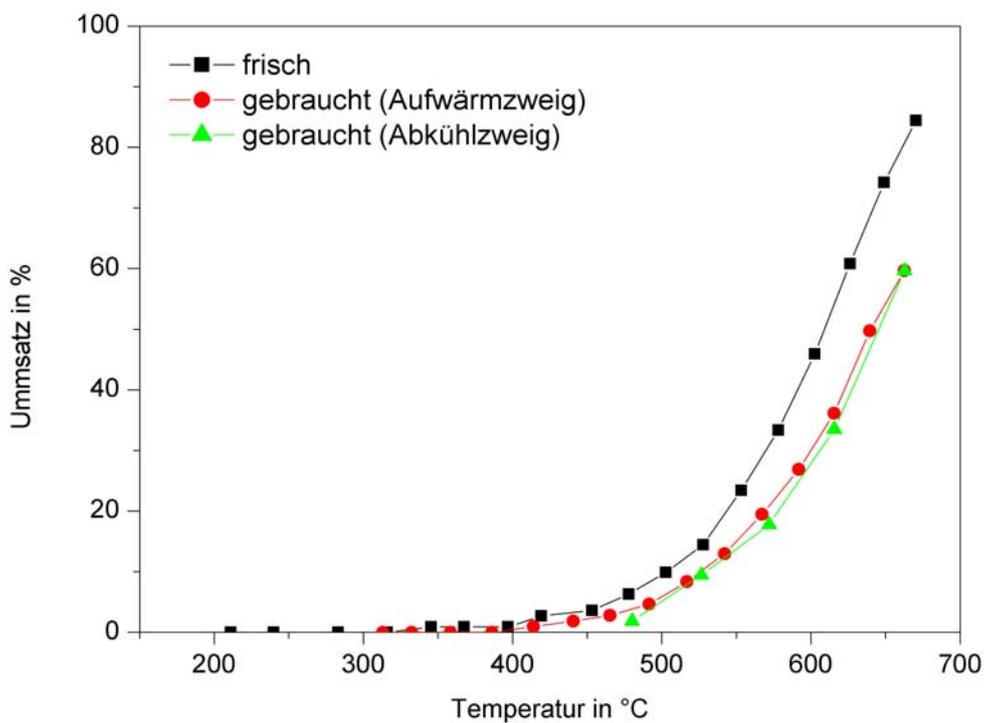


Abbildung 34: Vergleich der Umsatzkurven der Hopcalitkatalysatoren im frischen und gebrauchten Zustand bezüglich der Totaloxidation von Methan

In Abbildung 35 sind die Arrheniuskurven des frischen und gebrauchten Hopcalitkatalysators dargestellt. Der Anstieg ist in beiden Fällen identisch, lediglich die Verschiebung entlang der Ordinate ist unterschiedlich. Gleicher Anstieg heißt auch gleiche Aktivierungsenergie, was darauf schließen lässt, dass der Mechanismus der Methanumsetzung in beiden Fällen der gleiche ist bzw. gleich geblieben ist.

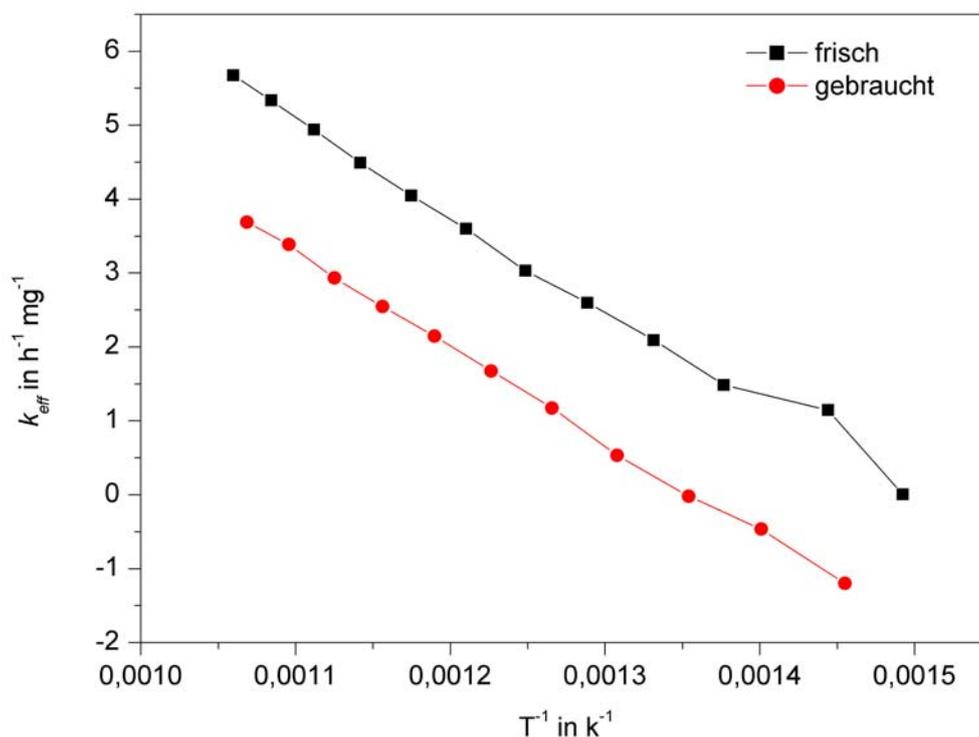


Abbildung 35: Vergleich der Arrheniuskurven des Hopcalitkatalysators im frischen und gebrauchten Zustand bezüglich der Totaloxidation von Methan

Die Verschiebung der Geraden entlang der Ordinate resultiert aus der Verringerung des Häufigkeitsfaktors aufgrund der Alterung des Katalysators, d.h. Verringerung der Anzahl der aktiven Zentren.

Vergleich beider Katalysatoren. In Abbildung 36 sind die Umsatzkurven des Edelmetall- und des Hopcalitkatalysators jeweils nach der ersten Vermessung vergleichend dargestellt. Zu erkennen ist, dass der Edelmetallkatalysator bezüglich der Totaloxidation von Methan deutlich aktiver war als der Hopcalitkatalysator. Während die T_{50} -Temperatur (Temperatur bei der mit dem Katalysator 50 % Umsatz erzielt wurden) des Edelmetallkatalysators bei 440 °C lag, betrug die des Hopcalitkatalysators ca. 620 °C. Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 22 gegenübergestellt.

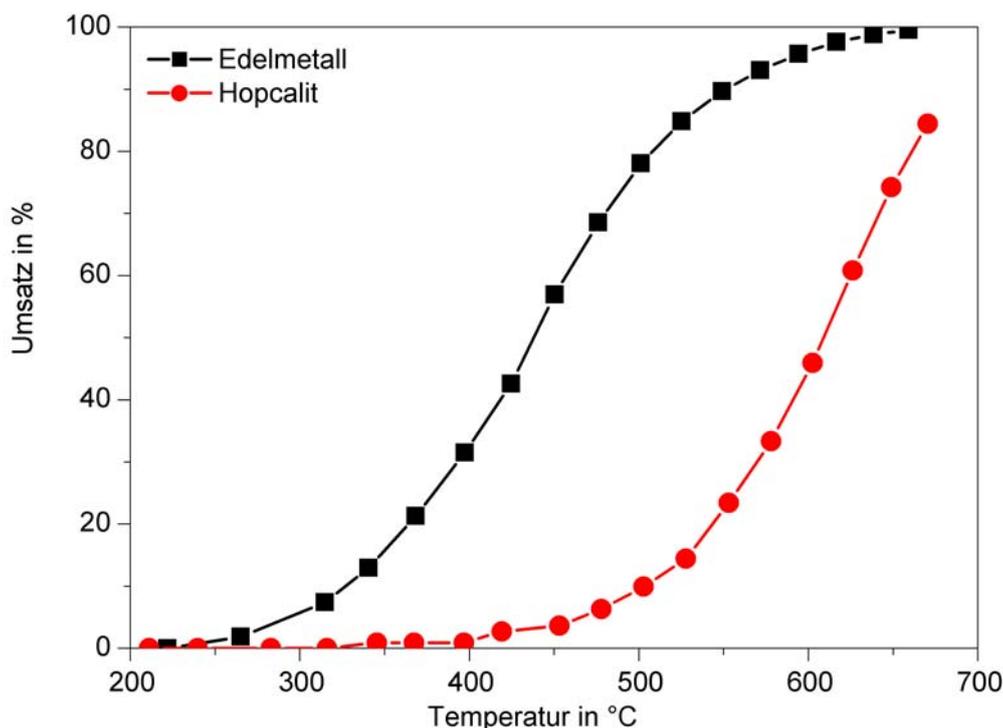


Abbildung 36: Vergleich der Umsatzkurven von Edelmetall- und Hopcalitkatalysator (jeweils frischer Zustand) bezüglich der Totaloxidation von Methan.

Tabelle 22: Vergleich der kinetischen Parameter (frischer Zustand)

Kinetische Parameter	Edelmetallkatalysator	Hopcalitkatalysator
E_A in kJ mol^{-1}	63	104
k_{eff} in $\text{h}^{-1} \text{mg}^{-1}$	$3,87 \cdot 10^6$	$1,53 \cdot 10^8$

Fazit und Schlussfolgerung. Der Edelmetallkatalysator war erwartungsgemäß aktiver als der Hopcalitkatalysator. Am Edelmetallkatalysator war bereits ab 250 °C ein Methanumsatz zu verzeichnen. Demgegenüber wurde der Hopcalitkatalysator erst oberhalb von 400 °C bezüglich der Oxidation von Methan aktiv.

Bekanntermaßen weisen Metalloxidkatalysatoren bezüglich Katalysatorgiften, wie z.B. Schwefelverbindungen, eine höhere Resistenz auf. Außerdem ist Hopcalit dafür bekannt CO bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (Raumtemperaturen) zu oxidieren[77], [78]. Aufgrund dieser Tatsachen erfolgten auch am Hopcalitkatalysator weitere Untersuchungen.

Einen weiteren Grund für den Hopcalitkatalysator als möglichen Katalysator trotz höherer Umsatztemperaturen stellt die gute dielektrische Erwärmbarkeit dar [72].

Vergleichsapparatur (VGA)

Zum Vergleich des Verhaltens der Katalysatoren bei Erwärmung mittels Mikrowellen (nicht-konventionelle Erwärmungsmethode) und durch konventionelle Erwärmung wurde weiterhin eine Appa-

ratur aufgebaut, mit der die Erwärmung entsprechender Katalysatoren in einem Rohrofen erfolgen konnte. Diese Apparatur wird im Weiteren als Vergleichsapparatur, abgekürzt als VGA, bezeichnet.

Aufbau der VGA. Der Aufbau der VGA ist dem der KDA analog und unterscheidet sich lediglich im verwendeten Quarzglasreaktor und der Dimensionierung der verwendeten Massenflussregler. Im Laufe der Untersuchungen traten Probleme am FID auf, weshalb dieser durch einen photoakustischen Gasanalysator ersetzt wurde. Der Quarzglasreaktor ist in Abbildung 37 skizziert. Die doppelwandige Ausführung sollte die Vorwärmung des Gasvolumenstroms ermöglichen.

Die Auslegung der Apparatur erfolgte entsprechend den Bedingungen (Strömungsverhältnisse, Temperaturen) in der Mikrowellenapparatur im kleineren Maßstab durch Anwendung der Ähnlichkeitstheorie. Der Innenrohrdurchmesser betrug 30 mm ($\frac{1}{4}$ des Durchmessers des MW-Reaktors). Entsprechende Wabenkörperkatalysatoren waren vorhanden.

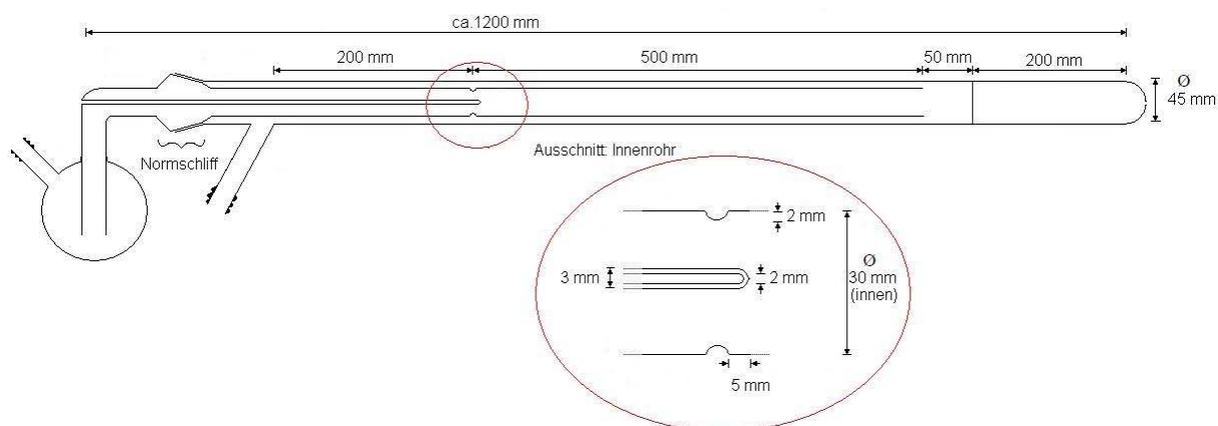


Abbildung 37: Skizze des Reaktors der VGA.

Durchgeführte Untersuchungen. In der VGA erfolgten Untersuchungen an den bereits im Abschnitt „Katalysatorauswahl“ erwähnten beiden Wabenkörperkatalysatorsorten und dem Drahtgeflechtkatalysator. Die Trägermaterialien und Zusammensetzungen der Washcoats waren jeweils identisch, lediglich die geometrischen Abmessungen unterschieden sich. Die Probenkörper der Wabenkörperkatalysatoren hatten jeweils einen Durchmesser von 3 cm und eine Länge von 5 cm. Zur Untersuchung des Temperatur-Umsatz-Verhaltens wurden jeweils zwei Probenkörper einer Sorte in die Apparatur eingebracht.

Die Probenkörper des Drahtgeflechtkatalysators besaßen einen Durchmesser von 3 cm und eine Länge von 2,5 cm. Von diesen wurden für die Untersuchungen jeweils zwei Stück in den Reaktor eingebracht.

Die genaue chemische Zusammensetzung des Hopcalitkatalysators war nicht bekannt. D.h. es war nicht bekannt ob das Hopcalit, infolge des Sinterns während der Herstellung des Katalysators als Spinellphase vorlag oder aber als fein verteilte Phasen von Kupfer- und Manganoxiden. Somit erfolgten die Untersuchungen der Probenkörper in der VGA nur bis zu einer maximale Ofentemperatur von 500 °C. Damit sollten Temperaturen oberhalb von 400 °C am Probenkörper vermieden und einem möglichen Aktivitätsverlust des Probenkörpers durch Phasenumwandlung vorgebeugt werden.

Die Untersuchungen an allen drei Katalysatorsorten erfolgten bei einem Volumenstrom von $0,5 \text{ m}^3 \text{ N h}^{-1}$. Die Methankonzentration in diesem Volumenstrom betrug 2500 ppm. Beginnend von Raumtemperatur wurde die Ofentemperatur stufenweise um 50 bis 100°C bis zur Endtemperatur von 500°C erhöht. Zwischen den einzelnen Temperaturstufen wurde jeweils eine halbe Stunde gewartet um die Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes am Katalysator abzuwarten.

Ergebnisse der Untersuchungen an der VGA

Wabenkörperkatalysatoren. Der direkte Vergleich der in der VGA bestimmten Temperatur-Umsatz-Kurven war lediglich zwischen beiden Wabenkörperkatalysatoren möglich. So besaßen beide identische geometrische Abmessungen, weshalb auch identische Strömungsverhältnisse in diesen Probenkörpern unter den in der VGA herrschenden Bedingungen zu erwarten waren.

Die Untersuchungen belegen, dass auch unter den in der VGA herrschenden Bedingungen der Edelmetallkatalysator bezüglich der Umsetzung von Methan aktiver war als der Hopcalitkatalysator (Abbildung 38, linkes Diagramm). Aufgrund dieses Ergebnisses ist zu erwarten, dass auch bei einer Maßstabsvergrößerung die höheren Umsätze mittels des Edelmetallkatalysators erzielt werden.

Der Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven (Abbildung 38), die zum einen mit der VGA und zum anderen mit der KDA aufgezeichnet wurden, zeigt das analoge Verhalten der Probenkörper und der Schüttungen. Die ermittelten T_{50} -Temperaturen weichen aufgrund der unterschiedlichen Verweilzeiten und Strömungsverhältnissen in den beiden Apparaturen deutlich voneinander ab.

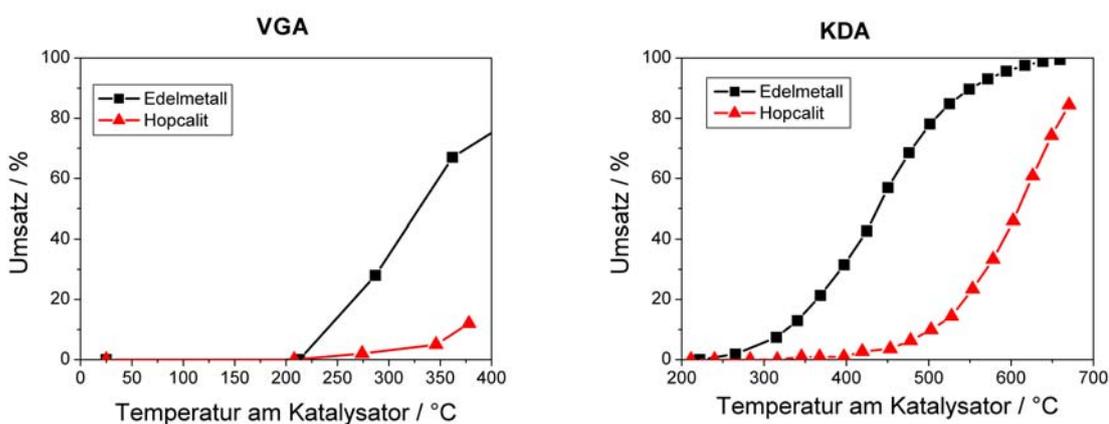


Abbildung 38: Vergleich der Umsatz-Temperatur-Kurven der beiden Katalysatortypen in der VGA (links) und der KDA (rechts).

Drahtgeflechtkatalysator. Der Drahtgeflechtkatalysator wurde in der VGA bei gleichem Volumenstrom und gleicher Methankonzentration untersucht wie auch die beiden Wabenkörperkatalysatoren. Die Temperatur-Umsatz-Kurve ist in Abbildung 39 dargestellt.

Die im Vergleich zu den Wabenkörperkatalysatoren zu höheren Werten verschobene Anspringtemperatur ist u.a. auf die geringere Verweilzeit in dem Katalysator zurück zu führen. Die Ergebnisse erwiesen sich dennoch als sehr vielversprechend.

Im Hinblick auf den zu erwartenden geringeren Druckverlust und der geringeren Anfälligkeit gegenüber mechanischen Belastungen und der damit verbunden höheren Anwenderfreundlichkeit wurde das Inte-

resse verstärkt auf die Untersuchungen des Drahtgeflechtkatalysators gerichtet. So erfolgten auch erste Versuche zum Rußabbrand auf diesem Katalysator.

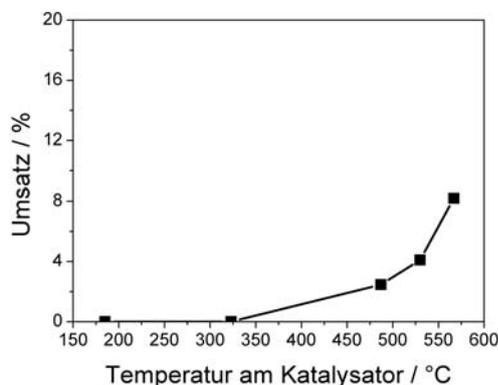


Abbildung 39: Darstellung der mittels VGA bestimmten Temperatur-Umsatz-Kurve des Drahtgeflechtkatalysators.

Untersuchungen zum Rußabbrand. Es erfolgten Untersuchungen zum Rußabbrand am Drahtgeflechtkatalysator. Dieser wurde zuvor einer realen Feuerung nachgeschaltet und mit Ruß beladen. Anschließend wurde dieser entsprechend den Abmessungen des VGA-Reaktors zurechtgeschnitten und in diesen installiert. Im Anschluss an diesen Versuch erfolgte ein Versuch mit einem unbeladenen Drahtgeflechtkatalysator gleicher Größe unter identischen Bedingungen. Der Vergleich der Ergebnisse beider Versuche sollte Rückschlüsse auf die Phänomene ermöglichen, die rein auf die Rußoxidation zurückzuführen waren und nicht durch das System, bestehend aus Rohrofen, Reaktor und Katalysator verursacht wurden.

Während der beiden Versuche wurde bei einem konstanten Eingangsluftvolumenstrom von $0,5 \text{ m}^3 \text{ N h}^{-1}$ die Ofentemperatur von Raumtemperatur auf 600 °C erhöht. Die Verläufe der Temperaturen am Katalysator und des Luftvolumenstroms am Ausgang, der Kohlenstoffkonzentration am Ausgang sowie die Aufheizrate während des Versuchs mit rußbeladenem Drahtgeflechtkatalysator sind in Abbildung 40 dargestellt.

Die Bildung von Kohlenstoffdioxid, die auf die Oxidation des Rußes zurückzuführen ist, vollzog sich über den Temperaturbereich von 380 bis 470 °C . Aus Abbildung 40 (rechts) geht hervor, dass mehrerer Kohlenstoffdioxidpeaks auftraten. Daraus wurde abgeleitet, dass unterschiedliche Kohlenstoff- bzw. Rußspezies vorlagen, die bei unterschiedlichen Temperaturen verbrannt wurden. Damit lässt sich auch der breite Temperaturbereich der Rußverbrennung erklären.

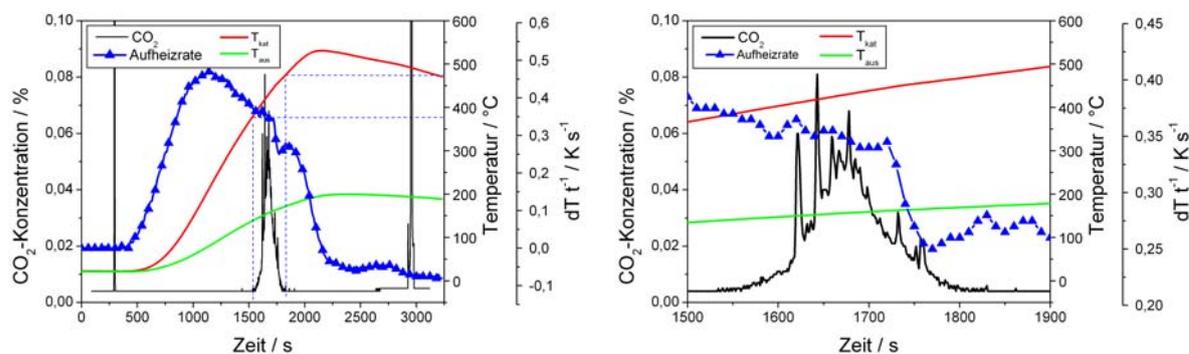


Abbildung 40: Darstellung der Verläufe der Temperaturen am Katalysator und des Luftvolumenstroms am Ausgang, der Kohlenstoffkonzentration am Ausgang und der Aufheizrate über den gesamten Versuch (**links**) bzw. über den Bereich des Rußabbrandes (vergrößerter Zeitachsenabschnitt; **rechts**).

Anschließend wurde der Versuch mit dem nicht mit Ruß beladenen Katalysator unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt. In Abbildung 41 sind die Korrelationen Temperaturverlauf und Aufheizrate der beiden Versuche dargestellt, links mit Ruß und rechts ohne Ruß.

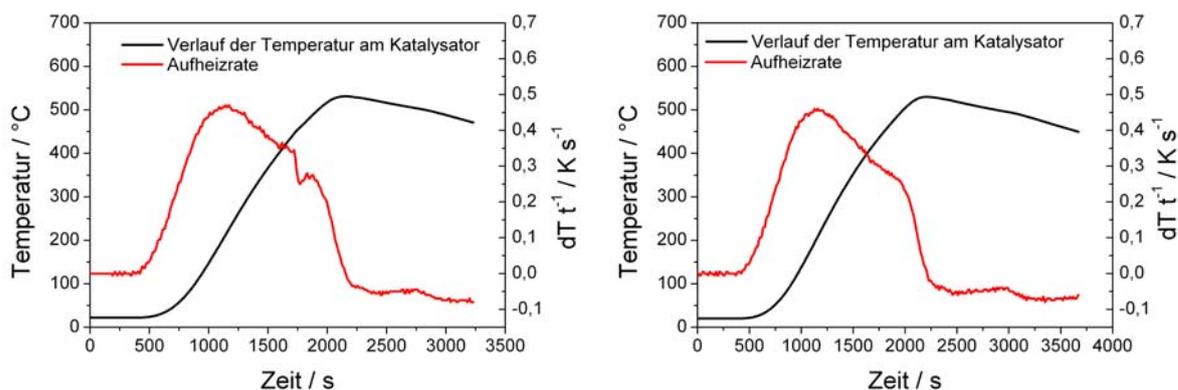


Abbildung 41: Darstellung der Verläufe von Temperatur am Katalysator und Aufheizrate während der beiden Versuche zur Rußoxidation auf dem Drahtgeflechtkatalysator (links: mit Ruß; rechts ohne Ruß).

Der Vergleich der Aufheizraten zeigt, dass nach 1600 Sekunden bei Anwesenheit von Ruß im System zunächst ein leichter Anstieg der Aufheizrate zu verzeichnen ist, dem ein deutlicher Abfall folgt und anschließend wieder ein deutlicher Anstieg. Diese Beobachtung konnte bei Abwesenheit von Ruß nicht gemacht werden und wurde folglich auf die Umsetzung des Rußes zurückgeführt.

Der Verlauf beider Aufheizraten ist in Abbildung 42 nochmals vergleichend dargestellt, wobei das rechte Diagramm einen vergrößerten Ausschnitt aus dem linken Diagramm darstellt.

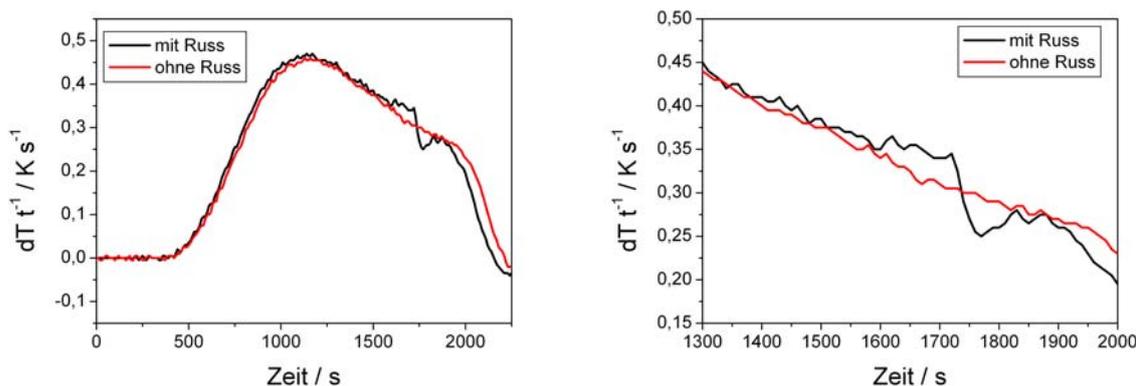


Abbildung 42: Vergleich des Verlaufs der Aufheizraten während der beiden Versuche zum Rußabbrand auf dem Drahtgeflechtkatalysator.

Der Verlauf der Aufheizrate bei Anwesenheit von Ruß lässt sich durch eine exotherme Reaktion erklären. Dies stützt somit die Schlussfolgerung, dass ab ca. 400 °C die Oxidation von Kohlenstoff (Ruß) zu Kohlenstoffdioxid stattgefunden hat, zumal der Verlauf der Kohlenstoffdioxidkonzentration am Reaktorausgang mit der beobachteten Temperatur korreliert (Siehe Abbildung 40).

So geht das Abklingen der Reaktion, aufgrund der abnehmenden Rußmenge auf dem Drahtgeflechtkatalysator, mit einer Abnahme der beobachteten Aufheizrate einher. Nach vollständigem Abklingen der der Reaktion nähert sich das Verhalten der Aufheizrate wieder dem Verhalten bei Abwesenheit von Ruß im System an.

Nach [73] liegt das Maximum eines rein thermischen Abbrandes von Ruß bei ca. 600 °C. Das Maximum des Rußabbrandes auf dem Drahtgeflechtkatalysators lag unterhalb von 450 °C. Somit konnte mit diesen Versuchen der Einfluss des Drahtgeflechtkatalysators auf die Rußoxidation nachgewiesen werden.

Fazit. Die Untersuchungen an der VGA bestätigten die höhere Aktivität des Edelmetallkatalysators bezüglich der Umsetzung von Methan im Vergleich zu dem Hopcalitkatalysator, d.h. dass dieses Ergebnis auch bei einer Maßstabsvergrößerung zu erwarten ist.

Der Drahtgeflecht-Katalysator war unter den Bedingung in der VGA ebenfalls aktiv. Die gewonnen Ergebnisse ließen sich aber nicht direkt mit denen der Wabenkörper vergleichen, erwiesen sich jedoch als sehr vielversprechend für die Anwendung unter realen Bedingungen.

Auch im Hinblick auf die Möglichkeit des Rußabbrandes mittels des Drahtgeflechtkatalysators wurden weitere Untersuchungen an diesem System bevorzugt angestrebt.

Texturanalyse

Charakterisierung mittels Sorptionsisothermen (BET). Mittels Stickstoff-Sorptionsisothermen wurden die Wabenkörperkatalysatoren hinsichtlich ihrer spezifischen Oberflächen, der Porenoberfläche, des Porenvolumens und des Porenradius charakterisiert. Aus dem Vergleich der beiden Katalysatoren im frischen und im gebrauchten Zustand sollte der Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf die Texturereigenschaften abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Zusammenfassung der mittels Stickstoffsorption ermittelten Parameter der einzelnen Katalysatoren.

Parameter	HOP _{fr}	HOP _{geb}	EM _{fr}	EM _{geb}
A _{BET} in m ² g ⁻¹	18	16	17	9
BJH-Porenoberfläche in m ² g ⁻¹	23	20	19	11
BJH-Porenvolumen in 10 ⁻² cm ³ g ⁻¹	6	5	8	5
BJH-Porenradius in nm	10	11	17	19
<ul style="list-style-type: none"> • HOP_{fr}: Hopcalit frisch • HOP_{geb}: Hopcalit gebraucht • EM_{fr}: Edelmetall frisch • EM_{geb}: Edelmetall gebraucht 				

Allgemein waren die spezifischen Oberflächen der untersuchten Katalysatoren nicht sehr groß. Alle Katalysatoren waren mesoporös. Außerdem zeigte der Vergleich von frischem und gebrauchtem Zustand der Katalysatoren, dass die spezifischen Oberflächen, die Porenoberfläche und das Porenvolumen im gebrauchten Zustand geringer waren als im frischen Zustand. Der Porenradius dagegen war im gebrauchten Zustand größer. Diese Beobachtungen lassen sich auf Sinter- bzw. Kristallisationsvorgänge im Washcoat der Katalysatoren zurückführen, die zur Oberflächenminimierung beitragen. Die Unterschiede waren beim Edelmetallkatalysator stärker ausgeprägt als beim Hopcalit-Katalysator, was vermuten ließ, dass dieser stärker durch die Mikrowellenstrahlung beeinflusst wurde bzw. anfälliger dafür war. Der Vergleich beider Katalysatorarten miteinander zeigte, dass der Hopcalit-Katalysator eine größere spezifische Oberfläche und Porenoberfläche besaß, als der Edelmetallkatalysator. Das Porenvolumen des Edelmetallkatalysators war im frischen Zustand etwas größer als das des Hopcalit-Katalysators. Im gebrauchten Zustand waren die Porenvolumen beider Katalysatoren gleich groß. Die Porenradien des Hopcalit-Katalysators waren sowohl im frischen als auch im gebrauchten Zustand geringer als die des Edelmetallkatalysators.

Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Mithilfe der Röntgendiffraktometrie ist es möglich, die unterschiedlichen Phasen in einem Feststoffgemisch anhand ihrer charakteristischen Reflexe (in einem Röntgendiffraktogramm) zu identifizieren. Die vorliegenden Wabenkörperkatalysatoren bestehen zum überwiegenden Teil aus dem Trägermaterial (Cordierit), gefolgt von dem Washcoat. Die Massenprozentzahl der katalytisch aktiven Komponenten ist dagegen sehr gering. Diese Tatsache widerspiegelt sich in den Röntgendiffraktogrammen, in denen die Reflexe, die den katalytisch aktiven Komponenten zuzuschreiben gewesen wären, nur eine sehr geringe Intensität im Vergleich zu denen des Trägermaterials und des Washcoats besaßen. Hinsichtlich der Phasenzusammensetzung der einzelnen Katalysatoren vor und nach der Behandlung mit Mikrowellenstrahlung konnten daher keine Unterschiede festgestellt werden.

Laboruntersuchungen mit Ozon zur Reduzierung gasförmiger und partikelförmiger Schadstoffe

Bei einer katalytischen Oxidation zum Abbau von Schadstoffen wird die Reaktion durch den Katalysator gefördert. Neben konventionellen katalytischen Systemen, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wurde auch die Wirkung einer bei der Verbrennung entstehenden mineralischen Asche als mögliche katalytisch wirkende Oberfläche untersucht. Ebenso besteht die Möglichkeit, die Umsetzung der Schadstoffe durch

stärkere Oxidationsmittel wie Ozon an Stelle von Luft oder Sauerstoff zu beschleunigen. Auch diese Möglichkeit wurde an Hand von Modellschadstoffen untersucht.

Material und Methoden. Für die Untersuchungen wurde die feinpulvrige Asche zusammen mit innerten Glaswendeln (\varnothing 5 mm) in eine Quarzglassäule eingebracht. Durch diese Vorgehensweise konnte eine ausreichende Durchströmbarkeit des Bettes gewährleistet werden. Die Realisierung eines Reaktorbettes aus reiner Asche war auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Aschemenge und wegen der geringen Korndurchmesser im μm -Bereich nicht realisierbar. Auch wäre bei einer nicht zu vermeidenden ungleichmäßigen Komprimierung der Asche keine homogene Durchströmung zu erzielen. Bei der gewählten Geometrie ist von einem Strömungsregime auszugehen, welches eher einer Überströmung der auf den Glaswendeln platzierten Aschepartikel als einer homogenen Durchströmung eines reinen Aschebettes ähnelt. Es ist aber davon auszugehen, dass diese Art der Überströmung der mineralischen Aschepartikel eher dem realen Strömungsregime im Ofen beziehungsweise in den relevanten Abgas führenden Teilen (Rohren) des Ofens entspricht.

Als Asche wurde Filterstaub von einem Elektrofilter verwendet, die bei der Verbrennung von DIN-Holzpellets in der Kleinfuerung „Pelletti“ entstanden war. Die Asche fiel im Abgasstrom bei einer Temperatur von 100 °C an und wurde vor den durchgeführten Untersuchungen ca. 14 Monate bei Raumtemperatur gelagert. Ergänzend durchgeführte Analysen ergaben für die verwendete Asche einen Kohlenstoffgehalt von 5 Ma.-% (davon 2 Ma.-% Ruß), einen Chloridgehalt von 5,3 Ma.-%, einen Nitratgehalt von 2,6 Ma.-% und einen Sulfatgehalt von 14,4 Ma.-%. Nichtflüchtige organische Verbindungen als Produkte einer unvollständigen Verbrennung wie für die anderen Aschen beschrieben (vgl. Abschnitt 2.2.2) wurden im Dichlormethan-Extrakt dieser Asche nicht gefunden.

Eine den Versuchsaufbau beschreibende schematische Darstellung ist in Abbildung 43 enthalten. Zur Erwärmung der Säule wurde ein Rohrofen der Firma Horst eingesetzt. Mit einem Ozongenerator 502 von Fischer Labor- und Verfahrenstechnik GmbH wurde in einem reinen Sauerstoffstrom Ozon erzeugt. In den Abstrom des Ozoengenerators konnten wahlweise CH_4 , CO oder Toluol in N_2 zudosiert werden. Die ersten beiden Gase wurden jeweils einer Gasflasche (CO: 8500 ppm in Argon; CH_4 22000 ppm in synthetischer Luft) entnommen. Zur Toluolbeladung des Gasstromes wurde Stickstoff durch ein auf 0 °C abgekühltes U-Rohr mit einer toluolgetränkten Quarzsandschüttung geleitet. Direkt nach den jeweiligen Gashähnen und Druckgasflaschen befanden sich zur Regelung der Volumenströme Durchflussregler GFC 17 (0-10 ml/min) bzw. GFC 171 (0-500 ml/min) der Fa. Analyt. Je nach Bedarf wurden die Konzentrationen von Ozon vor und nach der Säule c_{O_3} mit einem Ozomat GM-6000-OEM oder einem Ozomat MP von ANSEROS, von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (c_{CO} bzw. c_{CO_2}) nach der Schüttung mit einem Gasanalysator mit NDIR-Optik Typ V 236 oder einem Infralyt 50, jeweils von Saxon Junkalor GmbH, von Toluol per Gasentnahme (Entnahmestellen G1 und G2) und Analyse mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) c_{Toluol} und von Methan (c_{Methan}) mit einem Thermo FID PT von Mess- & Analysetechnik GmbH gemessen. Die Temperatur T wurde zusätzlich zu der für die Steuerung der Rohrofenheizung notwendigen Erfassung in der Mitte des Asche-Glaswendel-Bettes in dem Schüttbett mit einem Thermolement TM-914C (NiCrNi) von Lutron gemessen. Beide Temperaturen zeigten eine Übereinstimmung von ± 3 K.

Da das Vorhandensein hoher Ozonkonzentrationen die Messwerte des CO/CO₂-Messgerätes beeinflusste, wurde für Bestimmung der Umsetzung der untersuchten Verbindungen Toluol, CO und CH_4 der

Gasstrom nach Verlassen des Aschebettreaktors durch eine wässrige, auf 75 °C temperierte Kaliumjodid(KI)-Lösung geblubbert und nachfolgend über einer CaCl_2 -Schüttung getrocknet. Durch diese Methode konnte Ozon nasschemisch zerstört werden und die Reaktionsprodukte der Umsetzung waren quantifizierbar. Die Bestimmung der CO_2 -Konzentrationen nach der Abgaswäsche in der KI-Lösung erfolgte zuverlässig nach der Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts von CO_2 in der wässrigen KI-Lösung.

Wie nachfolgend noch beschrieben wird, war bei Temperaturen über 200 °C der Ozonabbau an der Asche vollständig, so dass die Reaktionsprodukte der Oxidation der genannten Modellverbindungen ohne Nutzung der Kaliumiodidlösung zuverlässig detektiert werden konnten. Für Toluol war eine Quantifizierung der Oxidationsprodukte (CO und CO_2) erst bei Temperaturen oberhalb von 200°C möglich, da Toluol selbst in der KI-Lösung umgesetzt wurde und somit die Querempfindlichkeit zu Ozon bei niedrigen Temperaturen nicht zu eliminieren war.

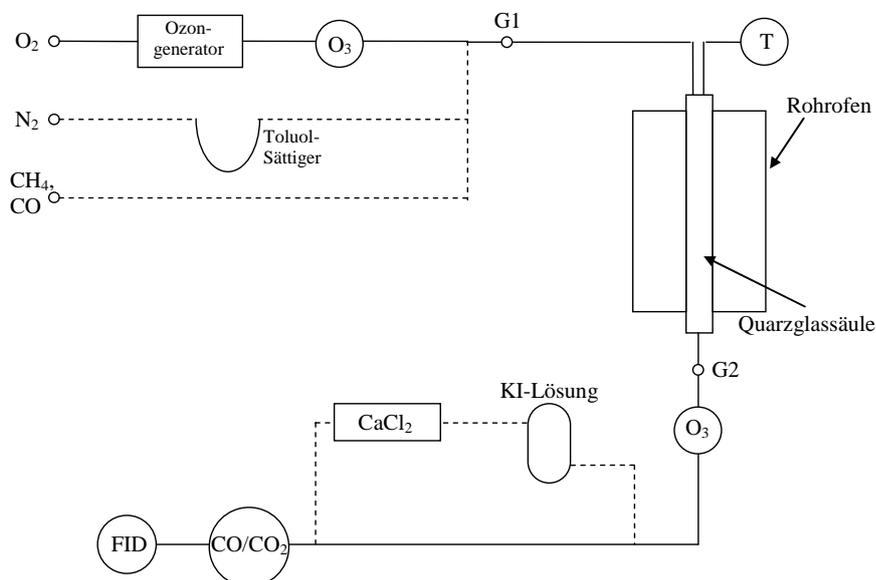


Abbildung 43: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnungen. (Komponenten, welche nicht in jedem Versuch eingesetzt wurden, sind mit einer gestrichelten Linie verbunden).

Die bei den Untersuchungen mit Toluol eingesetzte GC-MS-Analyse wurde mit einem GC-17A/QP 5000 von Shimadzu durchgeführt. Es wurde eine Dünnsäule vom Typ DP1 mit einer Länge von 25 m, einem Säulendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,25 μm verwendet. Die Analysenparameter sind in der nachfolgenden Tabelle 24 zusammengefasst. Für jede Messung wurden drei Gasproben am Eingang (G1) und am Ausgang (G2) genommen. Aus den Peakflächen der GC-Analyse wurde der arithmetische Mittelwert gebildet.

Tabelle 24: Parameter der GC-MS-Analyse bei der Messung von Toluol.

T(Column)	35 °C
T(Injection)	50 °C
T(Detection)	200 °C
V (Injektion)	25 µl
Split Ratio	11
p(Column)	50 kPa
V(Column)	1,2 ml/min
V(gesamt)	15,6 ml/min
Mass Range	40-100 amu
Scan Interval	0,2 s
Threshold	100
Gain	1,5 kV

Experimente und Ergebnisse

Oxidation von Kohlenstoffverbindungen aus der Asche. Zu Beginn der Untersuchungen zur Klärung des Potenzials von Ozon stand die Oxidation von Kohlenstoffbestandteilen der Asche im Mittelpunkt. Es wurden 4,26 g des Filterstaubs aus dem E-Filter der Feuerung „Pelletti“ in die Säule (mit 20 g Glaswendeln) eingebracht. Die Schüttung wurde mit Ozon behandelt, indem ein Sauerstoffstrom von 100 ml min^{-1} mit einem Ozonanteil von 50 bis 60 g m^{-3} für mehrere Stunden durch die Säule geleitet wurde. Dieser Volumenstrom entspricht einer Verweilzeit von ca. 20 Sekunden in der Säule.

Zu Beginn wurde die Säule bei Raumtemperatur (22 °C) ohne Beheizung mit Ozon durchströmt. Dabei wurden ein vollständiger Ozonabbau sowie eine Temperaturerhöhung um 13 K auf 35 °C beobachtet. Da sich im weiteren Verlauf des Experimentes sowohl die Ozonabbaurate als auch die Temperatur verringerten, ist von einer anfänglich starken exothermen Reaktion, der Oxidation von Aschebestandteilen, auszugehen. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass bei den anschließenden Untersuchungen mit derselben Asche diese Temperaturerhöhung nicht wieder beobachtet wurde. Abbildung 44 zeigt den Temperaturverlauf und den Ozonabbau beim erstmaligen Durchströmen der Säule mit Ozon in Sauerstoff.

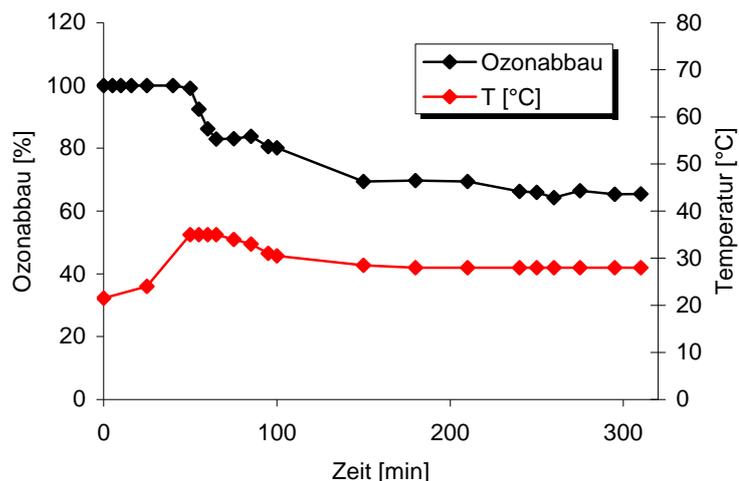


Abbildung 44: Ozonabbau und Temperaturverlauf zu Beginn der Durchströmung der Filterstaub-/Glaswendel-Schüttung (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1} , $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon, ohne Temperierung der Schüttung).

Im Anschluss an das in Abbildung 44 dargestellte Experiment wurde die Säule, die weiterhin mit einem Gasstrom von 100 ml min^{-1} Sauerstoff und $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon durchflossen wurde, schrittweise mit Hilfe des Rohrrofens bis auf 650 °C aufgeheizt. Währenddessen wurden die Kohlenstoffdioxidbildung sowie der Ozonabbau aufgenommen. Bei jeder Temperaturerhöhung zeigte sich ein deutlicher Peak der CO_2 -Bildung (siehe Abbildung 45). Da diese bei einer Wiederholung des Experiments mit derselben Asche nicht noch einmal auftrat, ist auch hier von einer Oxidation von Aschebestandteilen auszugehen.

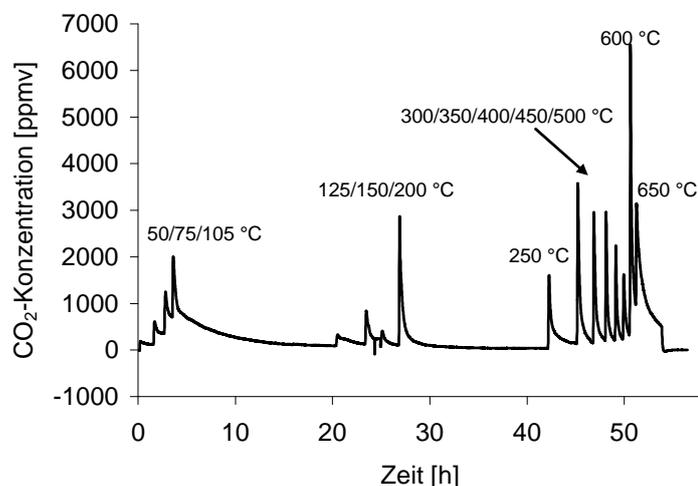


Abbildung 45: Kohlenstoffdioxidkonzentration am Ausgang der Aschebettes während der Erwärmung von Umgebungstemperatur auf 650 °C (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1} , $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon).

Wie in Abbildung 46 zu sehen ist, wurde beim ersten Aufheizen schon bei Temperaturen um 100 °C ein vollständiger Ozonumsatz beobachtet. Im Gegensatz dazu fand dies bei der Wiederholung des Experiments erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C statt. Demnach sollte der Ozonabbau bei niedrigeren Temperaturen, wie oben bereits beschrieben, auf die Oxidation von Aschebestandteilen zurückzuführen sein.

Neben dem Abbau bei der Oxidation von Aschebestandteilen kann Ozon auch thermisch oder katalytisch an der Aschenoberfläche zersetzt werden. Während beim erstmaligen Aufheizen ein Ozonverbrauch sowohl durch die Oxidation von Rußbestandteilen und von adsorbierten organischer Verbindungen (Abbildung 44) als auch durch eine katalytische Zersetzung an bestimmten Zentren der Asche stattfindet, tritt bei der bereits mit Ozon bei Temperaturen bis zu 650 °C vorbehandelten Asche sehr wahrscheinlich nur noch eine katalytische oder thermische Ozonzersetzung auf.

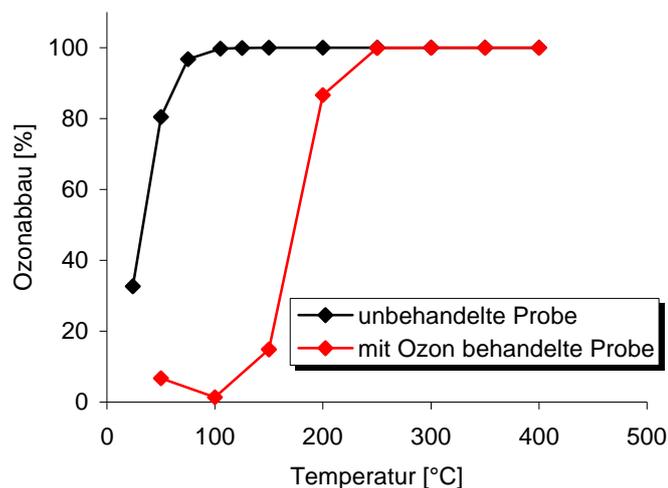


Abbildung 46: Vergleich des Ozonabbaus einer bereits mit Ozon behandelten Probe (nach Aufheizen bis 650 °C mit Ozon im kontinuierlichen Sauerstoffstrom) und einer unbehandelten Probe, jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1} , $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon).

Die im Sauerstoffstrom durchgeführte Kohlenstoffanalyse des verwendeten Filterstaubs vor den Untersuchungen mit Ozon ergab einen Gesamtkohlenstoffanteil von 5 Ma.-%, wobei ein Anteil von 1 bis 2 Ma.-% erst bei Temperaturen oberhalb von 650 °C wahrscheinlich durch Karbonatzersetzung detektiert wurde. Durch Integration der CO_2 -Kurve (Abb. 7) kann auf einen Masseverlust an Kohlenstoff von 1,5 Ma.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ascheprobe, geschlossen werden. Die Kohlenstoffanalyse der Asche aus der Säule nach den durchgeführten Untersuchungen zeigte nur noch einen Kohlenstoffanteil von 0,8 %, welcher erst bei einer Temperatur von 900 °C nachweisbar war (Karbonatzersetzung). Die sich bei den Untersuchungen scheinbar ergebende Bilanzierungslücke zwischen 4 Ma.-% oxidierbarer Verbindungen und 1,5 Ma.-% gemessenen Kohlenstoffoxidation kann auf den Vorversuch (Abbildung 44) zurückgeführt werden, bei dem noch keine CO_2 -Messung durchgeführt wurde.

Oxidation gasförmiger Kohlenstoffverbindungen an der Asche. Um die katalytische Wirkung der Aschepartikel für die Oxidation von Kohlenstoffverbindungen aus der Gasphase mit Ozon als Funktion der Temperatur zu untersuchen, wurden die Verbindungen Kohlenstoffmonoxid, Methan und Toluol als Modellschadstoffe ausgewählt. Die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid ist aufgrund der einzuhaltenen Emissionsgrenzwerte relevant, Methan ist eine sehr stabile, schwer oxidierbare Verbindung mit hohem Treibhauseffekt und Toluol wurde als Beispielsubstanz für im Abgas enthaltene aromatische Verbindungen gewählt. Die Zugabe von Ozon erfolgte bei diesen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit im stöchiometrischen Überschuss ($130\text{-}150 \text{ g m}^{-3}$ bzw. $65000\text{-}75000 \text{ ppmv}$). Der Temperaturbereich der Untersuchungen beschränkte sich auf 25 bis 600 °C, da eine katalytische Oxidation mit Ozon lediglich dann relevant ist, wenn dadurch bereits bei im Abgasstrom typischen Temperaturen (ca. 200-500 °C) eine Emissionsminderung erzielt werden kann.

Vor den Experimenten zur Oxidation wurde erst einmal die Ozonzersetzung an der Asche untersucht, um Aussagen über die katalytische Wirkung der Aschenoberfläche auf die Zersetzung der Ozonmoleküle in Abhängigkeit der Temperatur treffen zu können. Damit kann dann abgeschätzt werden, ob als Reaktionspartner Sauerstoffradikale (nach einer heterogen katalysierten Zersetzung des Ozons) oder Ozonmoleküle vorliegen. Bei diesen Untersuchungen wurde eine Ozonkonzentration von 50-60 g m⁻³ (25000-30000 ppmv) eingesetzt.

Als Ascheprobe wurden bei den Experimenten zur Ozonzersetzung sowie zur Oxidation von Methan und CO die schon in den vorangegangenen Untersuchungen verwendeten 4,26 g des Filterstaubs eingesetzt. Demzufolge ist die Probe schon vorher mit Ozon bei Temperaturen bis 650 °C behandelt worden. Bei den Untersuchungen mit Toluol wurde eine neue Ascheprobe des gleichen Filterstaubs (3,56 g) aus dem Elektrofilter (Feuerung: Pelletti) eingesetzt, welche zuvor bei Temperaturen bis zu 650 °C in Sauerstoff ausgeheizt wurde. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der mineralischen Aschebestandteile komplett von oxidierbaren Bestandteilen (adsorbierten organischen Verbindungen und Ruß) befreit war. Damit war ein Ozonverbrauch durch Oxidation des Kohlenstoffs als Konkurrenzreaktion zu der zu beobachtenden katalytischen bzw. thermischen Zersetzung an der mineralischen Oberfläche vernachlässigbar. Bei dieser Herangehensweise wird vorausgesetzt, dass heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen von VOC und CO mit Ozon an der mineralischen Oberfläche der Aschepartikel stattfinden. Sollte der Ruß möglicherweise ebenfalls katalytisch wirkende Komponenten besitzen, so stünden diese unter den gewählten experimentellen Bedingungen allerdings nicht mehr zur Verfügung. Weiterhin wird angenommen, dass sich die mineralischen Aschebestandteile durch den Ausheizprozess bei 650 °C in O₂-Atmosphäre in Bezug auf ihre katalytische Aktivität nicht verändern. Auf Grund der Vorbehandlung können die in den Experimenten zur Oxidation gasförmiger Kohlenwasserstoffe an dieser Asche auftretenden Reaktionsprodukte CO und CO₂ nur aus der Oxidation der zudosierten Modellschadstoffe entstanden sein.

Ozonzersetzung. Die Untersuchungen zur Ozonzersetzung wurden mit verschiedenen Volumenströmen und somit für unterschiedliche Verweilzeiten durchgeführt. Es wurde die Abhängigkeit der Ozonzersetzung sowohl von der Temperatur als auch von der Ozonkonzentration betrachtet. Um den Einfluss der Asche auf die Reaktion abzuschätzen, wurde ein Vergleichsexperiment durchgeführt, bei dem sich lediglich die Glaswendeln in der Reaktorsäule befanden (d.h. keine Asche eingesetzt wurde). Sowohl für eine Verweilzeit von 20 s (100 ml min⁻¹) als auch für 4 s (500 ml min⁻¹) wurden mehrere Messreihen durchgeführt. Lediglich für eine Verweilzeit von 95,4 s (20 ml min⁻¹) wurde nur eine Messreihe aufgenommen. Die Untersuchungen umfassten einen Temperaturbereich von 25 °C bis 200 °C, teilweise auch bis zu 400 °C.

Die Ozonzersetzung an der Asche erreicht oberhalb eines Temperaturbereiches von 200 bis 250 °C einen maximalen, praktisch vollständigen Umsatz von gemessenen 98 bis 99 %. Bis 100 °C wird Ozon kaum zersetzt und zwischen 100 und 250 °C steigt die Ozonzersetzung an. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche sind in Abbildung 47 dargestellt. Die aufgenommenen Messwerte streuen sehr stark bei identischen Versuchsbedingungen, was die Auswertung der Verweilzeitabhängigkeit erschwert. Die Verschiebung der Temperaturkurve in Abhängigkeit von der Verweilzeit ist relativ gering, insbesondere wird dies bei dem Vergleich der Versuche mit einem Volumenstrom von 100 und 500 ml min⁻¹ deutlich. Die starke Streuung könnte aufgrund der inhomogenen Schüttung zustande kommen, wobei sich die Fließwege durch die Schüttung von Versuch zu Versuch bzw. bei verschiedenen Volumenströmen ändern können

und somit eine andere effektive Kontaktzeit zu Stande kommt. Um eine Aussage über die katalytische Aktivität der Asche zu erhalten, wurde die Ozonzersetzung unter identischen Reaktionsbedingungen bei Verwendung von reinen Glaswendeln in der Säule aufgenommen. Es zeigte sich, dass der Ozonabbau bei Temperaturen über 150 °C mit Asche nur unwesentlich stärker abläuft als ohne Asche. Demzufolge ist von einer eher geringen katalytischen Aktivität der Aschepartikel in Bezug auf die Ozonzersetzung auszugehen. Es ist dabei allerdings die Vorbehandlung der Asche zu berücksichtigen. Ob unbehandelte Asche aktiver als Ozonzersetzungskatalysator ist, konnte bei diesen Experimenten nicht geklärt werden.

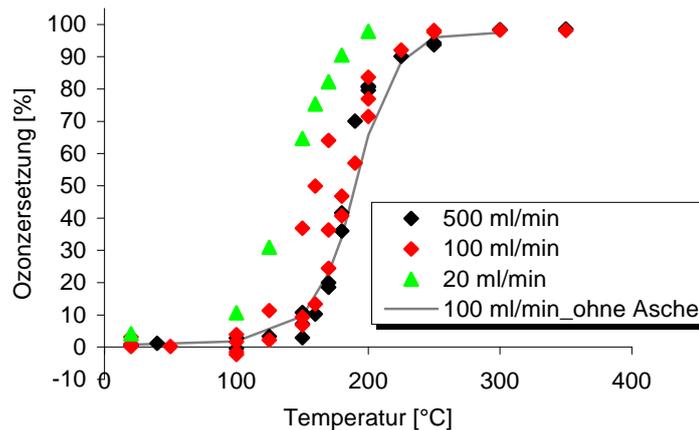


Abbildung 47: Temperaturabhängigkeit der Ozonzersetzung mit Asche für verschiedene Verweilzeiten (Volumenströme) und ohne Asche (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1} , $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon).

Zusätzlich zur Verweilzeitabhängigkeit wurde die Abhängigkeit der Ozonzersetzung von der Ozonkonzentration bei gleich bleibender Temperatur untersucht. Der Volumenstrom wurde konstant bei 100 ml min^{-1} gehalten. Es wurden jeweils Messreihen bei Temperaturen von 175 °C, 190 °C und 200 °C durchgeführt. Wie in Abbildung 48 zu sehen ist, unterscheidet sich die Ozonzersetzung bei 200 °C im untersuchten Konzentrationsbereich kaum. Bei 175 °C und 190 °C stieg die Ozonzersetzung etwas mit steigender Ozonkonzentration von rund 20 g m^{-3} bis auf 85 bzw. 100 g m^{-3} an. Eine signifikante Abhängigkeit von der Ozonkonzentration ist demnach allenfalls bei Temperaturen zu beobachten, wo die Ozonzersetzung noch sehr gering ist.

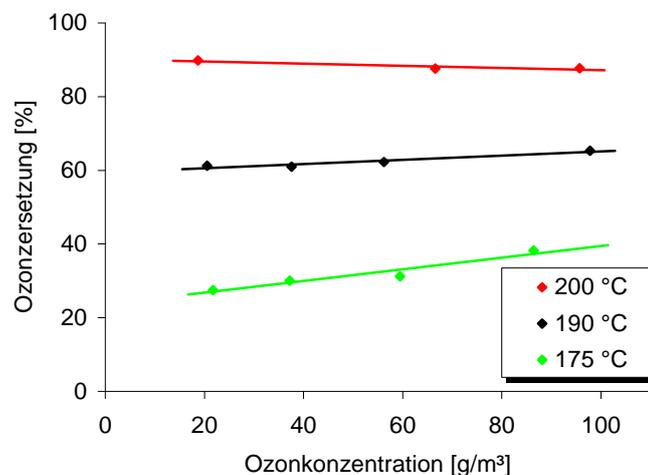


Abbildung 48: Ozonzersetzung in Abhängigkeit von der Konzentration (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1}).

Umsetzung von Methan. Es wurde untersucht, ob eine katalytische Oxidation von Methan mit Ozon und der Asche als katalytisch wirkender Oberfläche möglich ist. Die Untersuchungen wurden mit Ozon im Sauerstoffstrom von 100 ml min^{-1} durchgeführt. Es wurde aus einer Gasflasche Methan in synthetischer Luft zudosiert, so dass bei einem Gesamtvolumenstrom von $103,56 \text{ ml min}^{-1}$ eine Konzentration von 1150 ppmv in der Gasphase vorlag. Zuerst wurde die Ozonkonzentration bei Raumtemperatur schrittweise bis auf $145\text{-}150 \text{ g m}^{-3}$ erhöht. Anschließend erfolgte eine Aufheizung auf 650 °C bei gleich bleibender Ozonkonzentration. Bei Raumtemperatur konnte keine Änderung der Methankonzentration in Abhängigkeit von den eingestellten Ozonkonzentrationen beobachtet werden.

Auch mit der Erhöhung der Temperatur bis auf 400 °C konnte kein Methanabbau erreicht werden. Erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C erfolgte eine leichte Abnahme der Methankonzentration bis hin zu einem Umsatz von 16% bei 650 °C (siehe Abbildung 49). Da bei 595 °C die Zündtemperatur von Methan erreicht ist, ist davon auszugehen, dass Methan bei diesen hohen Temperaturen nicht katalytisch mit Sauerstoff und Ozon reagiert. Parallel zum Rückgang der Methankonzentration wurde erwartungsgemäß ein Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration beobachtet. Dieser ist etwas stärker, als es dem gemessenen Methanumsatz entsprechen würde. Die Differenz liegt bei etwa 100 ppmv CO_2 . Ursache hierfür könnte zum einen Messungenauigkeiten der CO/CO_2 -Messgeräte oder aber gegebenenfalls eine neben der Methanoxidation noch vorhandene Oxidation von Aschebestandteilen sein. Letzteres ist aufgrund der bereits sehr langen Vorbehandlung der Asche jedoch relativ unwahrscheinlich. Kohlenstoffmonoxid konnte nicht nachgewiesen werden.

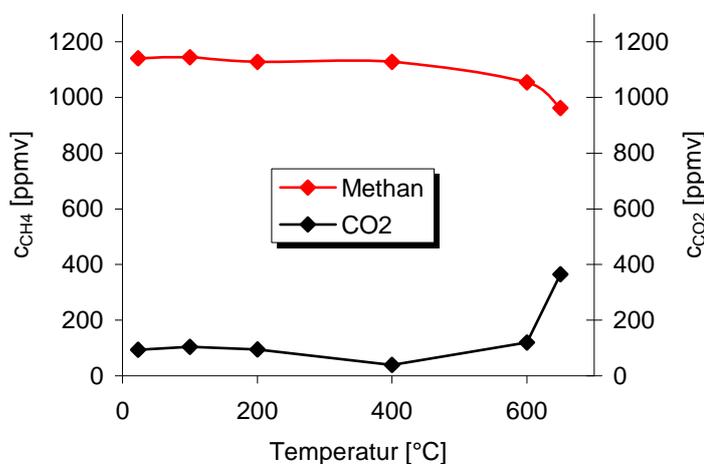


Abbildung 49: Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur (Volumenstrom: $103,5 \text{ ml min}^{-1}$ mit 145 g m^{-3} Ozon und 1150 ppmv Methan)

Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid. Ebenso wurde die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an der Asche untersucht. Analog zu den anderen Versuchen wurde ein Ozon enthaltender Sauerstoffstrom von 100 ml min^{-1} eingestellt. Über eine angeschlossene Gasflasche wurde Kohlenstoffmonoxid in Argon (8500 ppmv) zudosiert, so dass eine Konzentration von etwa 800 ppmv in einem Gesamtvolumenstrom von 110 ml min^{-1} vorlag. Die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid wurde in Abhängigkeit von der Temperatur im reinen Sauerstoffstrom mit Asche, im Sauerstoffstrom mit Ozon und mit Asche sowie im Sauerstoffstrom mit Ozon und ohne Asche (nur Glaswendeln) untersucht, so dass eine Identifikation des Einflusses der Einzelkomponenten möglich wurde.

Bei Raumtemperatur und einer maximalen Ozonkonzentrationen von 150 g m^{-3} konnte im Schüttbett mit der Asche genauso wie ohne Asche keine Oxidation von CO erreicht werden (Abbildung 50). Wird die Asche entfernt und der Gasstrom auf bis zu 600 °C erwärmt, so ist bei einer Ozonkonzentration von $145\text{-}150 \text{ g m}^{-3}$ nur eine geringe CO-Oxidation mit 14 % Umsatz zu beobachten. Unter Verwendung der Asche können höhere Umsätze von Kohlenstoffmonoxid durch Oxidation erzielt werden. Im reinen Sauerstoffstrom mit Asche kam es zu einem deutlichen Anstieg der Oxidation von CO erst bei Temperaturen über 400 °C . Für 600 °C lag der CO-Umsatz dann bei 60 %. Bei $145\text{-}150 \text{ g m}^{-3}$ Ozon im Sauerstoffstrom und unter Verwendung der Asche wurde in dem Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C bereits ein signifikanter Umsatz von ca. 25 % erreicht. Bis 600 °C stieg der Umsatz von CO zu CO_2 dann auf durchschnittlich 90 % an. In allen Versuchen wurde bei einem Rückgang der CO-Konzentration ein entsprechender Anstieg der CO_2 -Konzentration im Gasstrom nach der Säule beobachtet.

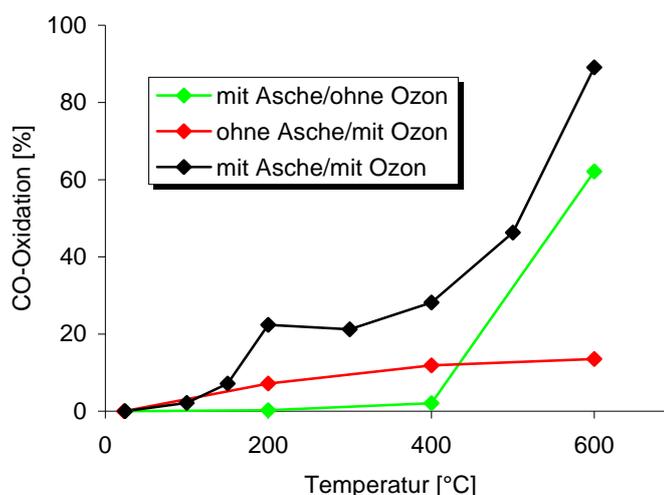


Abbildung 50: Oxidation von Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Ozongehalt des Trägergases und des Aschegehalts (Volumenstrom: 110 ml min^{-1} , ggf. mit $140\text{-}150 \text{ g m}^{-3}$ Ozon, ca. 800 ppmv CO).

Für die Quantifizierung der Oxidation beim Einsatz von Asche und Ozon wurde das arithmetische Mittel aus drei Einzelversuchen gebildet. Dabei lag die Standardabweichung der Einzelwerte vom arithmetischen Mittelwert bei 9,5 %. Für die Oxidation mit Asche und ohne Ozon sowie ohne Asche und mit Ozon wurde jeweils nur eine Messreihe durchgeführt.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen sowohl eine Verbesserung der Reaktion durch den Einsatz von Ozon als auch durch das Vorhandensein der Asche. Die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffmonoxidumsetzung kann man grundsätzlich in zwei Bereiche unterteilen. Zwischen 100 und 400 °C steigt die Oxidationsrate bei dem Einsatz von Ozon bis auf ein gleichbleibendes Niveau an. Parallel dazu kommt es, wie bereits diskutiert, zu einem Anstieg der Ozonzersetzungsrate. Die CO-Oxidation findet demzufolge für die Option mit Ozon und ohne Asche an der Oberfläche der Glaswendeln statt, an welcher Ozon thermisch zersetzt wird. Der signifikante Unterschied des CO-Umsatzes im Fall der Ozondosierung zwischen den beiden Schüttungsvarianten mit und ohne Asche in einem Temperaturbereich von 175 bis 400 °C lässt darauf schließen, dass eine katalytische Aktivität der Asche in Bezug auf die Oxidation von CO in ozonhaltiger O_2 -Atmosphäre vorhanden ist, die auf der heterogen katalysierten Ozonzersetzung an der Asche beruht. Die Oxidation des CO erfolgt dann an der mineralischen Oberfläche der Aschepartikel

über aus Ozon gebildete Sauerstoffradikale. Hierbei kann eine Adsorption von CO an der Oberfläche eine Rolle spielen. Bezeichnend ist in diesem Zusammenhang, dass die beiden Umsatzkurven gerade in einem Temperaturbereich zwischen 150 und 200 °C auseinanderdriften, in welchem auch die Ozonzersetzung an der Asche und den Glaswendeln stattfindet (Abb. 9). Zusätzlich kommt es bei dem Einsatz von Asche zu einem weiteren Anstieg ab ca. 400 °C sowohl im reinen Sauerstoff als auch mit ozonhaltigem Sauerstoff. In Anbetracht einer konstant niedrigen Ausprägung der CO-Oxidation mit der Glasswendelschüttung und einer Zündtemperatur von über 600 °C für CO kann dieser Anstieg ab 400 °C nur auf einen Mechanismuswechsel in der katalytischen Wirkung der Aschenoberfläche hindeuten. Ist diesem Temperaturbereich sollte die Adsorption von CO an der Ascheoberfläche eine geringere Rolle spielen. Obwohl der ‚Offset‘ von ca. 20 % zwischen CO-Oxidation an der Asche mit und ohne Ozondosierung erhalten bleibt, könnte hier eine Aktivierung des Sauerstoffs an der Ascheoberfläche postuliert werden, was zu einer verstärkten Oxidation von CO führt. Es bleibt in diesem Zusammenhang aber ungeklärt, warum der hier vermutete Reaktionsmechanismus nicht auch bei der Oxidation von Methan in Form einer Oxidation schon bei tieferen Temperaturen beobachtet werden konnte.

Umsetzung von Toluol. Die Untersuchungen zur Oxidation von Toluol wurden ebenfalls in einem Sauerstoffstrom von 100 ml min⁻¹ durchgeführt. Die Toluolzugabe erfolgte mittels eines auf 0 °C gekühlten Sättigers über einen Stickstoffstrom von 6,5 ml min⁻¹, so dass ein Gesamtvolumenstrom von 106,5 ml min⁻¹ verwendet wurde. Die sich ergebende Toluolkonzentration lag somit theoretisch bei 540 ppmv. Die CO₂- und CO-Konzentrationen im Gasstrom hinter der Säule konnten nur bei kompletter Ozonzersetzung im Reaktor oberhalb von 200 °C sicher gemessen werden. Der Toluolabbau wurde im reinen Sauerstoffstrom und im Sauerstoffstrom mit 140 g m⁻³ Ozon in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Im reinen Sauerstoffstrom wurde Toluol im beobachteten Temperaturbereich bis 600 °C kaum oxidiert. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer Temperatur des Aschebettes von 600°C wurde ein Rückgang der Toluolkonzentration um nur ca. 10 % beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen kann diese Abnahme durch Adsorption von Toluol an der Asche erklärt werden. Wenn man die Zündtemperatur von Toluol bei ca. 535 °C in Betracht zieht, so ist der Toluolumsatz von nur 10 % bei 600 °C Aschebetttemperatur überraschend gering.

Mit Ozon wurde Toluol bei Temperaturen oberhalb von 200 °C vollständig umgesetzt. Schon bei Raumtemperatur wurden 20 % und bei 100 °C bereits 75 % des Toluols abgebaut (Abb. 13). Der Umsatz zu CO und CO₂ konnte bei Temperaturen unter 200 °C aufgrund des Vorhandenseins und der Querempfindlichkeit von Ozon im Gasstrom nach der Säule nicht gemessen werden. Es kann aber durch den Vergleich mit der Abnahme der Toluolkonzentration im Sauerstoffstrom ohne Ozon um nur 10 % davon ausgegangen werden, dass die Eliminierung von Toluol bei Temperaturen unter 200 °C im Fall der Ozonzudosierung auf die Oxidation des Toluols zurückzuführen ist. Aufgrund der eingesetzten Messgeräte konnte für diesen Temperaturbereich nicht nachgewiesen werden, inwieweit es zu einer Totaloxidation des abgebauten Toluols kommt oder ob möglicherweise andere Produkte einer Teiloxidation auftreten.

In Abbildung 51 sind die Messergebnisse für die Untersuchungen mit Ozon zusammenfassend dargestellt. Auffällig ist das variierende Verhältnis von CO zu CO₂, das bei Temperaturen oberhalb von 200 °C gemessen wurde. Die Summe der Konzentrationen von CO und CO₂ liegt jedoch jeweils bei etwa 2800 ppmv. Bei 250 °C wird hauptsächlich und bei 600 °C fast ausschließlich CO₂ gebildet. Bemer-

kenswerterweise befindet sich bei 400 °C ein Minimum der CO₂-bzw. Maximum der CO-Bildung. Da jedoch lediglich eine Versuchsreihe zur Umsetzung von Toluol durchgeführt wurde, müsste dieses Verhalten erst durch eine Wiederholung des Experiments validiert werden.

Nach vergleichenden Untersuchungen kann angenommen werden, dass die gemessenen 2800 ppmv der Gesamtumsetzung von Toluol, bezogen auf den Kohlenstoff, entsprechen. Die Differenz zwischen dem sich aus der berechneten Toluolkonzentration ergebenden Wert von 3780 ppmv (540 ppmv Toluol) und der tatsächlich gemessenen Konzentration 2800 ppmv (400 ppmv Toluol) ist durch nicht vollständige Sättigung des Stickstoffstromes mit Toluol zu begründen. Die parallel zu den GC-Analysen kontinuierlich erfolgte Messung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen (als äquivalente Propankonzentration) mit dem FID ergab eine tatsächliche Toluolkonzentration zwischen 390 und 420 ppmv, was mit dem experimentell bestimmten Wert für CO und CO₂ gut übereinstimmt.

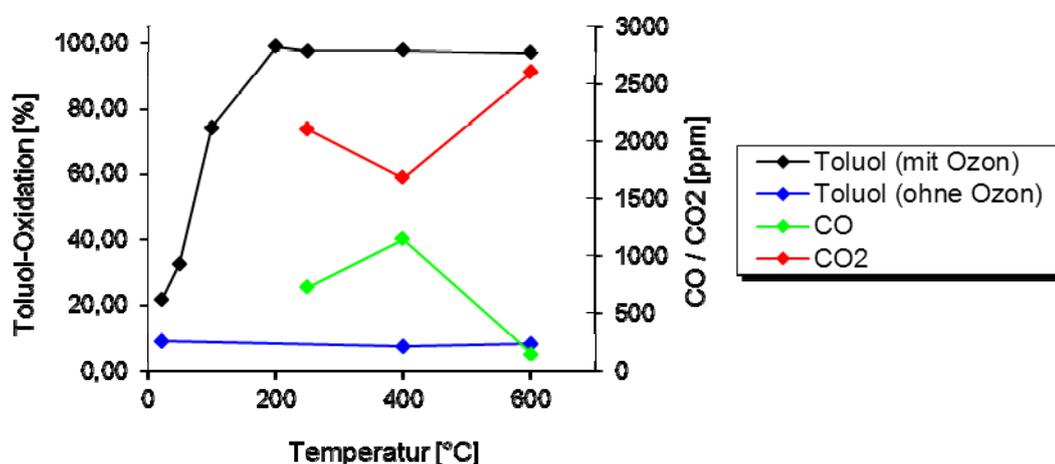


Abbildung 51 Umsatz durch Oxidation von Toluol mit und ohne Ozon sowie Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxidbildung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Oxidation mit Ozon (Volumenstrom: 106,5 ml min⁻¹ mit 140 g m⁻³ Ozon und ca. 400 ppmv Toluol).

Fazit. Prinzipiell ist eine Bandlung mit Ozon für die Totaloxidation von Kohlenstoffverbindungen aus der Asche geeignet. Damit wäre auch eine Entfernung von an der mineralischen Asche sorbierten nichtflüchtigen organischen Verbindungen wie PAK oder Dioxinen bzw. deren Vorläuferverbindungen möglich. In den Untersuchungen wurde die Oxidation von organischen Verbindungen an Hand der Kohlenstoffdioxidbildung sowie der Kohlenstoffanalyse von Ascheproben vor und nach der Behandlung im mit Ozon beladenen Sauerstoffstrom bei Temperaturen bis 650 °C nachgewiesen. Da bei der eingesetzten Asche jedoch schon vor der Behandlung keine toxischen Verbindungen (wie z.B. PAK) detektiert wurden, konnte auch nicht deren Abbau untersucht werden. Zur Klärung des Potenzials dieses Prozesses sollten weitere Untersuchungen mit einer mit toxischen Verbindungen stärker belasteten Asche durchgeführt werden, um zu überprüfen, inwieweit und unter welchen Bedingungen eine Totaloxidation oder ein Abbau zu weniger toxischen Verbindungen möglich ist. Ist eine Schadstoffreduzierung möglich, wäre die Wirtschaftlichkeit bzw. Zweckmäßigkeit einer Verwendung von Ozon zur Beseitigung von Schadstoffen abzuklären. Es sollte untersucht werden, ob mit Ozon eine Oxidation relevanter Verbindungen (wie PAK) bei so tiefen Temperaturen durchgeführt werden kann, dass die Einsparung der Erwärmung die Kosten der Ozonbereitstellung überwiegen. In diesem Kontext ist auch nicht die derzeit weitgehend offenen Fragen zu klären, welchen Aufwand die Entsorgung von abgeschiedenen Aschen erfordert und welche Entsorgungswege aus toxikologischer Sicht angeraten sind.

Eine Oxidation von gasförmigen Schadstoffen wird oftmals mit einem festen Katalysator durchgeführt. Dabei ist die zumindest temporäre Adsorption der Schadstoffe an der Katalysatoroberfläche eine essentielle Voraussetzung für die Katalyse. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Oxidation sowohl von Kohlenstoffmonoxid als auch von Toluol mit Ozon als Oxidationsmittel an mineralischer Asche als katalytischer Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen durchführbar ist. Bei den Untersuchungen mit Kohlenstoffmonoxid wurde differenziert gezeigt, dass sowohl Ozon als auch die Asche einen Einfluss auf die Oxidation zu CO_2 haben. Im Gegensatz dazu konnte die Oxidation von Methan weder durch die Asche noch durch Ozon signifikant gefördert werden. Eine Zersetzung von Ozon findet bei Temperaturen oberhalb von 150 bis 200 °C statt, womit ab diesem Temperaturbereich reaktive Sauerstoffradikale vorhanden sind. Diese können jedoch Methan offensichtlich nicht oxidieren.

2.4.2 Teilarbeitspaket 4.2: Untersuchung der Erwärmungsmöglichkeiten

Erwärmungsversuche Heraeus-Drahtgestrickkatalysator

Im Rahmen des Projektes wurden die Optionen einer dielektrischen und einer ohmschen Erwärmung eines von Heraeus hergestellten Katalysators (Pt/Drahtgewebe) untersucht, welcher im Abgasstrom der Kleinf Feuerungsanlagen eingesetzt werden soll. Die externe Erwärmung des Katalysators ist dann notwendig, wenn er über den Abgasstrom nur ungenügend erwärmt werden kann, was vor allem in der An- und Abfahrphase der Fall ist. Die vorliegende Katalysatorscheibe (siehe Abbildung 52) ist ein auf halber Länge gefaltetes und dann spiralförmig aufgewickeltes Drahtband mit einer katalytisch aktiven Beschichtung.



Abbildung 52: Foto der Katalysatorscheibe (links), bestehend aus einem Drahtgewebband, welches mit Platin beschichtet, auf halber Länge gefaltet und dann spiralförmig aufgewickelt wurde. Rechts ist die spiralförmige Wicklung noch einmal schematisch dargestellt.

Ohmsche Erwärmung. Die in Voruntersuchungen durchgeführten Widerstandsmessungen ließen einen Stromfluss entlang des Drahtes und damit entlang des spiralförmig gewickelten Gewebebandes vermuten. Demnach sollte ein Stromfluss über die Kontaktfläche zwischen zwei Wicklungen vernachlässigbar sein und eine einfache homogene Erwärmung durch die Kontaktierung der beiden Enden des Drahtgewebbands realisiert werden können. Zur Verifizierung dieser These wurden beide sich am äußeren Rand befindlichen Enden des Drahtgewebes mit Hilfe zweier Krokodilklemmen kontaktiert und über Kabel an einen Trennstelltrafo vom Typ LTS 606 (Thalheimer Transformatorwerke GmbH, Thalheim) angeschlossen. Nachdem eine Spannung von 20 V angelegt wurde, was einem Stromfluss von 0,6 A entsprach (effektiver Gesamtwiderstand 33,3 Ω), zeigte sich schon nach etwa einer Minute, dass die Scheibe

nicht wie erwartet homogen, sondern nur eine Verbindungsstrecke zwischen den beiden Kontaktierungen erwärmt wurde (Abbildung 53).

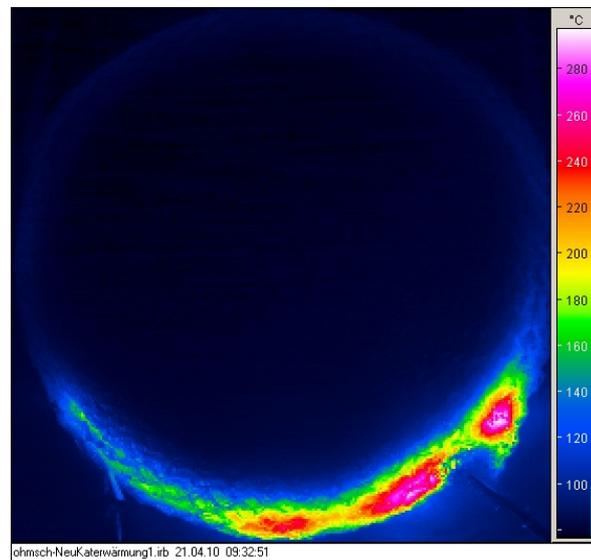


Abbildung 53: Infrarotbild der Katalysatorscheibe, die an beiden Enden des Drahtgewebes (unten links und unten rechts) kontaktiert und mit einer Spannung von 20 V erwärmt wurde.

Offensichtlich waren demnach sowohl die Leitfähigkeit des Drahtes als auch die isolierende Wirkung der katalytischen Drahtoberfläche, die einen Stromfluss zwischen den Wicklungen verhindern sollte, weit weniger dominant, als aufgrund der Widerstandsmessungen angenommen. Zur Aufklärung der Ursache wurde ein Teil des Drahtgewebes abgewickelt und näher betrachtet. Wie in Abbildung 54 zu sehen ist, befinden sich allein schon auf den ersten Zentimetern des Drahtgewebes mehrere Unterbrechungen des Drahtes, die eindeutig nicht durch die Abwicklung selbst verursacht wurden. Damit kann das Bild eines durchgängig verwobenen Drahtes nicht aufrechterhalten werden.

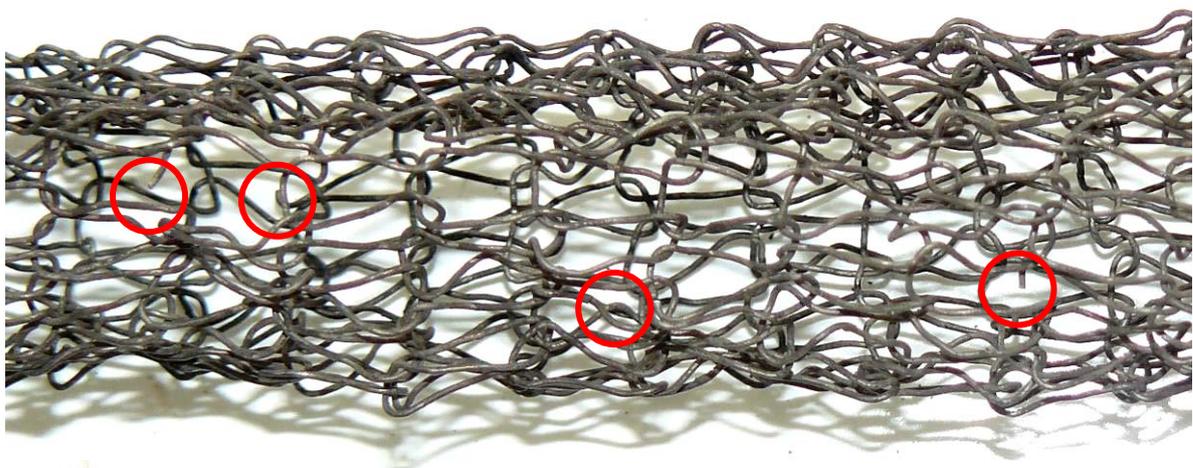


Abbildung 54: Vergrößerte Aufnahme des Drahtgewebebands, aus dem die Katalysatorscheibe gewickelt ist. Bereits auf den dargestellten 7 cm sind vier Drahtbrüche (rote Kreise) zu erkennen.

Das Drahtgewebe besteht praktisch aus vielen einzelnen Drähten, wodurch der Stromfluss im entscheidenden Maße von den Kontaktflächen der Drähte untereinander abhängt. Damit ist aber die Modellvorstellung, dass der Stromfluss nahezu ausschließlich innerhalb des Drahtes und nicht über die Drahtoberfläche stattfindet, widerlegt.

Um eine homogenere Erwärmung der Katalysatorscheibe zu realisieren, wurden im nächsten Schritt weitere Kontaktierungsmöglichkeiten getestet. Es wurde eine Kontaktstelle in die Mitte der Scheibe und die andere an verschiedenen Stellen am Rand der Scheibe angebracht. Als nächstes wurden der Kontakt in der Mitte beibehalten und beide Enden des Drahtgewebebands mit dem äußeren Kontakt verbunden. Schließlich wurden zum Abschluss verschiedene Anordnungen von drei empirisch gewählten Kontaktstellen ausprobiert, wobei jeweils zwei elektrisch leitend miteinander verbunden waren. Die angelegte Spannung wurde bis auf 200 V erhöht. Bei keinem dieser Versuche war eine homogene Erwärmung der Scheibe möglich. Es bildeten sich immer sowohl heiße als auch nahezu unerwärmte Bereiche heraus. In Abbildung 55 sind mit der Wärmekamera aufgenommene Temperaturbilder exemplarisch für die drei beschriebenen Versuche abgebildet.

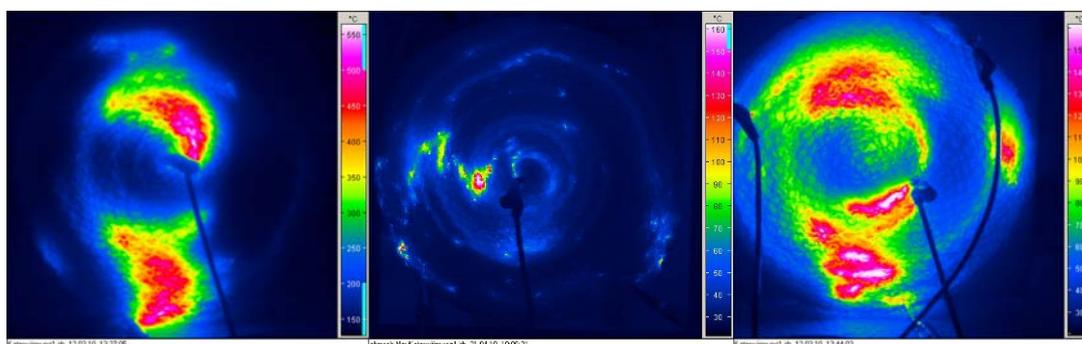


Abbildung 55: Infrarot-Bilder während der ohmschen Erwärmung der Katalysatorscheibe. (Kontaktierung: Bild links – mittig und außen, Bild Mitte – mittig und außen an beiden Enden des Drahtbandes, Bild rechts – drei Kontaktstellen, wobei die beiden äußeren elektrisch leitend miteinander verbunden sind).

In den durchgeführten Experimenten konnte die geforderte Temperatur nur lokal begrenzt erreicht werden.

Dielektrische Erwärmung. Als Alternative zur ohmschen Erwärmung wurde auch eine dielektrische Erwärmung des Katalysators im elektromagnetischen Hochfrequenz(HF)-Feld (Frequenz 13,56 MHz) untersucht.

Da das Drahtgewebe unter bestimmten Voraussetzungen jedoch auch über die Drahtoberfläche leitfähig ist, wurde zwischen die beiden Elektroden zusätzlich mindestens noch eine Isolierschicht eingebracht, um definierte und ggf. reproduzierbare Einsatzbedingungen zu schaffen. Diese kann entweder zwischen der spannungsführenden Elektrode und der Scheibe oder zwischen der Scheibe und der geerdeten Elektrode eingebracht werden. Zudem ist auch eine Kombination aus beiden möglich. Im HF-Experiment wurden diese drei Möglichkeiten untersucht, wobei zudem zwei unterschiedliche Katalysatorscheiben sowie mindestens zwei im Vergleich zueinander verdrehte Positionen der Scheibe untersucht wurden. Nachdem das HF-System bei 20 W abgeglichen worden war, erfolgte eine Leistungssteigerung auf 50 W, in Ausnahmefällen auf bis zu 100 W. Die Spannung zur Realisierung der eingestellten Wirkleistung lag je nach Art des Experiments zwischen 150 V und 800 V für eine einfache Isolierung sowie

1000 V und 1500 V für die kombinierte Isolierung. Die während der Erwärmung aufgenommenen IR-Bilder sind in Abbildung 56 dargestellt.

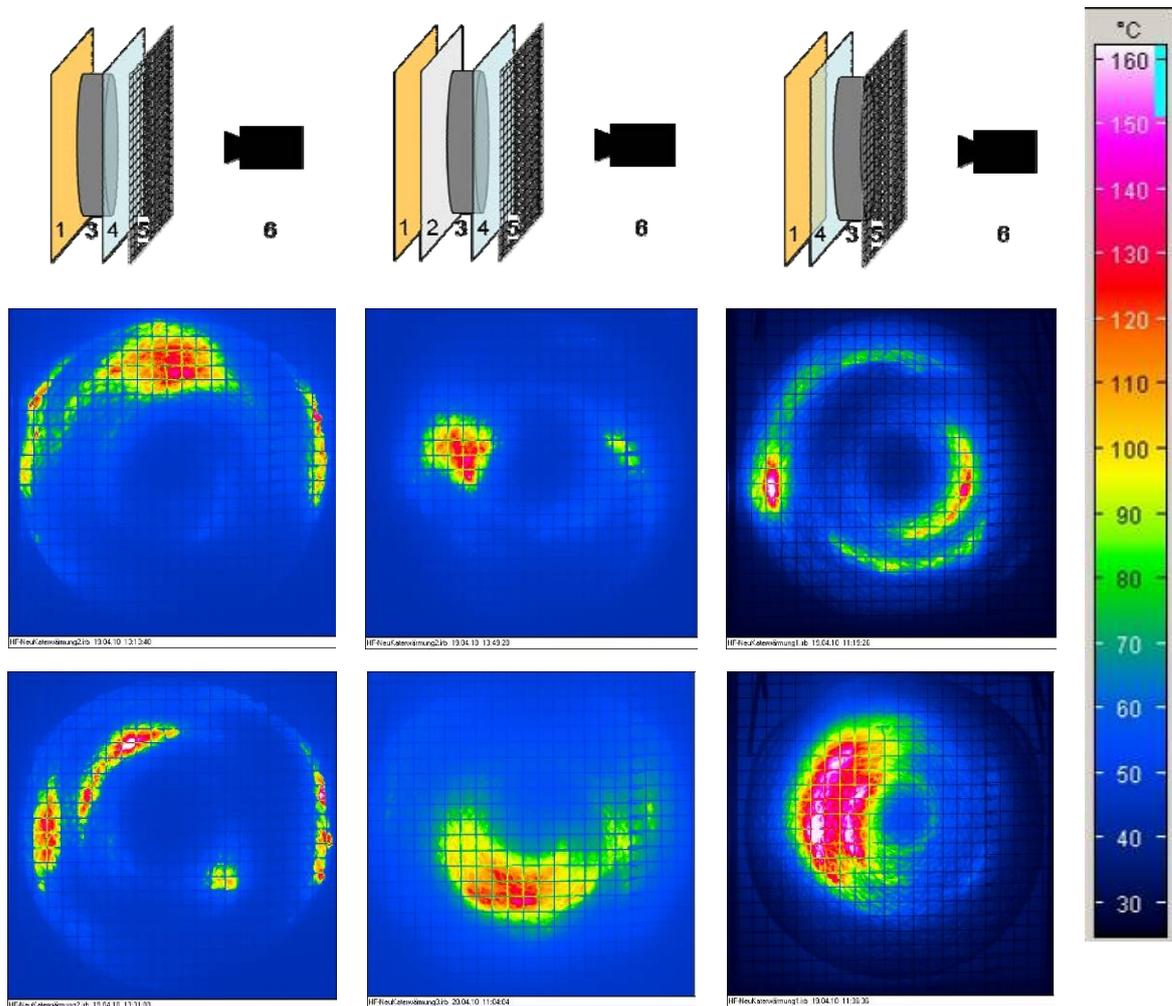


Abbildung 56: Infrarot-Bilder während der dielektrischen Erwärmung für drei unterschiedliche experimentelle Anordnungen. Dabei sind (1) die spannungsführende Kupferelektrode, (2) eine Teflonplatte (Stärke 3 mm), (3) die Katalysatorscheibe, (4) eine Glasscheibe (Stärke 2 mm), (5) das geerdete Stahlgitter und (6) die IR-Kamera. Bei den in der zweiten Zeile dargestellten Experimenten wurde die Katalysatorscheibe, verglichen mit den in der ersten Zeile dargestellten Experimenten, um ca. 90° gedreht.

In keinem der durchgeführten Experimente konnte eine homogene Erwärmung realisiert werden. Wurde die Katalysatorscheibe gedreht, so bildete sich ein völlig neues Temperaturprofil. Damit können die bevorzugt erwärmten Bereiche weder einem festen Teil der Katalysatorscheibe noch der experimentellen Anordnung wie etwa einem inhomogenen HF-Feld zugeschrieben werden. Im ersten Fall müsste das Erwärmungsmuster nach dem Verdrehen wiederzuerkennen sein, im zweiten Fall dürfte ein veränderter Drehwinkel der Scheibe kaum einen Unterschied im Erwärmungsmuster hervorrufen. Lediglich im in Abbildung 56 links dargestellten Fall beeinflusst der experimentelle Aufbau offensichtlich die Erwärmung. Dies ist durchaus plausibel, da hier die Katalysatorscheibe direkt an der nicht vollständig ebenen spannungsführenden Elektrode anlag und somit auch ein direkter Stromfluss bevorzugt durch die direkt anliegenden Kontaktflächen möglich war.

Fazit zu den Erwärmungsmöglichkeiten. Eine Erwärmung der Katalysatorscheibe bis hin zu ausreichend hohen Temperaturen konnte bisher nur stellenweise mit Hilfe sowohl der ohmschen als auch der dielektrischen Erwärmung erreicht werden. Eine Homogenisierung der Erwärmung allein durch eine günstige Kontaktierung ist schwierig.

Erwärmungsversuche Schaumkörper

Im Zuge des Projekts wurden einige poröse Schaumkörper untersucht, die eventuell als Trägermaterial für den Katalysator dienen könnten. Vorteil dieser Strukturen ist die hohe makroskopische Porosität, was einen geringen Druckverlust bei gleichzeitig gut verwirbelter Durchströmung (guter Kontakt der Schadstoffe mit der Oberfläche) bedeutet.

Allgemeine Charakterisierung der Schaumkörper. In diesem Kapitel werden die untersuchten Probekörper beschrieben. In den folgenden Kapiteln werden dann die Ergebnisse der Versuche zur dielektrischen sowie der ohmschen Erwärmung dargestellt.

Al/Al₂O₃-Metallschaum. Bei dem ersten untersuchten Schaumgebilde handelt es sich um einen Schaum, der sowohl reines Aluminium als auch Aluminiumoxid-Bestandteile enthält. Der Schaum wurde von der Universität Erlangen zur Verfügung gestellt. Die äußere Form entsprach einem Zylinder mit einem Durchmesser von 8,5 cm und einer Höhe von 3,5 cm, die mittlere Porengröße betrug 1 bis 2 mm und die Masse 14,86 g. Ein Foto des sich zwischen den Elektroden befindlichen Schaumzylinders ist in Abbildung 57 dargestellt. Im Hintergrund ist die spannungsführende Kupferelektrode zu sehen, die durch eine Glasscheibe vom Schaumkörper getrennt ist. Im Vordergrund ist die geerdete Gitterelektrode mit einer Maschenweite von 11 mm abgebildet. Da der Schaumkörper durch den Transport gebrochen war, wurde er mit Hilfe eines Teflonbandes zusammengehalten.



Abbildung 57: Al/Al₂O₃-Schaum zwischen der spannungsführenden Kupferelektrode und der geerdeten Gitterelektrode. Die Maschenweite des Gitters beträgt 11 mm.

Unabhängig von den Orten der Kontaktierung des Schaumkörpers war der gemessene Gesamtwiderstand nie größer als 1 Ω. Deshalb musste bei den Experimenten zur dielektrischen Erwärmung zwischen mindestens einer Elektrode und dem Schaumkörper eine isolierende Komponente hinzugefügt werden. Dies wurde durch eine Glasplatte (Dicke 2 mm) oder durch eine Teflonscheibe (Dicke 3 mm) erreicht, die ebenfalls zwischen die Elektrodenplatten in verschiedenen Anordnungen mit eingebracht wurden.

Al-Schaumkörper. Als zweite Probe wurde ein Vollmetallschaumkörper aus Aluminium untersucht. Dieser hatte die Form eines Quaders mit Kantenlängen von 4 cm, 4 cm und 10,5 cm und verfügte über

einen mittleren Porendurchmesser von etwa 4 mm bis 5 mm sowie über eine Masse von 25,5 g. Der Schaum wurde ebenfalls von der Universität Erlangen zur Verfügung gestellt. Es konnte unabhängig vom Ort der Kontaktstellen kein Widerstand $\geq 0,1 \Omega$ gemessen werden, so dass auch hier isolierende Materialien zwischen die Elektroden eingebracht werden mussten. Ein Foto des Schaumkörpers in der Elektrodenanordnung ist in Abbildung 58 dargestellt. Im Hintergrund sind die isolierende Teflonplatte und im Vordergrund das geerdete Elektrodengitter zu sehen.

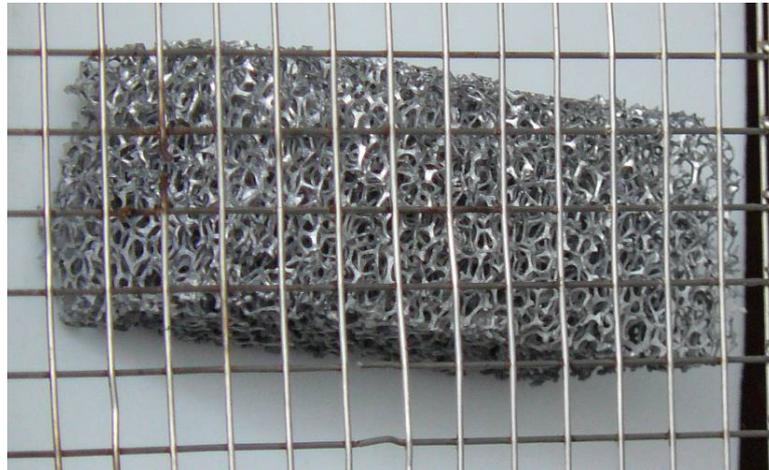


Abbildung 58: Foto des Vollmetallschaumkörpers in der Elektrodenanordnung. Hinter dem Schaumkörper ist weiß die isolierende Teflonplatte (Dicke 3 mm) und im Vordergrund das geerdete Elektrodengitter zu sehen.

TiC-Schaumkörper. Als drittes Material wurde ein TiC-Schaum untersucht. Die entsprechende Probe hatte die Form eines Quaders mit den Abmessungen 12 cm x 12 cm x 1,9 cm, wobei an einer Ecke ein Quader der Kantenlänge 2 cm x 3,5 cm x 1,9 cm herausgeschnitten war. Die Masse betrug 38,45 g. Auch dieser Schaum wurde von der Universität Erlangen zur Verfügung gestellt. Der gemessene Widerstand betrug bei einem Abstand der Messpunkte von 16,9 cm $0,3 \Omega$ und ist damit ebenfalls zu gering, um bei der dielektrischen Erwärmung auf eine isolierende Schicht zwischen die beiden Elektroden zu verzichten. Ein Foto des TiC-Schaums ist in Abbildung 59 dargestellt. Im Hintergrund sieht man die isolierende Teflonplatte und im Vordergrund ist das geerdete Elektrodengitter zu sehen.

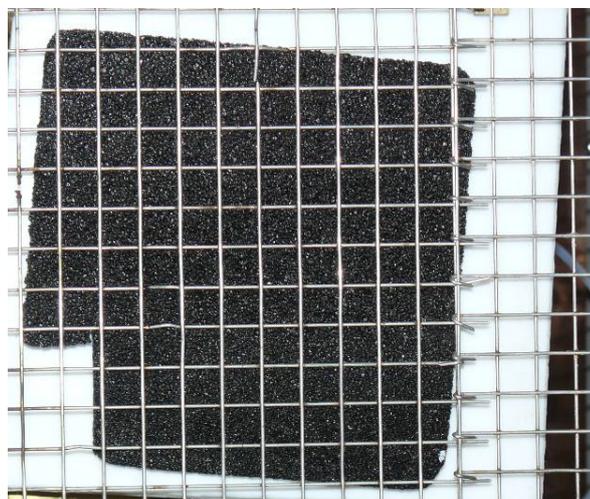


Abbildung 59: Foto des TiC-Schaums in der Elektrodenanordnung. Hinter dem Schaumkörper ist weiß die isolierende Teflonplatte und im Vordergrund das geerdete Elektrodengitter zu sehen.

SiC-Schaumkörper. Vermittelt durch das DBFZ wurde ein Schaumkörper aus SiC mit Al_2O_3 als Binder (Binderanteil unbekannt) zur Verfügung gestellt. Der zylinderförmige Schaumkörper hat eine Höhe von 2,5 cm, einen Durchmesser von 9 cm und eine Masse von 63,38 g. Der von Foseco (Borken) hergestellte Schaumkörper mit der Bezeichnung SEDEX ist in Abbildung 60 dargestellt. Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Schaumkörpern war der Widerstand unabhängig vom Ort der beiden Messpunkte größer als $2 \text{ M}\Omega$. Dementsprechend musste hier keine weitere Isolierschicht zwischen die beiden Elektrodenplatten eingebracht werden.



Abbildung 60: SiC-Schaumkörper mit einer Höhe von 2,5 cm und einem Durchmesser von 9 cm.

Fe/Cr-Schaumkörper. Das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) stellte ebenfalls einen Schaumkörper für Erwärmungsexperimente zur Verfügung, der nach eigenen Angaben aus Eisen mit einem Chromanteil von 17 % bestand. Die Maße des quaderförmigen Werkstücks, das eine Porengröße von 10 ppi^1 aufwies, waren $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$. Die Masse betrug 127,13 g. Da auch hier der Widerstand unabhängig vom Ort der beiden Kontaktstellen kleiner $0,1 \Omega$ war, musste bei der dielektrischen Erwärmung wiederum eine zusätzliche Isolierschicht zwischen die beiden Elektroden eingebracht werden. Ein Foto des Fe/Cr-Schaumkörpers ist in Abbildung 61 dargestellt. Im Hintergrund sieht man die isolierende Teflonscheibe zwischen Schaumkörper und heißer Elektrode (hier nicht zu sehen) und im Vordergrund das geerdete Elektrodengitter.

¹ durchschnittliche Anzahl an Poren pro Inch

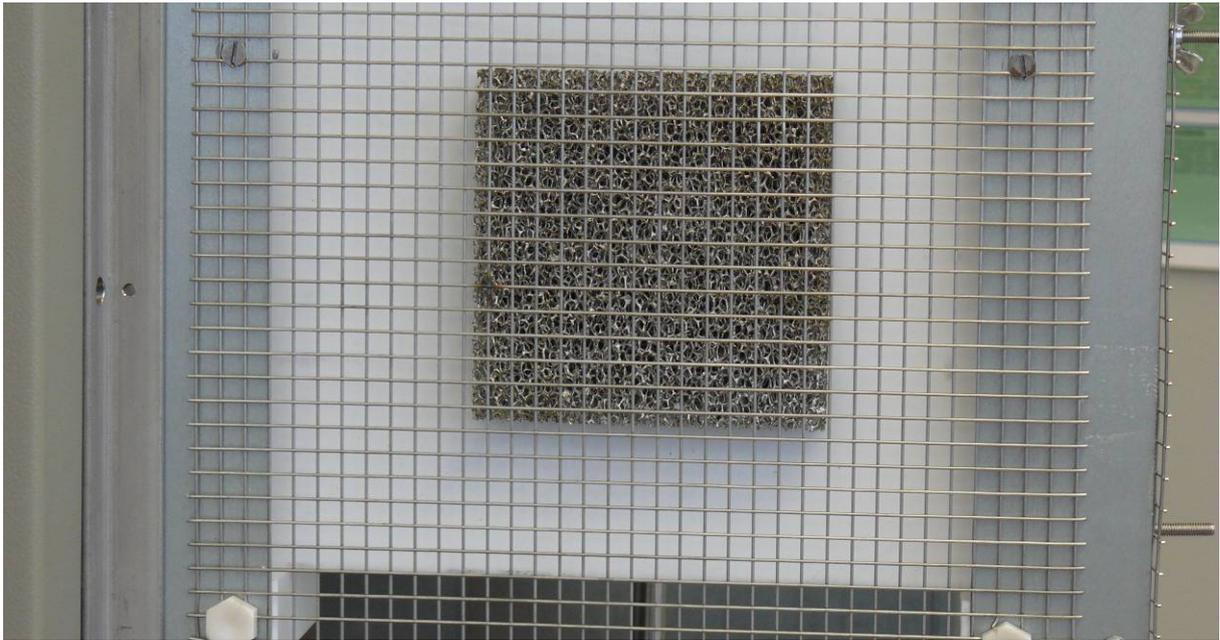


Abbildung 61: Foto des in das Elektrodensystem eingebauten Fe/Cr-Schaumkörpers. Im Hintergrund sieht man die PTFE-Scheibe, welche zur Abschirmung zwischen Schaumkörper und heißer Elektrode eingebracht wurde.

Dielektrische Erwärmung der Schaumkörper

Nach einer kurzen Charakterisierung der verwendeten Schaumkörper werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der dielektrischen Erwärmung zusammenfassend dargestellt. In den Experimenten wurden, so benötigt, neben dem Schaumkörper eine Glasplatte (Stärke: 2 mm), eine Teflonplatte (Stärke: 3 mm) oder beide an verschiedenen Stellen in das Elektrodensystem als Isolierung eingebaut. Anschließend wurde das System bei 20 W so abgestimmt, dass keine Leistung mehr reflektiert wurde. Schließlich wurde die Leistung je nach Experiment weiter erhöht. Die Temperaturverteilung wurde dabei kontinuierlich mit einer Infrarot-Kamera aufgenommen. Um Fehler durch einen von eins abweichenden Emissionskoeffizienten zu vermeiden, wurde die Temperatur zudem mit einem faseroptischen Sensor gemessen. Um den Rahmen des Berichtes nicht zu sprengen, werden die Ergebnisse dazu hier nicht ausführlich beschrieben. Zusammenfassend kann jedoch ein Fehler der IR-Temperaturmessung kleiner als 10 K konstatiert werden.

Metallschaum Al/Al_3O_3 . In der folgenden Abbildung 62 sind für verschiedene Szenarien oben der experimentelle Aufbau und unten ein IR-Bild zum Zeitpunkt der maximalen Erwärmung dargestellt. In der Mitte sind zudem die eingebrachte Leistung sowie die dazugehörige Spitzenspannung (Werte über 2000 V sind nicht genau messbar) angegeben.

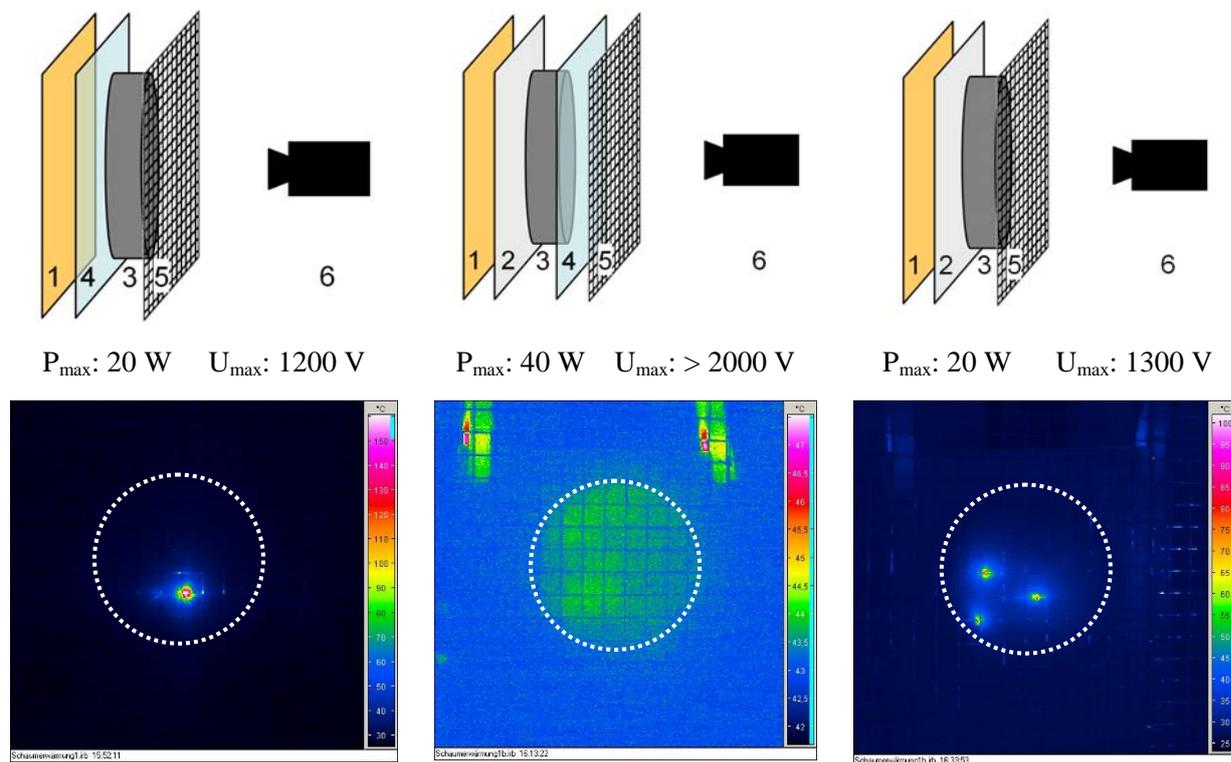


Abbildung 62: Infrarot-Bilder während der Erwärmung des Al/Al₃O₃-Schaumkörpers für verschiedene experimentelle Aufbauten (unten), die oben schematisch dargestellt sind. Dabei sind (1) die spannungsführende Elektrode, (2) die Teflonplatte, (3) der Schaumkörper, (4) die Glasplatte, (5) die geerdete Gitterelektrode sowie (6) die IR-Kamera. Die weißgepunkteten Kreise zeigen die Lage des Schaumkörpers.

Insgesamt konnte mit keiner der gewählten experimentellen Aufbauten eine ausreichende und gleichzeitig homogene dielektrische Erwärmung realisiert werden. Hauptproblem hierfür ist die gute elektrische Leitfähigkeit des Schaumkörpers.

Metallschaumkörper Aluminium. In der folgenden Abbildung 63 sind für verschiedene Szenarien der experimentelle Aufbau (oben) und ein IR-Bild zum Zeitpunkt der maximalen Erwärmung (unten) dargestellt. In der Mitte sind noch zur Vervollständigung die eingebrachte HF-Leistung sowie die dazugehörige Spitzenspannung (Werte über 2000 V sind nicht exakt anzugeben) angegeben.

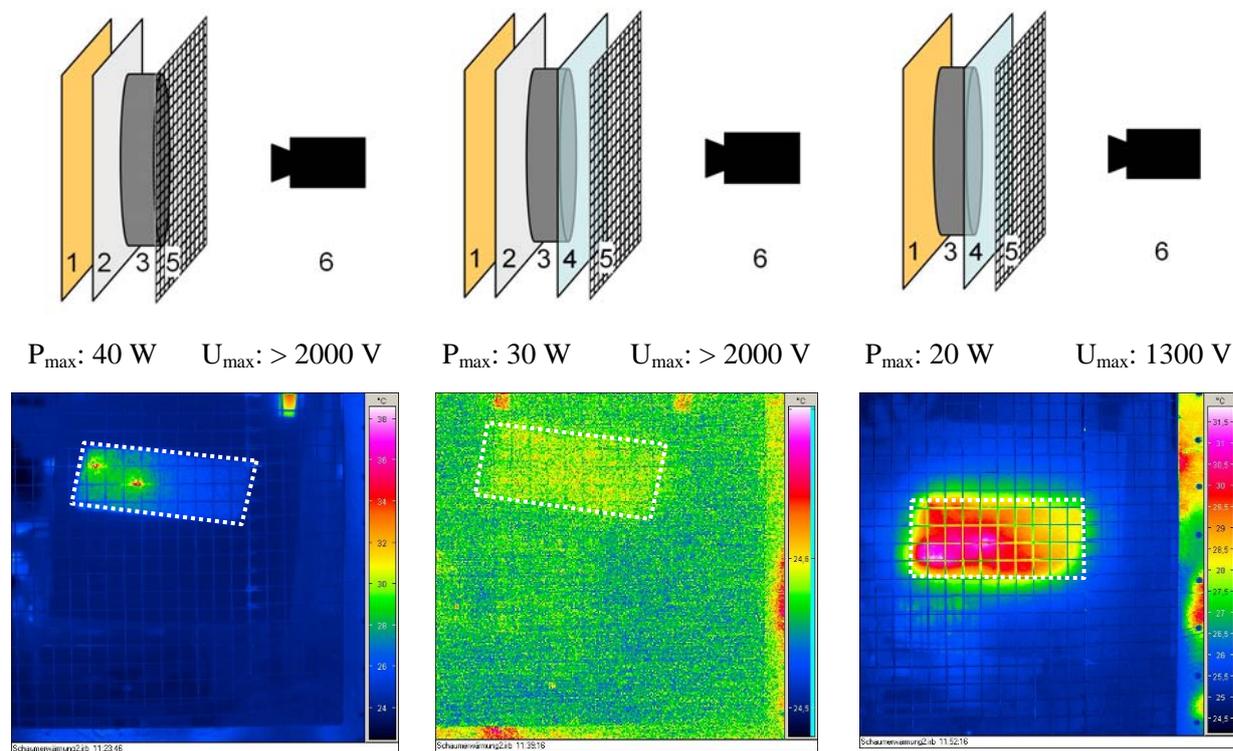


Abbildung 63: Infrarot-Bilder während der Erwärmung des Al-Metallschaumkörpers für verschiedene experimentelle Aufbauten (unten), die oben schematisch dargestellt sind. Dabei sind (1) die spannungsführende Elektrode, (2) die Teflonplatte, (3) der Schaumkörper, (4) die Glasplatte, (5) die geerdete Gitterelektrode sowie (6) die IR-Kamera. Die weißgepunkteten Rechtecke zeigen die Lage des Schaumkörpers.

Wiederum konnte mit keiner der gewählten experimentellen Aufbauten eine praxisrelevante und gleichzeitig homogene dielektrische Erwärmung realisiert werden. Die Ursache ist auch in diesem Fall die gute elektrische Leitfähigkeit des Schaumkörpers.

TiC-Schaumkörper. Die folgende Abbildung 64 zeigt in Analogie zu den vorangegangenen Proben den experimentellen Aufbau für verschiedene Szenarien (oben) und je ein IR-Bild zum Zeitpunkt der maximalen Erwärmung (unten). Darüber hinaus sind die eingebrachte HF-Leistung sowie die dazugehörige Spitzenspannung (Werte über 2000 V nicht genau messbar) angegeben.

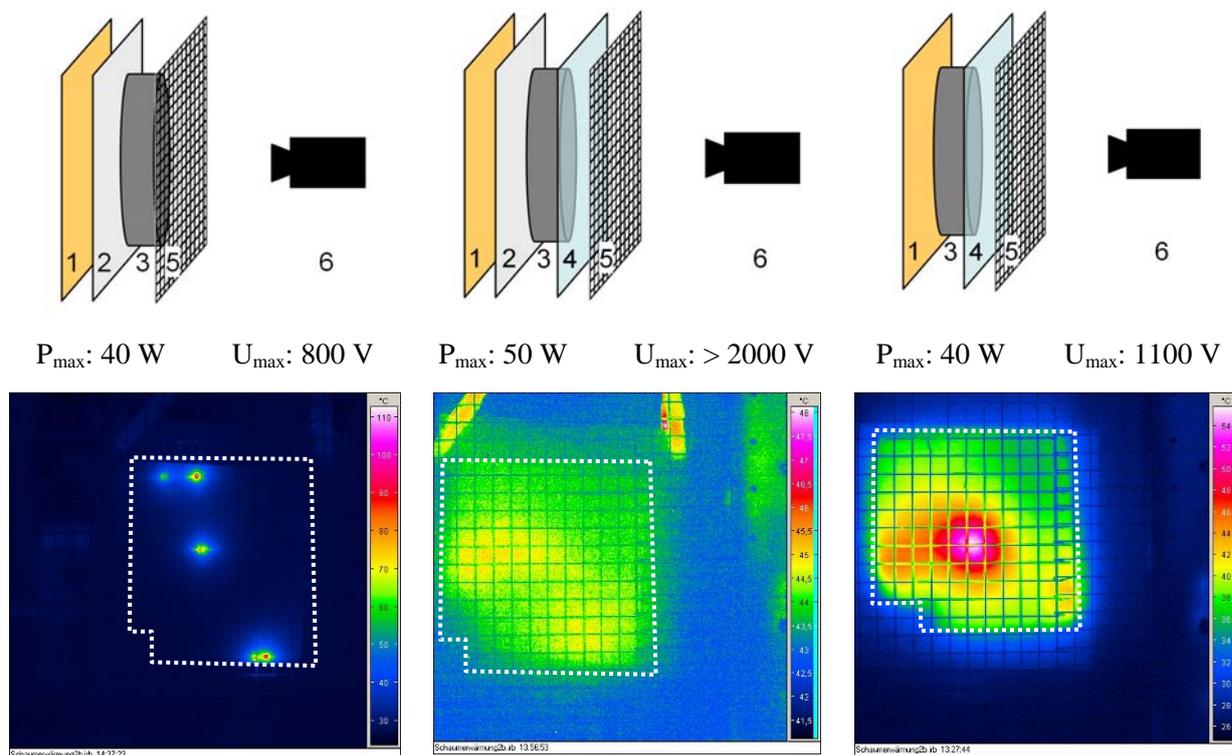


Abbildung 64: Infrarot-Bilder während der Erwärmung des TiC-Schaumkörpers für verschiedene experimentelle Aufbauten (unten), die oben schematisch dargestellt sind. Dabei sind (1) die spannungsführende Elektrode, (2) die Teflonplatte, (3) der Schaumkörper, (4) die Glasplatte, (5) die geerdete Gitterelektrode sowie (6) die IR-Kamera. Die weißgepunktete Vielecke zeigen die Lage des Schaumkörpers.

Insgesamt konnte mit keiner der gewählten experimentellen Aufbauten eine ausreichende und homogene dielektrische Erwärmung realisiert werden. Hauptproblem hierfür ist wiederum der geringe elektrische Widerstand des Schaumkörpers.

SiC-Schaumkörper. Da der Schaumkörper im Gegensatz zu allen anderen bisherigen Schäumen einen extrem hohen ohmschen Widerstand aufwies, konnte auf eine isolierende Schicht zwischen dem Schaumkörper und der kalten bzw. heißen Elektrode verzichtet werden. Als heiße Elektrode wurde eine Rundelektrode gewählt, die den gleichen Durchmesser wie der Schaumkörper hatte. Die Anordnung ist in Abbildung 65 dargestellt.

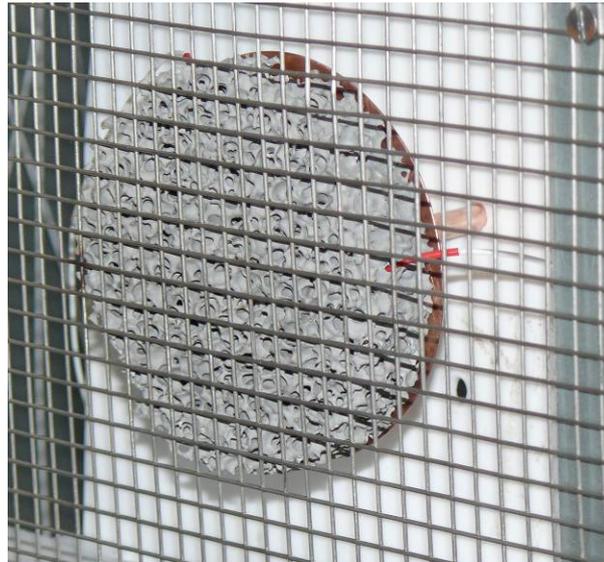


Abbildung 65: SiC-Schaum zwischen heißer Rundelektrode und kalter Gitterelektrode. Zudem sind die beiden faseroptischen Sensoren sowie die Stelle des Durchschlags (blauer Kreis) zu sehen.

Da die sich einstellende Temperatur innerhalb des Schaumkörpers homogen war, ist an dieser Stelle die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit (siehe Abbildung 66) dargestellt. Bereits die zunächst zur Abstimmung der Matchboxparameter angewandte Leistung von 20 W führte zu einer Erwärmung auf fast 70 °C. Bei einer spezifischen Wärmekapazität für SiC von $0,7 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [44] und einem adiabatischen Temperaturanstieg von $7,5 \text{ K min}^{-1}$ kann ein Wirkungsgrad von ca. 30 % abgeschätzt werden. Mit der Erhöhung der Leistung auf 50 W stieg die HF-Spannung auf Werte über 2 kV und damit in einen Bereich, in dem keine Spannungsmessung mehr möglich ist. Mit zunehmender Erwärmung sank jedoch die Spannung wieder auf unter 1900 V. Eine Erwärmung zwischen 50 °C und 150 °C hat also offenbar eine gewisse Erhöhung der Permittivität zur Folge.

Schließlich wurde die HF-Leistung auf 100 W erhöht, was erneut einen starken Temperaturanstieg auf über 200 °C bewirkte. Nach dem Abschalten der Leistung konnte eine normale Abkühlungskurve beobachtet werden.

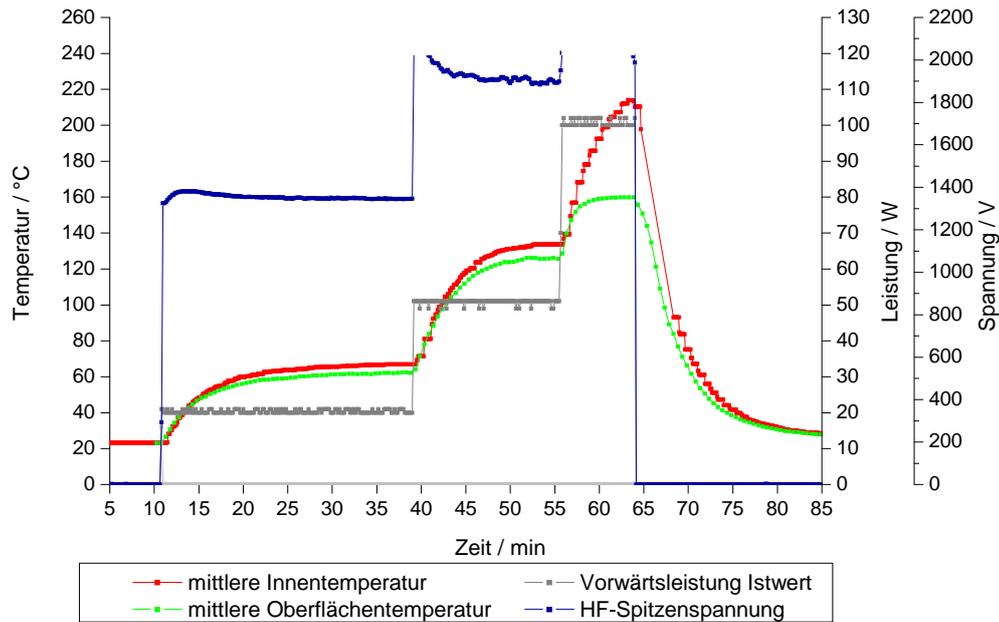


Abbildung 66: Erwärmungsverhalten des SiC-Schaumkörpers in Abhängigkeit von der Zeit und der eingesetzten HF-Leistung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der SiC-Schaumkörper sehr gut dielektrisch erwärmbar war. Da eine „Verunreinigung“ des SiC mit Fremdatomen bzw. Ionen nicht ausgeschlossen werden kann, sind Aussagen bezüglich des genauen Erwärmungsmechanismus ohne weitere Experimente und Vergleichskörper sowie nähere Angaben zum Wirkmechanismus nicht möglich. Da innerhalb des Projekts praktische Lösungen im Vordergrund stehen, sollte aber stattdessen in den folgenden Schritten die praktische Verwendbarkeit des vorliegenden Materials beispielsweise hinsichtlich der Aufbringung einer Katalysatorkomponente, der Temperaturstabilität sowie der allgemeinen Handhabbarkeit überprüft werden.

Fe/Cr-Schaumkörper. In der folgenden Abbildung 67 sind für verschiedene Szenarien der experimentelle Aufbau (oben) und ein IR-Bild zum Zeitpunkt der maximalen Erwärmung (unten) dargestellt. In der Mitte sind noch zur Vervollständigung die eingebrachte HF-Leistung sowie die dazugehörige Spitzenspannung angegeben.

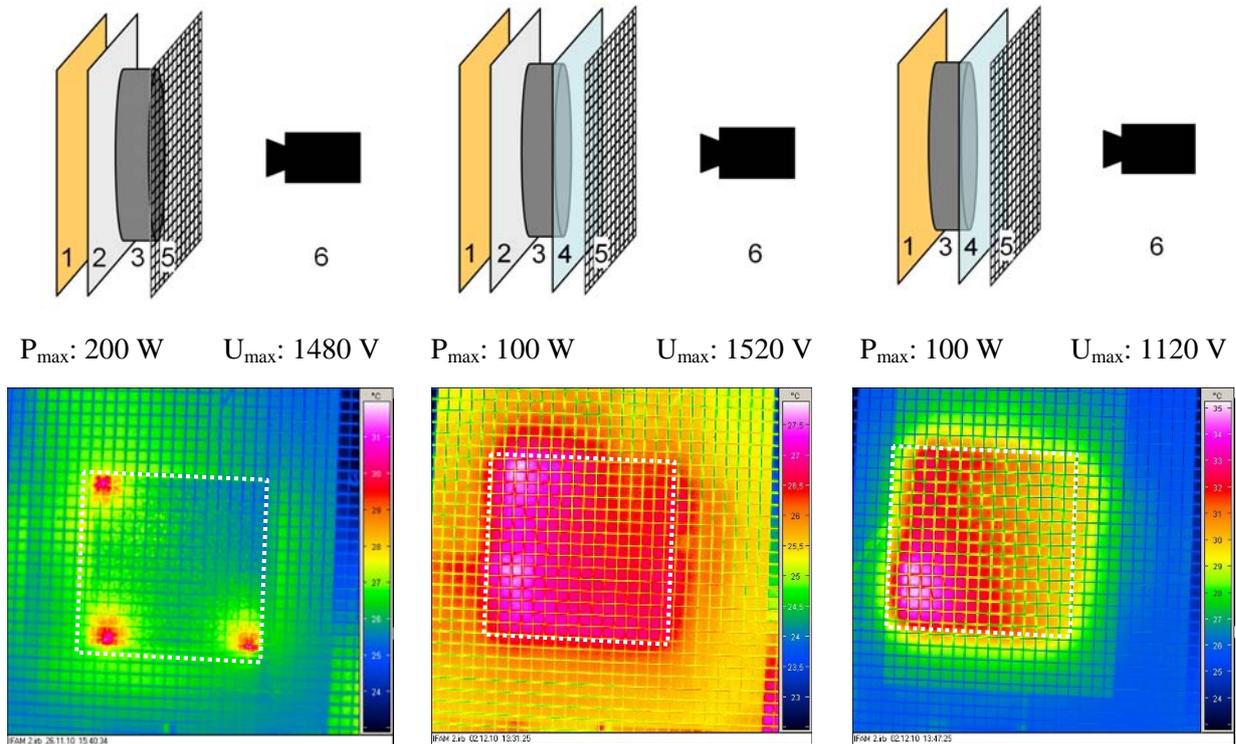


Abbildung 67: Infrarot-Bilder während der Erwärmung des Fe/Cr-Schaumkörpers für verschiedene experimentelle Aufbauten (unten), die oben schematisch dargestellt sind. Dabei sind (1) die spannungsführende Elektrode, (2) die isolierende Teflonplatte (Dicke 3 mm), (3) der Schaumkörper, (4) die Glasplatte, (5) die geerdete Gitterelektrode sowie (6) die IR-Kamera. Die weißgepunkteten Linien zeigen die Lage des Schaumkörpers.

Insgesamt konnte mit keiner der gewählten experimentellen Aufbauten eine ausreichende homogene dielektrische Erwärmung realisiert werden. Ursache hierfür ist die gute elektrische Leitfähigkeit des Schaumkörpers.

Zusammenfassung der Experimente zur dielektrischen Erwärmung. Zusammenfassend lassen sich die meisten Schaumkörper aufgrund ihrer guten Leitfähigkeit weder homogen noch ausreichend stark dielektrisch mit Radiowellen erwärmen. Einzige Ausnahme hierbei ist der SiC-Schaumkörper, der nicht elektrisch leitend war und dielektrisch auf über 200 °C erwärmt werden konnte.

Ohmsche Erwärmung der Schaumkörper

Neben der dielektrischen Erwärmung wurde auch versucht, die Schaumkörper direkt über den ohmschen Stromfluss, d.h. resistiv, zu erwärmen. Dazu wurden die Schaumkörper an zwei möglichst weit auseinander liegenden Stellen mit Hilfe von kurzen Metalldrähten, die in die poröse Oberfläche gestochen wurden, sowie mit Krokodilklemmen kontaktiert. Es wurde, wenn nicht anders angegeben, Wechselstrom (50 Hz) verwendet.

Al/Al₂O₃-Schaumkörper. Aufgrund der Brüchigkeit des Al/Al₂O₃-Schaumkörpers wurde er, anders als oben beschrieben und wie in Abbildung 68 links dargestellt, an beiden Seiten kontaktiert, indem jeweils eine Krokodilklemme mit einem Teflonband auf die Oberfläche gepresst wurde. Der in dieser Anordnung gemessene Widerstand betrug 0,9 Ω.

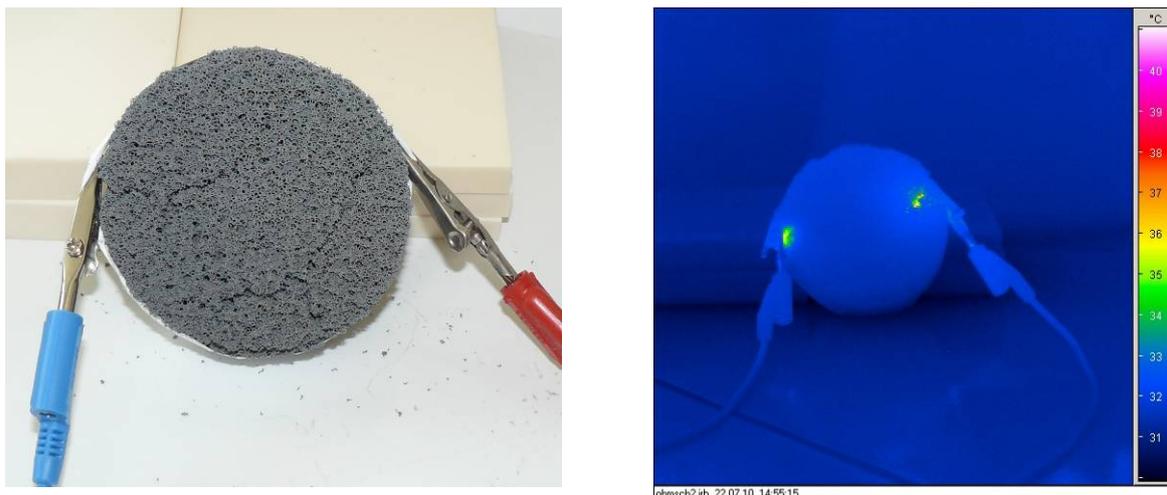


Abbildung 68: Links: Foto des kontaktierten Al/Al₂O₃-Schaumkörpers. Rechts: IR-Bild des kontaktierten Al/Al₂O₃-Schaumkörpers während der Erwärmung. Nur in der Nähe der Kontaktstellen ist eine signifikante Erwärmung zu erkennen.

Eine IR-Bildaufnahme zum Zeitpunkt der maximalen Erwärmung ist in Abbildung 68 rechts abgebildet. Für die ohmsche Erwärmung wurde an die Probe eine Gleichspannung von 2,7 V angelegt, was einer Stromstärke von 3 A entsprach. Da dies gleichzeitig der maximale zur Verfügung stehende Wert für die Stromstärke war, konnte die Spannung nicht weiter erhöht werden. Nur in der Nähe der Kontaktstellen ist eine geringe Erwärmung zu erkennen, wohingegen für den restlichen Schaumkörper keine signifikant erhöhte Temperatur gemessen werden konnte.

Al-Schaumkörper. Der Al-Schaumkörper wurde vor dem Erwärmungsexperiment an zwei sich gegenüberliegenden Seiten mit Hilfe von Krokodilsklemmen direkt kontaktiert. Bei dieser Anordnung betrug der Widerstand weniger als 0,1 Ω , so dass auch hier nicht mit einer guten ohmschen Erwärmung gerechnet werden konnte.

In Abbildung 69 ist das Infrarotbild des Schaumkörpers während der Erwärmung dargestellt. Die Spannung betrug bei einer Stromstärke von 7,5 A 0,7 V. Es konnte kaum eine Erwärmung des Schaumkörpers erreicht werden. Im Bild sieht man sehr gut, dass sich aufgrund der großen Stromstärke eher die Kabel erwärmen als der Schaumkörper.

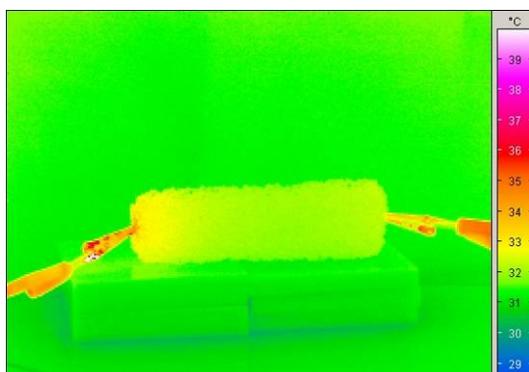


Abbildung 69: IR-Bild des an beiden Seiten kontaktierten Metallschaumkörpers während der Erwärmungsphase. Es konnte nur eine sehr geringe Erwärmung des Schaumkörpers realisiert werden.

TiC-Schaumkörper. Der TiC-Schaumkörper wurde auf die eingangs beschriebene Weise kontaktiert. Die Widerstandsmessung ergab bei dieser Anordnung einen Wert von $0,3 \Omega$. Nachdem eine Spannung von $2,6 \text{ V}$ angelegt wurde, konnte die in Abbildung 70 dargestellte Temperaturverteilung gemessen werden.

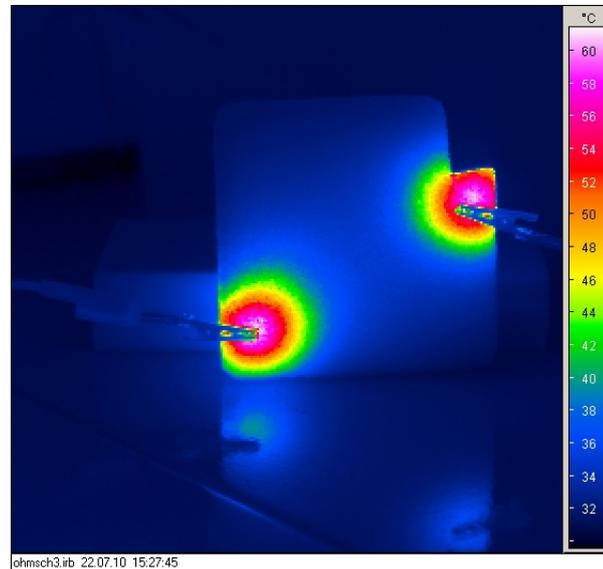


Abbildung 70: Infrarotbild des mit Hilfe von zwei Metallstiften kontaktierten TiC-Schaumkörpers.

Da in diesem Experiment eine zumindest punktuell deutliche Erwärmung erreicht werden konnte, wurde anschließend der Versuch unternommen, die Erwärmung zu homogenisieren. Dazu wurden die beiden Seiten mit Hilfe von zwei dünnen U-förmig gebogenen Alublechen (Dicke ca. $0,5 \text{ mm}$) kontaktiert. Zur Stabilisierung wurden zudem Metallklammern angebracht. Der entsprechende experimentelle Aufbau ist in Abbildung 71 dargestellt.

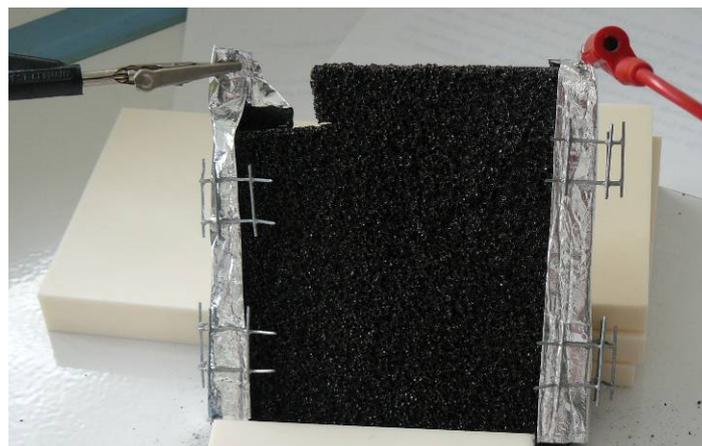


Abbildung 71: Foto des mit Hilfe von zwei Aluminiumstreifen kontaktierten TiC-Schaumkörpers. Die Aluminiumstreifen wurden mit Hilfe von Drahtklammern an den Schaumkörper gepresst.

Die Widerstandsmessung ergab bei dieser Anordnung einen Wert von $0,2 \Omega$. Nachdem eine Spannung von 2 V angelegt wurde, konnte das in Abbildung 72 links dargestellte Temperaturprofil gemessen werden. Das Experiment wurde wiederholt, um auch die Temperaturverteilung auf der Rückseite (Abbildung 72 rechts) mit Hilfe der IR-Kamera aufnehmen zu können.

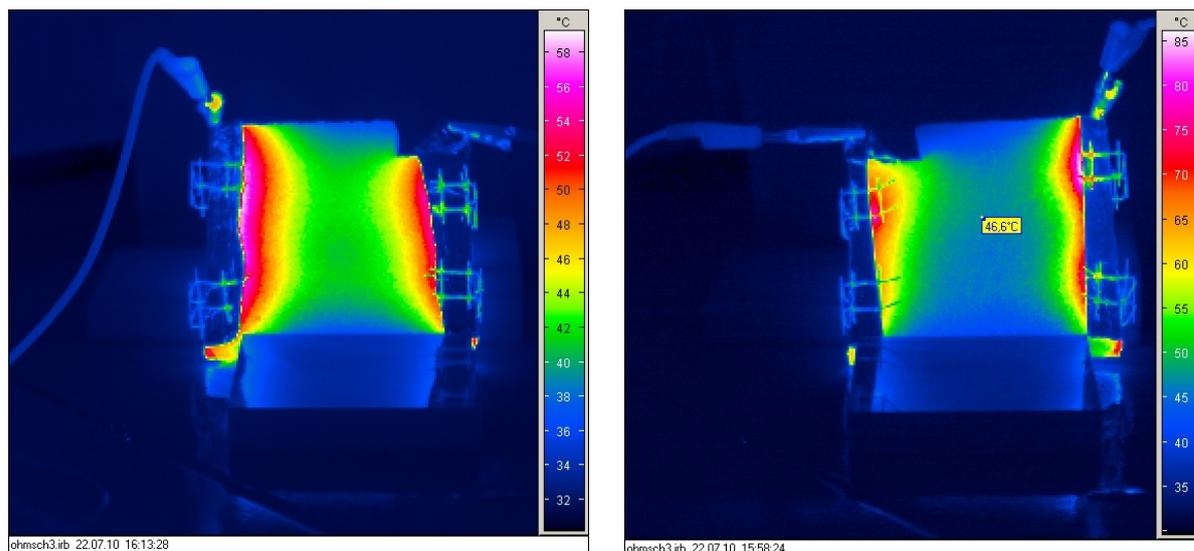


Abbildung 72: Infrarotbild des mit Hilfe von zwei Aluminiumstreifen kontaktierten TiC-Schaumkörpers, links: Vorderseite, rechts: Rückseite.

Zusammenfassend konnte für den TiC-Schaumkörper ebenfalls keine homogene Erwärmung realisiert werden. Die maximale Erwärmung betrug ca. 60 °C, was für praktische Anwendungen zu gering ist. Hauptsächlichste Ursache hierfür ist auch hier der geringe Widerstand der Probe.

SiC-Schaumkörper. Für den SiC-Schaumkörper konnte keinerlei ohmsche Erwärmung realisiert werden. Grund hierfür war der extrem hohe Widerstand, der unabhängig vom Ort der beiden Messpunkte stets größer als 2 M Ω war. Damit verhält sich der Schaumkörper wie ein sehr guter Isolator. Eine ohmsche Erwärmung mit vertretbaren Spannungen ist damit ausgeschlossen.

Fe/Cr-Schaumkörper. Der Fe/Cr-Schaumkörper wurde auf die oben beschriebene Weise an zwei diagonal gegenüber liegenden Ecken kontaktiert. Der Widerstand über diese Diagonale (ca. 14 cm) betrug weniger als 0,1 Ω . Bei einem Stromfluss von 5,1 A (0,16 V) war sowohl mit dem Thermoelement als auch mit der IR-Kamera kaum eine Erwärmung messbar. Zur Verdeutlichung ist das mit der IR-Kamera aufgenommene dazugehörige Wärmebild in Abbildung 73 abgebildet. Es ist lediglich an den Ecken der Kontaktierung eine leichte Erwärmung erkennbar.

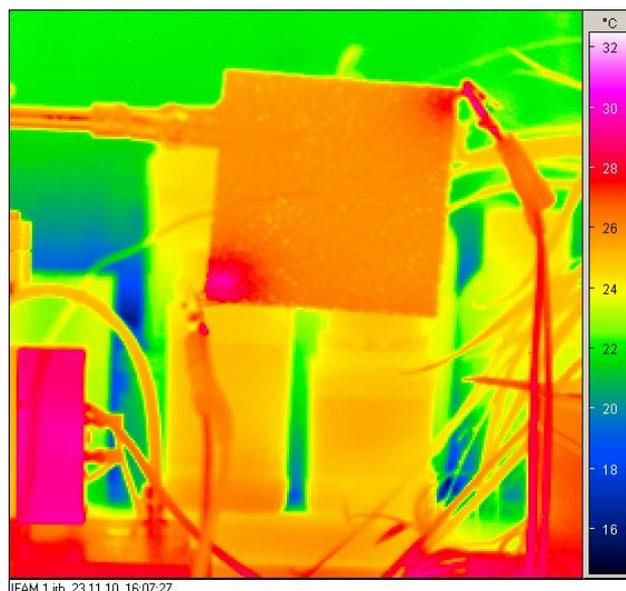


Abbildung 73: IR-Bild des Fe/Cr-Schaumkörpers. Um Fehler durch einen von 1 unterschiedlichen Emissionskoeffizienten zu vermeiden, wurde die Temperatur zudem mit einem normalen Thermoelement gemessen.

Zusammenfassung der Experimente zur ohmschen Erwärmung. Zusammenfassend konnte keiner der untersuchten Schaumkörper in befriedigender Weise ohmsch erwärmt werden. Sowohl die erreichten Endtemperaturen als auch die Homogenität der Erwärmung waren bei allen Proben unzureichend. Grund hierfür ist der zu geringe Widerstand, der eine effektive Leistungseingabe in den Schaumkörper verhindert. Eine Ausnahme hiervon bildet der SiC-Schaumkörper, dessen Widerstand zu groß war, um mit vertretbaren Spannungen effektiv Leistung einzubringen.

Mikrowellenerwärmung

Aufbau der Mikrowellenanlage. An der verwendeten Mikrowellenanlage wurden bereits erfolgreich Versuche zur mikrowellenunterstützten Minderung von Luftschadstoffen im Labormaßstab durchgeführt.

Um die katalytische Nachverbrennung auch unter den Abgasbedingungen herkömmlicher Kleinf Feuerungsanlagen untersuchen zu können, musste eine Modifizierung (Maßstabsvergrößerung) der Mikrowellenanlage erfolgen.

Die Umbauarbeiten an der Mikrowellenanlage im Zuge der Maßstabsvergrößerung umfassten neben der Vergrößerung entsprechender Ein- und Austrittsöffnungen für die zu- bzw. abgeführten Abgasvolumenströme:

- die Installation eines Seitenkanalverdichters und einer entsprechenden Bypass-Schaltung zur Erzeugung von Gasvolumenströmen bis $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ durch die Anlage,
- die Installation eines Anschlusses für einen Massenflussregler zur Erzeugung von Volumenströmen bis $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ durch die Anlage,
- die Installation von Drucksonden zur Bestimmung der Gasvolumenströme durch das System,
- den Aufbau eines Leitungssystems zum Anschluss an das Abgassystem,
- die Anfertigung neuer Flansche,
- die Installation von Mehrlochsonden zur Einspeisung von Modellschadstoffen und
- die Installation einer Luftvorwärmung, um heiße Abgase simulieren zu können.

Als Mikrowellengenerator diente zunächst das ursprünglich in der Anlage installierte Magnetron, welches in der Lage war, eine Strahlungsleistung von bis zu 1200 W zu erzeugen. Im Laufe dieses Projektes erfolgte eine weitere Umrüstung der Mikrowellenanlage. Dabei wurden ein neues Magnetron mit einer maximalen Ausgangsleistung von 2000 W, ein entsprechender Hochspannungsgenerator und ein auf diese Leistung angepasster Zirkulator eingebaut.

Die Mikrowellenstrahlung wurde über einen sich aufteilenden Rechteckhohlleiter in den Applikationsraum geleitet. Durch die Aufteilung des Rechteckhohlleiters war es möglich, die Mikrowellenstrahlung von zwei gegenüberliegenden Seiten in den Applikationsraum zu leiten. Auf diese Weise sollte eine homogenere Feldverteilung im Applikationsraum ermöglicht werden.

Der Applikationsraum selbst hatte die Abmessungen $B \times H \times T = 335 \times 260 \times 330$ mm und war damit wesentlich größer dimensioniert, als die Hohlraumresonatoren. Diese Geometrie und eine entsprechende Anordnung der vier schlitzförmigen Austrittsöffnungen der Rechteckhohlleiter in den Applikationsraum ermöglichten den Multimode-Betrieb der Mikrowellenanlage. Die Austrittsschlitze waren dabei so angeordnet, dass diese sich jeweils paarweise auf gegenüberliegenden Seiten des Applikationsraumes gekreuzt gegenüberstanden.

Der Multimode-Betrieb ermöglichte gegenüber den Monomode-Mikrowellen die Erwärmung größerer Lasten.

Als Reaktoren dienten aus Duran-Glas und später aus Quarzglas bestehende Hohlzylinder mit einem Innendurchmesser von 120 mm, einer Wandstärke von 5 mm und einer Länge von 265 mm. Diese wurden vertikal in der Mitte des Applikationsraumes installiert.

Der zwischen dem Applikationsraum und dem Magnetron befindliche, wassergekühlte Zirkulator diente dazu, die von der zu erwärmenden Last reflektierte Strahlung zu absorbieren und abführen (Siehe Abbildung 74). Damit sollte die Beschädigung des Magnetron verhindert werden. Durch einen sich am Zirkulator befindlichen Detektor konnte die Leistung der reflektierten Strahlung (Rücklaufleistung) bestimmt und mittels eines PC aufgezeichnet werden.

Des Weiteren war in dem Hohlleiter vor der genannten Aufteilung ein Dreistifttuner integriert, mit dem es möglich war, die Impedanz des Systems aus Hohlleiter, Abschirmung und Heizlast an die des Mikrowellengenerators anzupassen. Durch die Impedanzanpassung konnte die Rücklaufleistung minimiert werden.

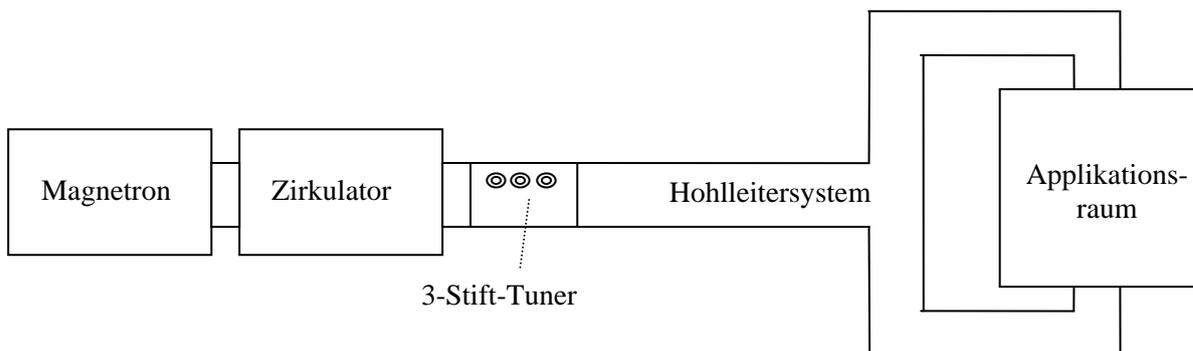


Abbildung 74: Schematische Darstellung des Aufbaus der MWA.

Um zu verhindern, dass Mikrowellenstrahlung aus dem Applikationsraum über die Eintritts- und Austrittsöffnung austreten konnte, wurden an diesen Stellen Drahtnetze installiert.

Die Temperaturen des durch den Reaktor strömenden Gasstromes wurden am Ein- und am Ausgang des Applikationsraumes durch zwei Mantelthermoelemente vom Typ K bestimmt.

Mit Hilfe von drei IR-Sensoren konnte die axiale Temperaturverteilung auf der Reaktoroberfläche bestimmt werden. Die IR-Sensoren waren an der Rückwand des Applikationsraumes auf einem Lot in den Höhen 80, 125 und 170 mm angebracht.

Für die Temperaturbestimmung in den Katalysatoren (während der Mikrowellenbestrahlung) wurden faseroptischer Temperatursensoren angeschafft. Diese konnten zur kontinuierlichen Temperaturerfassung direkt im Katalysator installiert werden.

Temperaturbestimmung im Mikrowellenfeld. Die Verwendung von FOS oberhalb von 300 °C ist nicht möglich. Allerdings sind für die katalytische Nachverbrennung, wie sie an dieser Anlage untersucht werden sollten, Temperaturen von über 300 °C am Katalysator erforderlich (Siehe Abschnitt 2.4.1). Im Vorfeld wurde bereits unter Berücksichtigung des Größenverhältnisses von Sensoren und Reaktor die Verwendung von Thermoelementen als Alternative zu den FOS diskutiert.

Erste Untersuchungen mit einem Thermoelement im Mikrowellenfeld erwiesen sich als vielversprechend [74]. Mit dieser Untersuchung sollte die Möglichkeit der Verwendung von mehreren Thermoelementen (TE) im Applikationsraum der Mikrowellenanlage unter Mikrowellenbestrahlung eruiert werden. Dazu wurden mittels FOS die Temperaturen an vier festen Punkten im Reaktor bestimmt, zunächst bei Anwesenheit und weiterhin bei Abwesenheit von TE an diesen Messpunkten. Der Vergleich der beiden Versuche sollte Rückschlüsse auf den Einfluss der TE auf die Feldverteilung im Reaktor ermöglichen.

Versuchsaufbau. Im ersten Versuch wurden jeweils die Spitzen von einem Thermoelement und einem FOS in direkten Kontakt miteinander gebracht. Beide Sensoren wurden dazu in ein dünnes Glasröhrchen eingebracht. Zur Fixierung der Sensoren in diesen Glasröhrchen wurde zusätzlich Quarzglaswolle gestopft. Zur Fixierung der einzelnen Glasröhrchen im Reaktor wurde in diesen eine Schüttung aus Quarz-

glasbruch eingebracht. In der Schüttung wurden die Glasröhrchen fest eingebettet. Die Positionen der Messpunkte sind in Abbildung 75 skizziert. Die Abbildung zeigt die Aufsicht auf den Applikationsraum. Die Messpunkte befanden sich dabei auf halber Höhe des Applikationsraumes. Für den zweiten Versuch (ohne TE) wurden diese vorsichtig aus den Glasröhrchen gezogen, möglichst ohne dabei deren Positionen in der Schüttung bzw. im Reaktor zu verändern.

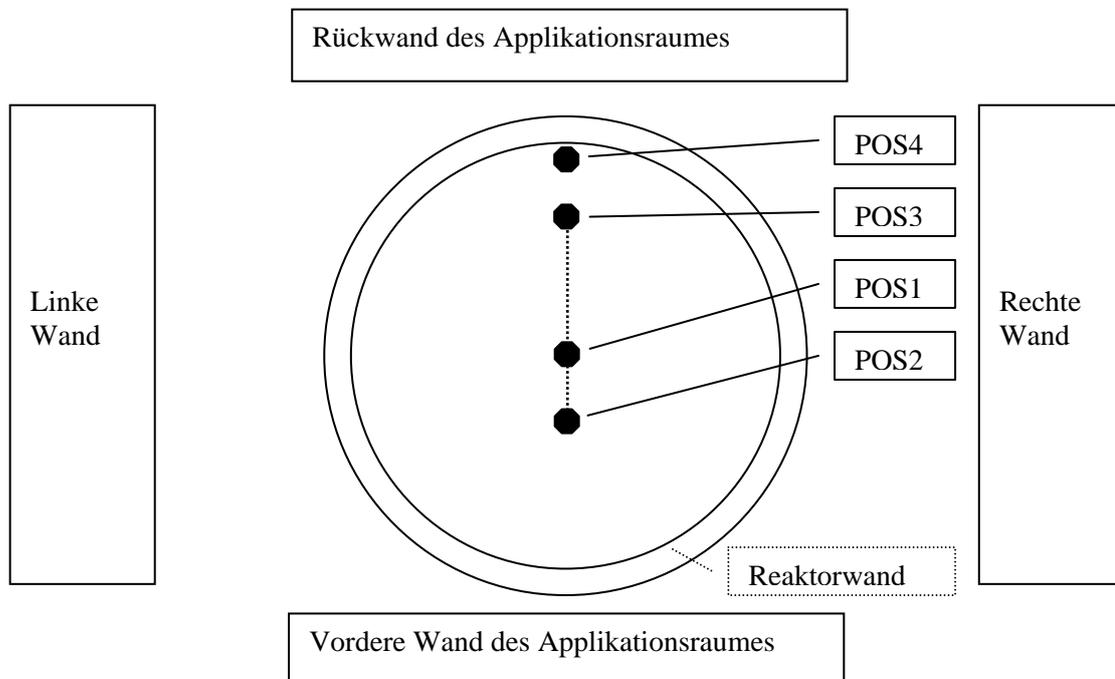


Abbildung 75: Skizze der Positionen der vier Temperaturmesspunkte im Mikrowellenreaktor.

Versuchsdurchführung. In den einzelnen Versuchen wurden bei einem konstanten Volumenstrom von $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Mikrowellenpulse mit einer Pulsdauer von 1 Minute eingestrahlt. Die Zeit zwischen den einzelnen Pulsen betrug mindestens 2 Minuten. In dieser Zeit konnte das System wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Die Vorlaufleistung der einzelnen Pulse wurde während der Versuche im Bereich von 100 bis 500 W variiert.

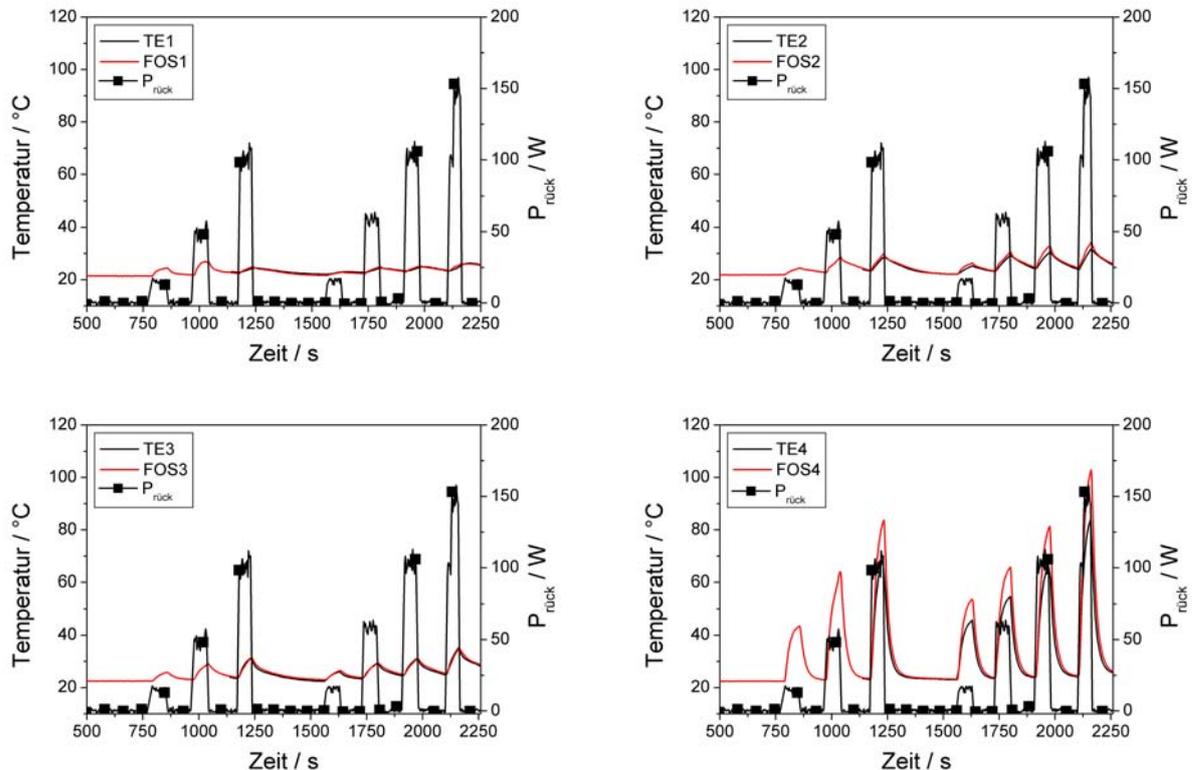


Abbildung 76: Übersicht zu den ermittelten Temperaturen an den vier Messpunkten im Mikrowellenreaktor während des Versuchs mit TE im Reaktor. Gezeigt ist ein Ausschnitt aus dem Gesamtversuch. Folge der Vorlaufleistungen der Pulse: 100 W, 200 W, 300 W, 100 W, 200 W, 300 W, 400 W (jeweils von links nach rechts).

In Abbildung 76 sind die Temperaturverläufe der gekoppelten Temperatursensoren an den entsprechenden Positionen im Mikrowellenreaktor dargestellt (Versuch mit TE im Reaktor).

Es fiel auf, dass es bei Zuschalten der Mikrowellenstrahlung zu keinem sprunghaften Wechsel der Temperaturwerte kam, die durch die TE ermittelt wurden. Damit war nachgewiesen, dass die Mikrowellenstrahlung (bis zu einer Vorlaufleistung von 500 W) nicht in das Thermopaar selbst einkoppelte.

Weiterhin wurde beobachtet:

- 1) Die Temperaturwerte an den Messpunkten 1 bis 3 nahmen kaum zu.
- 2) Die Temperaturwerte zwischen dem TE und dem FOS an dem jeweiligen Messpunkt wichen kaum voneinander ab.
- 3) Die Temperaturwerte am Messpunkt 4 nahmen deutlich zu.
- 4) Die Temperaturwerte zwischen dem TE und dem FOS am Messpunkt 4 wichen deutlich (10 K) voneinander ab.
- 5) Der mittels TE am Messpunkt 4 ermittelte Temperaturwert war niedriger als der Wert, welcher mittels des FOS bestimmt wurde.

Das abweichende Verhalten der beiden Temperatursensoren am Messpunkt 4 im Vergleich zu den anderen Sensoren wurde darauf zurückgeführt, dass es an dem entsprechenden TE besonders stark zum Ein-

koppeln von Mikrowellenleistung kam. Dabei kam es zur Erwärmung des Thermoelementmantels (aufgrund von induktiver Erwärmung). Es bildete sich ein Temperaturgradient zwischen dem Mantel und dem Kern des TE aus. Die Erwärmung des Mantels wurde mittels des FOS bestimmt.

Beim Vergleich der Versuche mit und ohne TE im Mikrowellenreaktor (Abbildung 77) viel auf, dass:

- 1) die Temperatur des Luftvolumenstroms am Rektorausgang und die Rücklaufleistung bei Abwesenheit von TE im Reaktor höher waren als bei deren Anwesenheit und dass
- 2) das Temperaturprofil über den Reaktordurchmesser bei Abwesenheit der TE eher dem für die dielektrische Erwärmung erwarteten entsprach, d.h. wärmerer Kern und kälterer Rand.

Bei einer geringeren Rücklaufleistung war eher damit zu rechnen, dass mehr Mikrowellenleistung im System dissipiert wurde und dementsprechend auch der Luftvolumenstrom stärker erwärmt wurde. Das Gegenteil war der Fall.

Bei einer geringeren Rücklaufleistung wurde im Vorfeld vermutet, dass mehr Mikrowellenleistung im System dissipiert werden würde und dementsprechend auch der Luftvolumenstrom stärker erwärmt werden müsste. Es wurde jedoch das Gegenteil beobachtet. Die Gründe hierfür sind bisher nicht bekannt, jedoch wird vermutet, dass die Beeinflussung der FOS-Temperaturmessung durch die Einführung der metallischen TE dafür verantwortlich ist. Schon alleine die vorhandene Veränderung der Kontaktierung ist als wesentlicher Grund zu vermuten.

In Abbildung 78 sind die Temperaturverläufe an den einzelnen Messpunkten bei abgeschalteten Volumenstrom und einer Vorlaufleistung von 100 W dargestellt. Der Vergleich dieser Temperaturverläufe mit den Temperaturverläufen während des Versuchs ohne TE im Reaktor und anliegendem Volumenstrom (Abbildung 77) offenbart, dass ein Einfluss des Strömungsprofils auf das Temperaturprofil ausgeschlossen werden kann.

Fazit zur Verwendung von TE im Mikrowellen-Feld. Es konnte im untersuchten Reaktor bis zu einer Vorlaufleistung von 400 W eingesetzt werden ohne dass es zum Einkoppeln von Mikrowellenstrahlung in die Thermopaare kam. Allerdings koppelte die Mikrowellenstrahlung in die Mäntel der TE ein, besonders stark in unmittelbarer Nähe zur Reaktorwand. Ab einer Vorlaufleistung von 500 W bestand die Gefahr des Durchbrennens der TE.

Durch das Einkoppeln wurden die Mäntel der TE erwärmt was die Temperaturwerte an dem entsprechenden Messpunkt verfälschte, zudem wurde die Verteilung des Mikrowellenfeldes im Reaktor bzw. Applikationsraum beeinflusst.

Durch die Erdung der TE kam es zum Austrag von Mikrowellenleistung aus dem System, wodurch die dielektrische Erwärmung ineffizienter wurde.

Damit konnte nachgewiesen werden, dass es auch bei diesen Dimensionsverhältnissen (großer Reaktor, dünne TE) zu einer deutlichen, gegenseitigen Beeinflussung von TE und Mikrowellenfeld kam. Von der Verwendung von TE als Ersatz für die FOS ist somit abzuraten.

Eine vorhergehende Untersuchung mit nur einem TE im Reaktor erwies sich als vielversprechend bezüglich der Anwendbarkeit von Thermoelementen im Mikrowellenfeld. Allerdings war bei dieser Untersuchung das entsprechende TE in der radialen Mitte eines Wabenkörperkatalysators eingebracht worden. Wie mit der jetzigen Untersuchung gezeigt werden konnte, war jedoch an dieser Position im Reaktor die Beeinflussung der TE am geringsten. Entsprechend gering war auch deren Einfluss auf das Mikrowellenfeld an dieser Position im Reaktor (Kern). Somit erklärt sich auch die Tatsache, dass in dem Versuch mit nur einem TE im Reaktor nur eine geringfügige gegenseitige Beeinflussung von TE und Mikrowellenfeld nachgewiesen werden konnten.

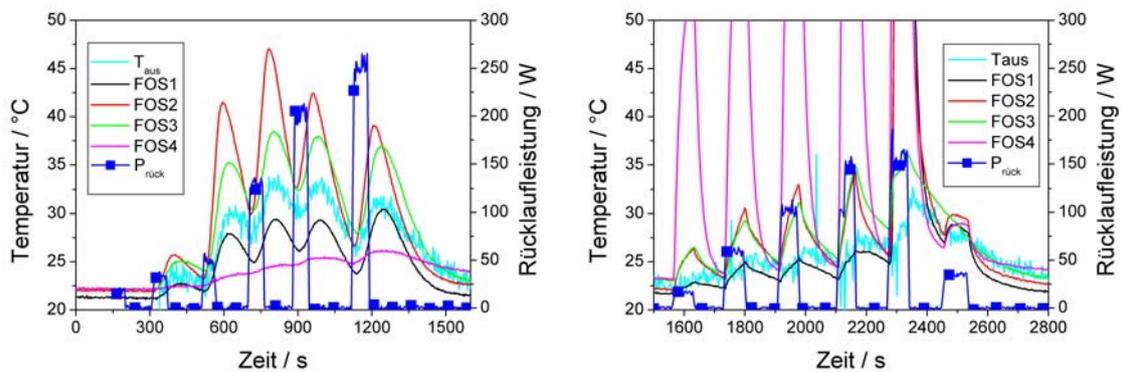


Abbildung 77: Darstellung der Verläufe der Rücklaufleistungen und Temperaturen, die mit den FOS bestimmt wurden in dem Versuch **ohne** (linkes Diagramm) und dem **mit TE** (rechtes Diagramm) im Reaktor.

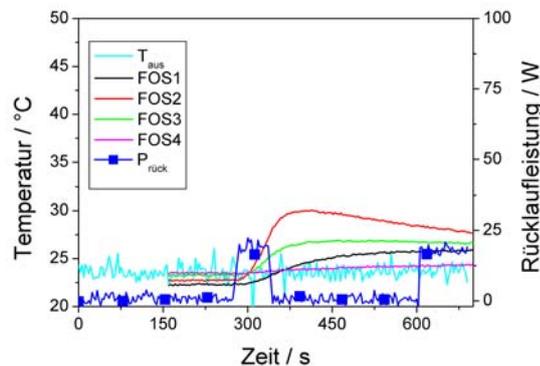


Abbildung 78: Temperaturverläufe an den einzelnen Messpunkten bei Abwesenheit von TE im Reaktor und Nichtanliegen eines Volumenstroms.

Erwärmung der Wabenkörperkatalysatoren. Die Bestimmung des Temperaturprofils in den Katalysatoren während der Bestrahlung mit Mikrowellen erfolgte mittels faseroptischer Temperatursensoren (FOS). Die Anordnung der Messpunkte der FOS ist in Abbildung 79 dargestellt.

Es wurden Versuche bei unterschiedlichen Volumenströmen ($0, 10$ und $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) durchgeführt, um auch Strömungseinflüsse auf das Temperaturprofil im Katalysator beurteilen zu können.

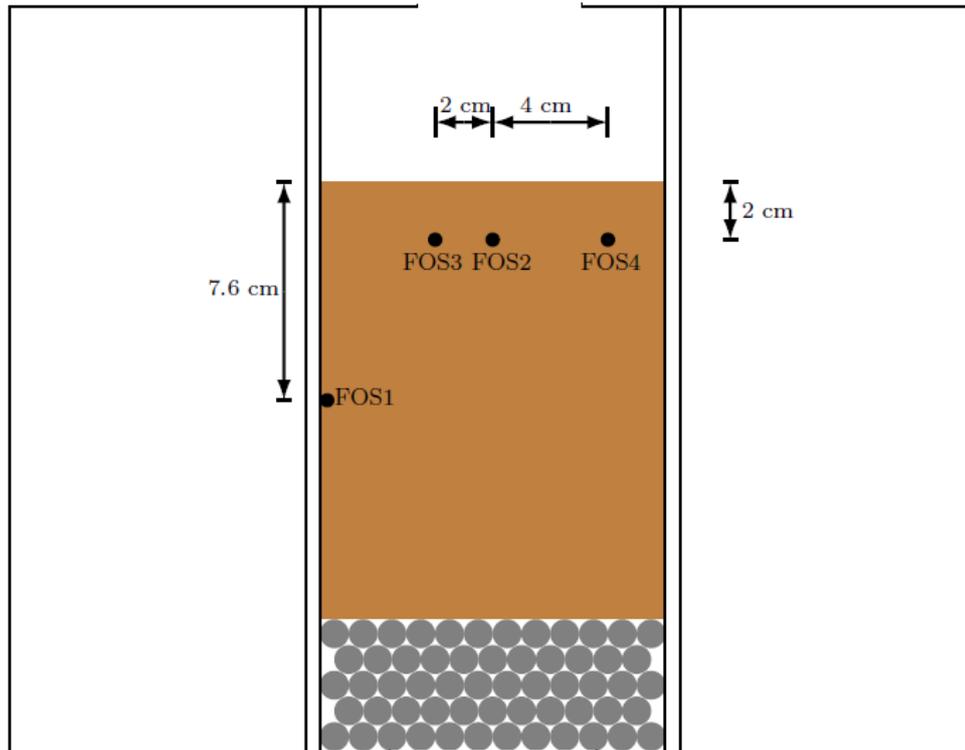


Abbildung 79: Querschnitt des Applikationsraums der Mikrowellenanlage. Die braune Fläche stellt den zu untersuchenden Katalysator dar. Bei FOS1, FOS2, FOS3 und FOS4 handelt es sich um die Messpunkte der faseroptischen Temperatursensoren

Versuch ohne Volumenstrom. Aufgrund der dielektrischen Erwärmung und unter der Annahme einer homogenen Verteilung des elektromagnetischen Feldes im Applikationsraum war ein parabelförmiges Temperaturprofil im Katalysator zu erwarten. Dieses lässt sich damit erklären, dass über das gesamte Katalysatorvolumen eine gleichmäßige Erwärmung stattfindet und nur über die Oberfläche Wärme an die Umgebung abgestrahlt wird. Daher nimmt die Temperatur von der Außenwand bis hin zum Kern zu.

Wie in Abbildung 80 zu erkennen ist, zeigte der Versuch, dass bei Mikrowellenbestrahlung ein ausgeprägtes, axiales Temperaturprofil im Katalysator vorlag. Im unteren Teil des Katalysators wurde dabei die höchste Temperatur erreicht, darauf folgte die Temperatur in der Katalysatormitte. Die Temperatur am oberen Katalysatorende war am niedrigsten. Aus der Beobachtung, dass sich die Temperatur im unteren Teil des Katalysators stärker von den Temperaturen in der Katalysatormitte und am oberen Ende des Katalysators abhob, wurde geschlussfolgert, dass an dieser Stelle die elektromagnetische Feldstärke höher war und mehr Mikrowellenenergie dissipiert wurde als in der Mitte bzw. am oberen Ende des Katalysators. Damit lag also keine homogene Verteilung des elektromagnetischen Wechselfeldes über dem Katalysator bzw. im Applikationsraum vor. Die von einem Stoff dissipierte Leistung ist proportional zum Quadrat des anliegenden elektromagnetischen Feldes, weshalb sich Unterschiede der Feldstärkeverteilung drastisch auf die Temperaturverteilung im entsprechenden Material auswirken.

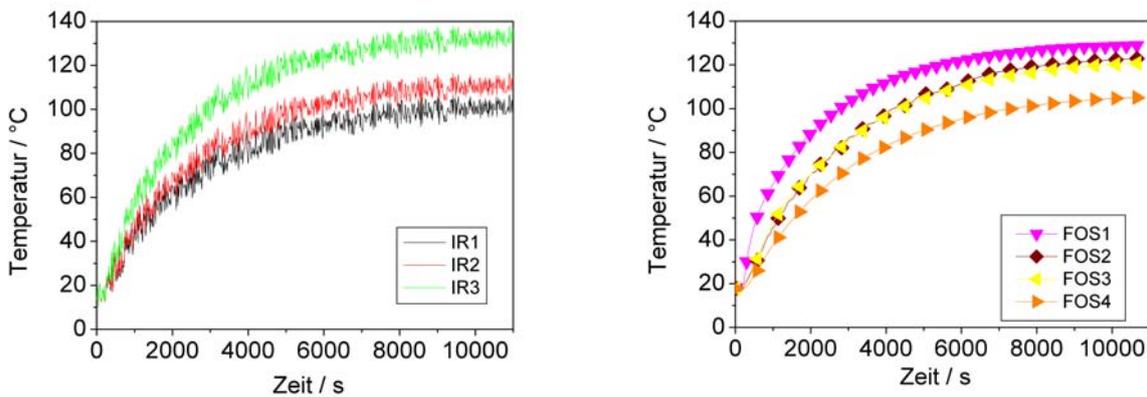


Abbildung 80: Mittels Infrarot- (links) und faseroptischer Temperatursensoren (rechts) ermittelte Temperaturverläufe im Hopcalit-Katalysator bei 150 W Vorlaufleistung, ohne Volumenstrom. (Aufnahme der Temperaturverläufe beider Sensorarten erfolgte simultan und wurde an dieser Stelle nur der Übersicht halber in separaten Diagrammen dargestellt.)

Ebenfalls geht aus Abbildung 80 hervor, dass ein radiales Temperaturprofil vorhanden war. Der Vergleich der Temperaturen an den Messpunkten FOS2, FOS3 und FOS4 zeigte, dass in der radialen Mitte (Messpunkt FOS2), wie erwartet, die höchste Temperatur, am Rand (Messpunkt FOS4) dagegen die niedrigste vorlag.

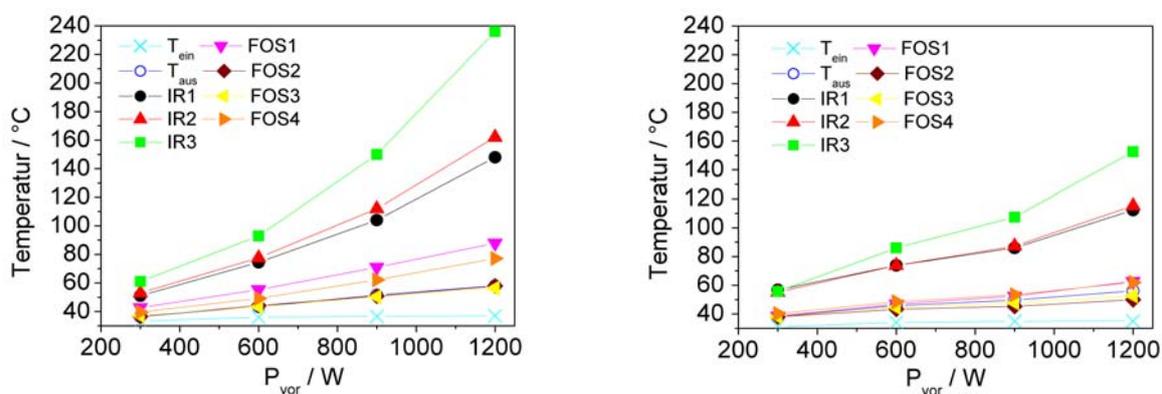
Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass die Erwärmung der Wabenkörperkatalysatoren prinzipiell möglich ist und sich gerade am Anfang des Erwärmungsvorganges hohe Aufheizraten erzielen lassen.

Vergleich beider Wabenkörperkatalysatoren bei einem Volumenstrom von $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Die Tabelle 25 gibt einen Überblick über die in beiden Versuchen erreichten Temperaturen. Mithilfe der IR-Sensoren konnte wie im vorhergehenden Versuch das Vorhandensein eines axialen Temperaturprofils in beiden Katalysatoren nachgewiesen werden. Bei Verwendung des Hopcalit-Katalysators und einer effektiven Leistung von 822 W betrug die Temperatur am Reaktoreingang 236 °C und war damit um 88 °C höher, als die Temperatur am Reaktorausgang. Die Differenz am Edelmetallkatalysator betrug bei einer effektiven Leistung von 733 W dagegen nur 40 °C.

Tabelle 25: Messwerte der Erwärmungsversuche beider Katalysatoren durch Mikrowellen bei einem Volumenstrom von $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Kat.	P_{vor} [W]	P_{eff} [W]	T_{ein} [°C]	T_{aus} [°C]	IR1 [°C]	IR2 [°C]	IR3 [°C]	T_{FOS1} [°C]	T_{FOS2} [°C]	T_{FOS3} [°C]	T_{FOS4} [°C]
HOP	300	204	33	37	51	53	61	43	37	37	40
HOP	600	362	36	43	74	78	93	55	44	44	49
HOP	900	612	37	52	104	112	150	71	51	51	62
HOP	1200	822	37	58	148	162	236	88	58	56	77
EM	300	216	31	38	57	55	56	39	38	38	40
EM	600	378	34	46	74	74	86	47	43	45	49
EM	900	516	35	50	86	87	107	52	45	48	54
EM	1200	733	35	56	112	115	153	63	50	53	62

Ebenfalls konnten für den Hopcalit-Katalysator bei einer effektiven Leistung von 750 W am Messpunkt IR1 über 210 °C abgeschätzt werden. Demgegenüber betrug die entsprechende Temperatur für den EM-Katalysator unter 160 °C , wie Abbildung 81 zu entnehmen ist. Diese Temperaturdifferenzen von bis zu 50 K sind ein Hinweis auf die bessere Erwärmbarkeit des Hopcalit-Katalysators.

Abbildung 81: Vergleich der Temperaturprofile beider Katalysatoren (links Hopcalit, rechts Edelmetall) bei $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und verschiedenen Vorlaufleistungen der Mikrowellenstrahlung

Weiterhin ist in Abbildung 81 deutlich zu erkennen, dass für den Hopcalit-Katalysator keine lineare Abhängigkeit der Endtemperatur von der effektiv eingestrahlten Leistung vorlag. Für den Edelmetallkatalysator lässt sich über die Art der Abhängigkeit nur schwer eine Aussage treffen (vgl. Abbildung 81).

Vergleich beider Katalysatoren bei einem Volumenstrom von $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Wie erwartet, waren die erreichten Endtemperaturen aufgrund des geringeren Volumenstroms höher als in den Versuchen mit einem Volumenstrom von $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. In Tabelle 26 sind die einzelnen Messwerte zusammengefasst. Abbildung 82 gibt einen graphischen Überblick.

Tabelle 26: Messwerte der Erwärmungsversuche beider Katalysatoren durch Mikrowellen bei einem Volumenstrom von $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

Kat.	P_{vor} [W]	P_{eff} [W]	T_{ein} [°C]	T_{aus} [°C]	IR1 [°C]	IR2 [°C]	IR3 [°C]	T_{FOS1} [°C]	T_{FOS2} [°C]	T_{FOS3} [°C]	T_{FOS4} [°C]
HOP	600	293	25	58	98	106	133	76	51	54	79
HOP	900	648	25	92	180	210	355	138	80	86	156
EM	300	240	22	50	80	77	79	52	49	47	56
EM	600	410	23	64	98	98	119	69	57	59	72
EM	900	572	24	78	122	127	161	96	65	72	91
EM	1200	824	24	99	172	186	297	139	80	91	127

Auch in diesen Versuchen zeigte sich die bessere Erwärmbarkeit des Hopcalit-Katalysators. So musste der Versuch bei 900 W Vorlaufleistung sogar abgebrochen werden, um eine Beschädigung des Reaktors zu vermeiden, da die Temperaturen am Messpunkt IR3 bereits auf über 360 °C angestiegen waren und noch weiter anstiegen.

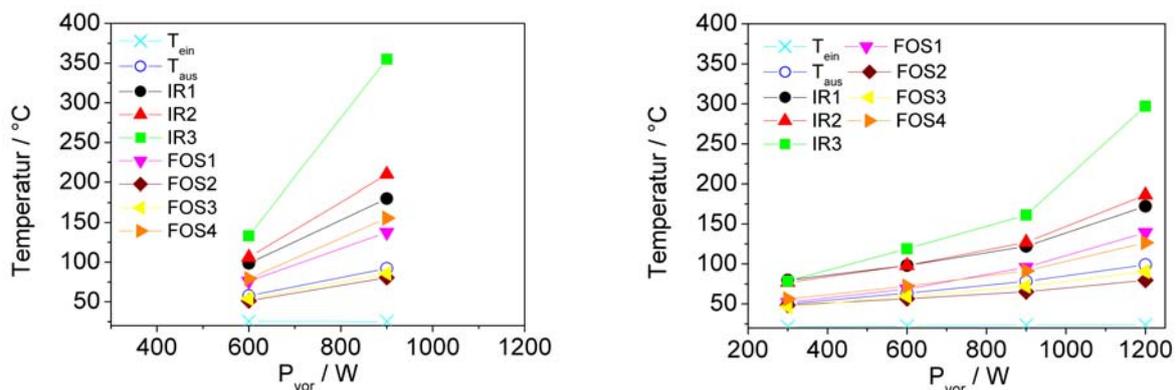


Abbildung 82: Vergleich der Temperaturprofile beider Katalysatoren (links Hopcalit, rechts Edelmetall) bei $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und verschiedenen Vorlaufleistung der Mikrowellenstrahlung

Es wurden die gleichen Temperaturprofile wie in dem Versuch mit einem Volumenstrom von $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ beobachtet, mit dem Unterschied, dass in diesen Versuchen auch beim EM-Katalysator eine nicht lineare Abhängigkeit der Endtemperaturen von der effektiv eingestrahlten Leistung festgestellt werden konnte, wie in Abbildung 82 zu erkennen ist.

Der Hopcalit-Katalysator ließ sich mittels der Mikrowellenstrahlung im Allgemeinen besser erwärmen als der Edelmetall-Katalysator. Beide Katalysatoren zeigten keine lineare Abhängigkeit der Endtemperaturen von der eingestrahlten Leistung, sondern eine Abhängigkeit höherer Ordnung. Diese Beobachtung könnte mit einer Zunahme des dielektrischen Verlustes mit steigender Temperatur erklärt werden, d.h. je heißer die Katalysatoren, desto mehr Energie der Mikrowellenstrahlung konnte in Wärme umgewandelt werden.

In den Versuchen konnte gezeigt werden, dass bei beiden Volumenströmen die Temperaturen, die mittels der faseroptischen Temperatursensoren in der radialen Mitte des Katalysators ermittelt wurden, für die

katalytische Nachverbrennung von Methan viel zu gering waren. Allerdings entsprachen diese Temperaturen nicht den Temperaturen der Katalysatoroberfläche, da die faseroptischen Temperatursensoren ebenfalls im Kontakt mit dem sie umströmenden Volumenstrom standen.

Versuche mit zusätzlichen CuO als mikrowellenaktivem Material. In den vorhergehenden Versuchen zur Erwärmbarkeit der Wabenkörperkatalysatoren im Mikrowellenfeld konnte festgestellt werden, dass auch bei maximaler Vorlaufleistung der Mikrowellenapparatur die Temperaturen nicht ausreichten um damit Methan katalytisch nachzuverbrennen. Es wurde deshalb zusätzliches mikrowellenaktives Material in den Reaktor eingebracht, um mehr Mikrowellenleistung in das System einkoppeln zu können und dadurch auch höhere Temperaturen an den Katalysatoren einstellen zu können.

Als mikrowellenaktives Material wurde CuO verwendet, das für seine gute dielektrische Erwärmbarkeit bekannt ist. Die beiden Wabenkörperkatalysatoren wurden dazu jeweils in fünf Scheiben geschnitten, zwischen denen jeweils 50 g CuO-Späne eingebracht wurden. Anschließend wurden die Versuche unter identischen Bedingungen wie bei Abwesenheit des CuO im System durchgeführt, d.h. gleicher Volumenstrom und gleiches Leistungsprogramm.

In Abbildung 83 ist am Beispiel des Hopcalitkatalysators der Einfluss der CuO-Schichten in dem Schüttungsaufbau unter Mikrowellenbestrahlung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Rücklaufleistung bei Anwesenheit der CuO-Schichten in der Schüttung geringer war und gleichzeitig höhere Temperaturen am Reaktorausgang zu verzeichnen waren. Damit wurde nachgewiesen, dass durch die CuO-Schichten mehr Mikrowellenleistung in der Schüttung dissipiert wurde.

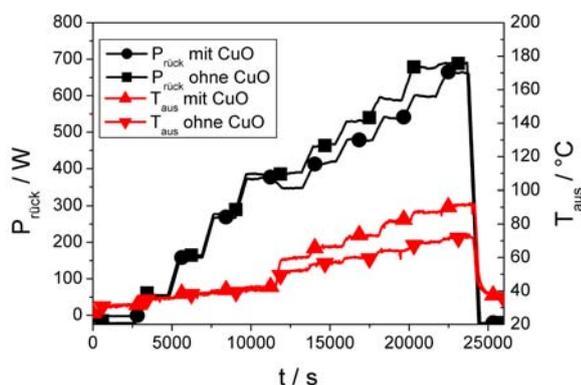


Abbildung 83: Vergleich des Rücklaufleistungen ($P_{\text{rück}}$) und der Temperaturen am Reaktorausgang (T_{aus}) bei den Erwärmungsversuchen am Hopcalitkatalysator bei An- und Abwesenheit von CuO-Schichten im Schüttungsaufbau.

Abbildung 84 zeigt vergleichend die Temperaturen, die im Inneren des Katalysators bestimmt wurden. Je nach Position im Katalysator waren bei Anwesenheit des CuO 20 bis 90 K Temperaturunterschied als bei dessen Abwesenheit zu beobachten. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beleg für die gesteigerte Dissipation von Mikrowellenleistung durch das CuO.

Unter diesen Bedingungen konnten auch mit CuO im System keine Umsätze am Hopcalitkatalysator nachgewiesen. Dazu waren die am Katalysator herrschenden Temperaturen noch zu gering.

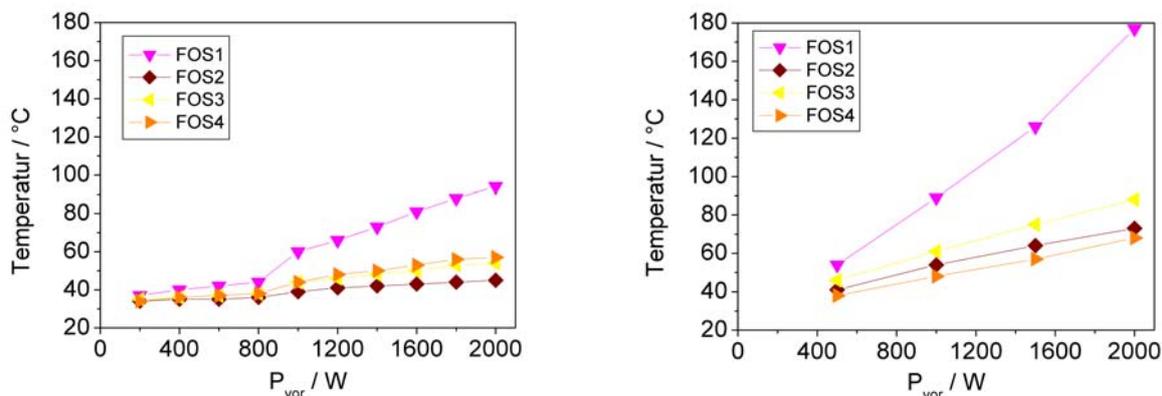


Abbildung 84: Vergleich der Temperaturprofile im Hopcalit-Katalysator bei $16 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ mit (rechts) und ohne (links) zusätzliche CuO-Schichten.

Aufgrund von Umbauten an der MWA konnten die Bedingungen die vormals bei den Untersuchungen des Edelmetallkatalysators ohne CuO-Schichten eingestellt wurden nicht reproduziert werden. Aus diesem Grund war kein direkter Vergleich zwischen den Erwärmbarkeiten mit und ohne CuO-Schichten möglich. Allerdings war anhand der Untersuchungsergebnisse, die mittels des Hopcalitkatalysators gewonnen wurden, zu erwarten, dass zusätzliche CuO-Schichten im Edelmetallkatalysator ähnliche Steigerungen der Mikrowellenabsorption zur Folge hatten.

Mit dem gleichen Schüttungsaufbau (Katalysatorscheiben und CuO-Schichten) wurden am Hopcalitkatalysator bei einem Volumenstrom von $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Untersuchungen zur Oxidation von Methan durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass auch bei maximaler Vorlaufleistung keine Methanumsätze nachgewiesen werden konnten. Aus diesem Grund wurde der Volumenstrom weiter verringert auf 2500 l h^{-1} .

Bei diesem Versuch (Volumenstrom = $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) kam es allerdings nach Einstellen einer Vorlaufleistung von 1500 W zur Bildung von Glutnestern in den CuO-Schichten, welche sich schnell ausbreiteten. Gleichzeitig wurde ein sprunghafter Abfall der Rücklaufleistung beobachtet. Dieser Abfall wurde auf eine ebenfalls sprunghafte Änderung des Absorptionsverhaltens bzgl. der Mikrowellenstrahlung zurückgeführt. Zudem stiegen die Temperaturen an den FOS stark an. Um Beschädigungen an den FOS und dem Reaktor zu vermeiden erfolgte die Abschaltung der MWA. Ein Umsatz von Methan war auch dieses Mal bis zur Abschaltung nicht zu verzeichnen.

Der Versuch wurde wiederholt. Zunächst wurde eine Vorlaufleistung von 1000 W eingestellt. Anschließend wurde versucht, mit kleineren Schritten (100 W) die Vorlaufleistung zu erhöhen, ohne dabei den kritischen Punkt, an dem es zur Bildung und zur Ausbreitung der Glutnester kam, zu überschreiten. Damit sollte die unter diesen Bedingungen maximal mögliche Vorlaufleistung ermittelt werden und gleichzeitig untersucht werden ob dabei der Umsatz von Methan nachgewiesen werden kann. Jedoch bildeten sich bereits bei 1100 W Vorlaufleistung Glutnester aus. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.

Es wurden mit dem Edelmetallkatalysator identische Versuche, d.h. bei gleichem Volumenstrom, durchgeführt. In Abbildung 85 ist der Vergleich der erzielten Rücklaufleistung und der Temperatur am Reaktorausgang an beiden Wabenkörperkatalysatoren mit zusätzlichen CuO-Schichten bei gleichem Volumenstrom gezeigt. Der Vergleich offenbart, dass durch den Edelmetallkatalysator bei gleicher Vorlaufleistung weniger Mikrowellenenergie in Wärme umgewandelt wurde, als durch den Hopcalitkatalysator und damit auch geringere Temperaturen erzielt wurden. So ist die Temperatur des Luftvolumenstroms am Reaktorausgang bei entsprechender Vorlaufleistung geringer als beim Hopcalitkatalysator, die Rücklaufleistung dagegen höher.

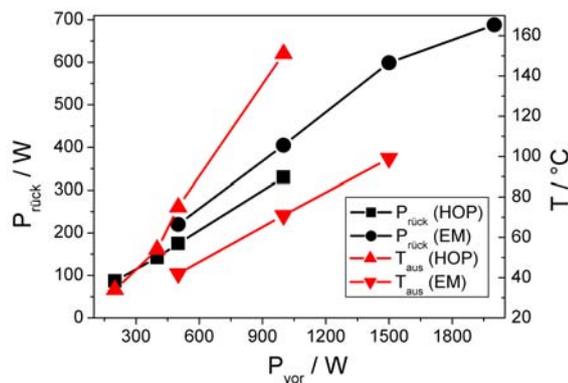


Abbildung 85: Vergleich der resultierenden Rücklaufleistungen und Temperaturen am Reaktorausgang an den beiden Wabenkörperpackungen mit CuO-Schichten bei einem Volumenstrom von $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Somit konnte im ersten Versuch mit dem Edelmetallkatalysator die Vorlaufleistung der Mikrowellenapparatur auf 1500 W gestellt werden, ohne dass es zur Bildung von Glutnestern kam. Erst als die Vorlaufleistung auf 2000 W erhöht wurde, traten diese auf. Die Vorlaufleistung wurde dabei in 500 W-Schritten erhöht. Die Dauer einer Leistungsstufe betrug jeweils 30 Minuten. Nach etwa 12 Minuten auf der höchsten Leistungsstufe von 2000 W - das entsprach einer Gesamteinstrahldauer von Mikrowellenleistung von 1 Stunde und 42 Minuten - kam es zur Bildung von Glutnestern in den oberen CuO-Schichten, welche sich über die gesamte Schicht ausbreiteten, wie es auch beim Hopcalitkatalysator der Fall war.

Gleichzeitig wurde wieder der sprunghafte Abfall der Rücklaufleistung beobachtet. Etwas zeitversetzt trat der steile Anstieg der Temperaturen an den FOS 2 und 4 ein (Siehe Abbildung 86). Bei Erreichen von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ an den Messpunkten 2 und 4 wurden alle FOS rasch aus dem Applikationsraum entfernt um Beschädigungen an diesen zu vermeiden. Zudem wurde die Mikrowellenbestrahlung abgebrochen um Beschädigungen am Reaktor zu vermeiden.

Einhergehend mit der Bildung der Glutnester und dem sprunghaften Abfall der Rücklaufleistung waren der Abfall der Methankonzentration und der Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration zu verzeichnen.

Nach Abschaltung der Mikrowellenleistung erloschen die Glutnester, die Kohlenstoffdioxidkonzentration nahm ab und die Methankonzentration näherte sich wieder der eingestellten Konzentration an.

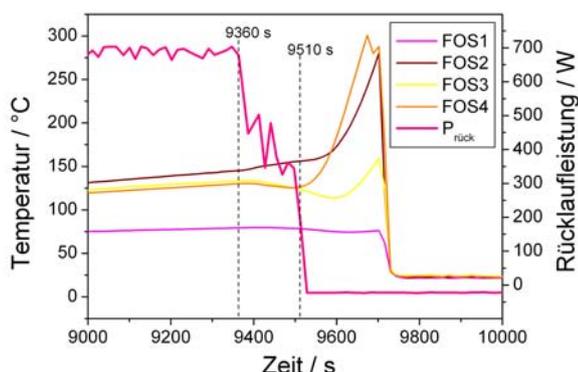


Abbildung 86 Darstellung der Verläufe der Rücklaufleistung und der Temperaturen an den FOS mit Beginn der Ausbildung der Glutnester.

Nachdem keine Beschädigungen am Reaktor festgestellt werden konnten, wurde in einem weiteren Versuch ohne FOS im Applikationsraum, wie auch beim Hopcalitkatalysator versucht, sich dem instabilen Betriebspunkt durch vorsichtige Steigerung der Mikrowellenleistung in der Weise zu nähern, dass er möglichst nicht überschritten wurde. So sollte zu Beginn in zwei 500 W-Schritten die Leistung bis auf 1000 W erhöht werden und anschließend in 100 W-Schritten weiter bis zum kritischen Punkt, d.h. bis zur Bildung der Glutnester.

Allerdings kam es in diesem Versuch bereits bei einer Leistung von 1000 W - das entsprach einer Dauer der Mikrowellenbestrahlung 33 Minuten zur Bildung von Glutnestern und einem steilen Temperaturanstieg. Somit konnte mit diesem Versuch gezeigt werden, dass sich das Erwärmungsverhalten des CuO bzw. das der Schüttung nach Erhitzen bis zur Rotglut geändert hatte.

Die Glutnester breiteten sich bei konstanter Vorlaufleistung weiter aus. Es gelang nicht diese Glutnester durch Verringerung der Vorlaufleistung konstant zu halten - entweder breiteten sie sich etwas langsamer aus oder aber sie erloschen vollends. Ein stabiler Betrieb war somit unter diesen Bedingungen unmöglich.

Wie aus Abbildung 87 hervorgeht ist das Glühen der CuO-Schichten unbedingt zu vermeiden, weil damit ein Schmelzen und damit auch ein Verblocken der feinen Kanäle der Wabenkörperkatalysatoren einhergeht. Die Verblockung der Kanäle wiederum führt zu einem Wärmestau, welcher dann auch zur Beschädigung d.h. zum Schmelzen, des Wabenkörpers selbst führen kann.

Eine Verringerung der Methankonzentration konnte nur beobachtet werden, wenn auch Glutnester in den CuO-Schichten beobachtet wurden. Es ist daher unklar ob der Methanumsatz auf eine katalytische Nachverbrennung an dem Wabenkörperkatalysator zurück zu führen war oder aber auf eine Gasphasenreaktion aufgrund ausreichend hoher Temperaturen in der unmittelbaren Nähe zu den Glutnester. Als wahrscheinlicher wird eine Reaktion in der Gasphase betrachtet, bzw. eine Reaktion die nicht durch die einzelnen Wabenkörper katalysiert wurde.

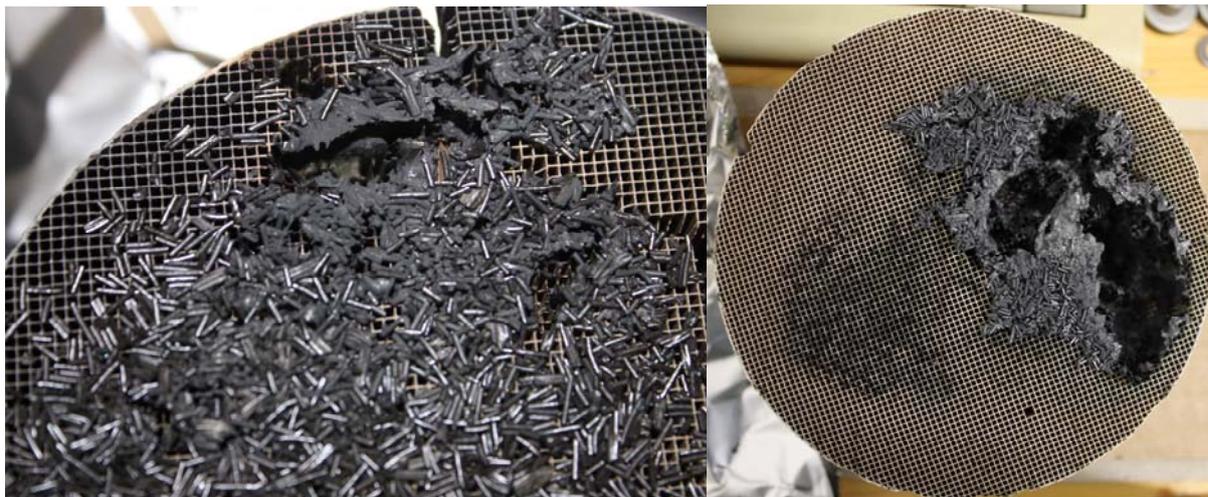


Abbildung 87: Darstellung der Wabenkörperkatalysatoren nach den Versuchen zu Steigerung der Erwärmbarkeit durch CuO-Späne. Links: Hopcalitkatalysator mit CuO-Schicht. Rechts: Edelmetallkatalysator.

Erwärmung der Drahtgeflechtkatalysatoren im Mikrowellenfeld. Bekanntermaßen eignen sich Metalle allgemein nicht für den Gebrauch in Mikrowellenfeldern, u.a. aufgrund der auftretenden elektrischen Entladungen auf der Oberfläche. Allerdings fanden sich vereinzelt Quellen; in denen sich mit der Thematik der Erwärmung von Metallen bzw. Metallpulvern im Mikrowellenfeld beschäftigt wurde. Eine Erwärmung dieser Metalle bzw. Metallpulver konnte in den entsprechenden Untersuchungen nachgewiesen werden [75]. Die Erwärmung der entsprechenden Proben wurde dabei auf induktive Effekte, d.h. verursacht durch die magnetische Komponente des elektromagnetischen Wechselfeldes, zurückgeführt.

Dementsprechend sollte das Erwärmungsverhalten des zur Verfügung stehenden Drahtgeflechtkatalysators unter Bestrahlung mit Mikrowellen und die daraus resultierenden Temperaturverteilung über den Querschnitt des Katalysators bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Temperaturprofils über den Katalysatorquerschnitt wurden im Katalysator an vier Punkten FOS installiert. Die Anordnung dieser Messpunkte (im Weiteren als POS1, POS2, POS3 und POS4 bezeichnet) ist in Abbildung 88 skizziert. Gleichzeitig wurden die Temperaturen des Luftvolumenstroms am Reaktoreingang und -ausgang mittels zweier Thermoelemente aufgezeichnet.

Die Aufzeichnung der Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen während der Versuche zum Drahtgeflechtkatalysator erfolgten mittels eines photoakustischen Gasanalysators (im Weiteren als PAGA bezeichnet) der Firma „INNOVA AirTech Instruments“ mit der Bezeichnung „1311 Fast Response Triple-gas Monitor“.

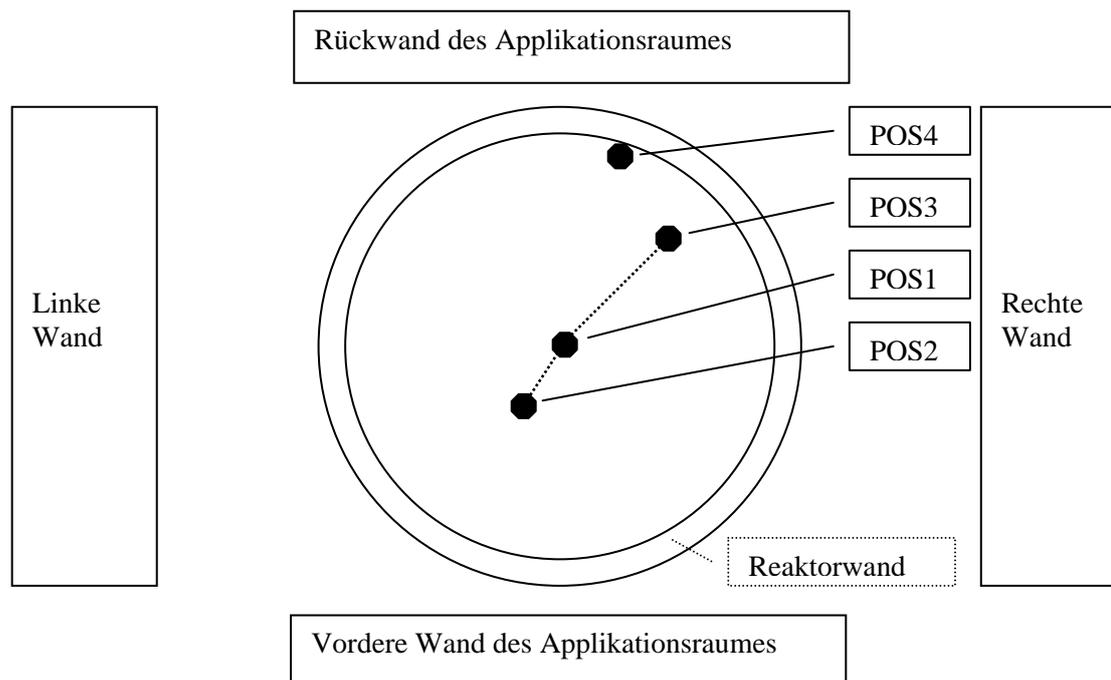


Abbildung 88: Skizze der Positionen der einzelnen Temperaturmesspunkte im Mikrowellenreaktor bzw. Drahtgeflechtkatalysator.

Es wurden insgesamt 3 Versuche mit jeweils unterschiedlich hoher Vorlaufleistung der Mikrowellenstrahlung durchgeführt. Die Vorlaufleistungen betragen 50, 100 und 150 W.

Die einzelnen Versuche wurden nach folgendem Ablaufschema durchgeführt. Der Katalysator wurde von Raumtemperatur ausgehend mit Mikrowellenstrahlung bei geringer Vorlaufleistung ohne Luftvolumenstrom über einen Zeitraum von fünf Minuten erwärmt. Daraufhin wurde für weitere fünf Minuten ein Luftvolumenstrom von 2.500 l h^{-1} zugeschaltet. Anschließend wurde die Bestrahlung mit Mikrowellen beendet und gewartet, bis der Katalysator im Luftvolumenstrom wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war. Danach wurde der Luftvolumenstrom abgeschaltet, um den nächsten Versuch durchführen zu können.

Die Temperaturverläufe an den jeweiligen Messpunkten im Katalysator während der Versuche mit 100 und 150 W Vorlaufleistung sind in Abbildung 89 dargestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass die Temperaturprofile mit und ohne anliegenden Luftvolumenstrom identisch waren. Damit konnte ein Einfluss des Strömungsprofils auf die Temperaturprofile ausgeschlossen werden.

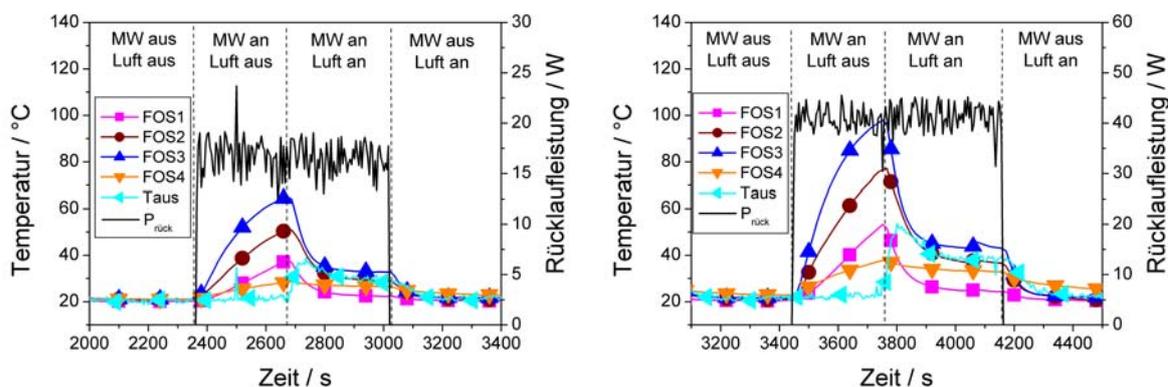


Abbildung 89: Verlauf der Rücklaufleistung und der Temperaturen im Drahtgeflechtkatalysator mit Volumenstrom (linkes Diagramm) und ohne (rechtes Diagramm).

Mit diesem Versuchen konnte gezeigt werden, dass bereits bei einer Vorlaufleistung von 150 W die Temperatur des Abgasvolumenstroms um 15 °C erhöht werden konnte.

Die höchsten Temperaturen traten im äußeren Bereich des Katalysators (POS3) auf, wobei aber in unmittelbarer Nähe zur Reaktorwand die geringsten Temperaturen auftraten. Diese Beobachtung wurde darauf zurückgeführt, dass ein Großteil der Mikrowellenenergie im äußeren Bereich des Katalysators dissipiert und damit das Mikrowellenfeld geschwächt wurde, so dass die Katalysatormitte entsprechend abgeschirmt war. Allerdings befand sich der FOS4 (POS4) in direktem Kontakt mit der kalten Reaktorwand, wodurch lediglich eine Überlagerung der Wandtemperatur und der Katalysatortemperatur ermittelt wurde und der entsprechende Wert verfälscht wurde.

In einem weiteren Versuch wurde das Erwärmungsverhalten bei höheren Vorlaufleistungen der Mikrowellenstrahlung untersucht. Die Untersuchungen erfolgten bei einem Luftvolumenstrom von 2.500 l h⁻¹ mit einer Methankonzentration von 2500 ppm. Um Beschädigungen an der FOS durch eventuell auftretende Entladungen bzw. zu hohe Temperaturen zu vermeiden, wurden diese aus dem Reaktor entfernt. Rückschlüsse auf die Erwärmbarkeit konnten somit lediglich über die Temperatur des Luftvolumenstroms am Reaktorausgang erfolgen.

Die Vorlaufleistung wurde zunächst stufenweise von 0 auf 1200 W in 200 W-Schritten erhöht und anschließend weiter in 50 W-Schritten auf 1400 W.

Unterhalb von 1000 W Vorlaufleistung konnten keine Funken- bzw. Bogenentladungen in dem Drahtgeflecht beobachtet werden. Allerdings kam es oberhalb von 500 W zur Ausbildung von kleinen Glutnestern, vorrangig im äußeren Bereich der Katalysatorscheibe. Diese Glutnester blieben konstant und breiteten sich nicht über den gesamten Katalysator aus. Abbildung 90 zeigt zwei Fotografien der Glutnester. Die Fotografien wurden durch die mit Löchern versehene Seitenwand des Applikationsraumes der MWA aufgenommen.

Bei einer Vorlaufleistung von 1400 W kam es zu heftigen Entladungen im Reaktor, weshalb der Versuch an dieser Stelle abgebrochen wurde.

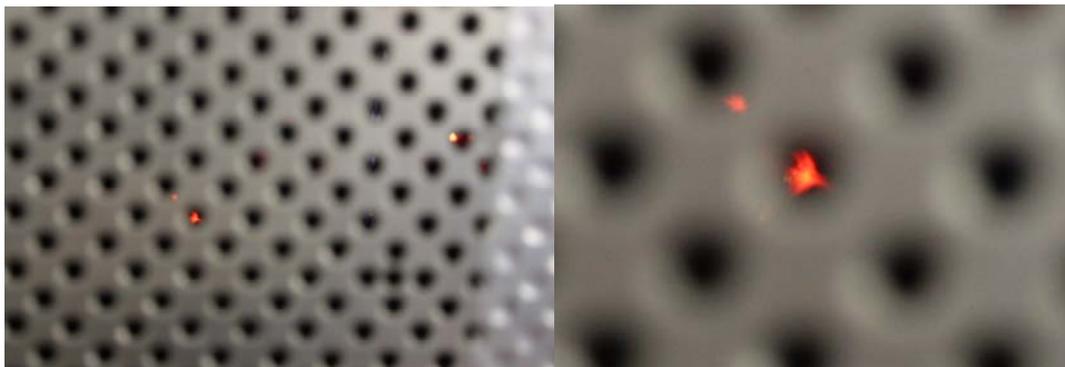


Abbildung 90: Fotografien der gebildeten Glutnester in dem Drahtgeflechtkatalysator. Die Aufnahmen erfolgten durch die mit Löchern versehene Seitenwand des Applikationsraumes der MWA.

Die zeitlichen Verläufe der Rücklaufleistung und Temperatur des Volumenstroms am Reaktorausgang (linkes Diagramm) sowie die Abhängigkeit der Temperatur des Volumenstroms von der eingestellten Vorlaufleistung (rechtes Diagramm) sind in Abbildung 91 dargestellt.

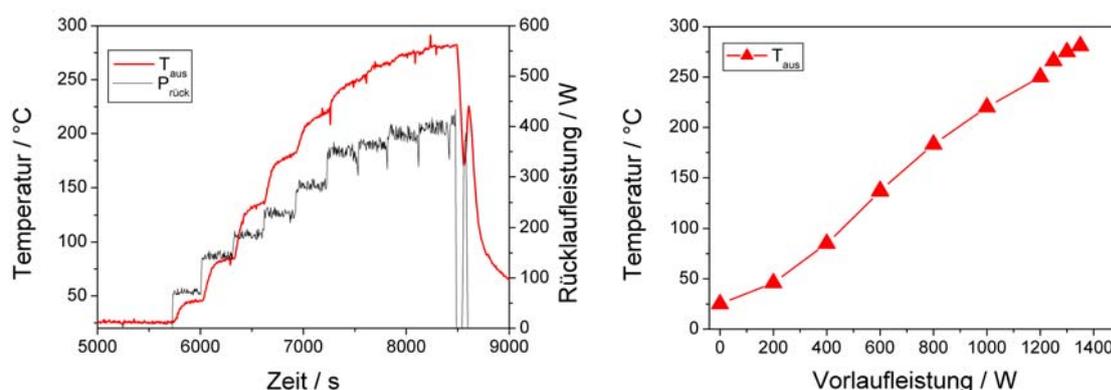


Abbildung 91: **Links:** Verlauf der Temperatur des Luftvolumenstroms am Reaktorausgang und der Rücklaufleistung. Die entsprechenden Vorlaufleistungen betragen dabei 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1250, 1300, 1350 und 1400 W. **Rechts:** Auftragung der Temperaturen des Luftvolumenstroms am Reaktorausgang in Abhängigkeit der entsprechenden Vorlaufleistungen.

Die Temperaturen erwiesen sich als sehr vielversprechend, um am Katalysator Methan umsetzen zu können. So betrug die Temperatur des Luftvolumenstroms am Reaktorausgang bei einer Vorlaufleistung von 1250 W bereits über 250 °C. Ein Umsatz von Methan konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Dies wurde auf eine zu geringe Verweilzeit zurückgeführt.

Nach der Bestrahlung mit Mikrowellen waren nach Sichtprüfung keine Beschädigungen am Drahtgeflecht im Gegenteil zu den Wabenkörperkatalysatoren erkennbar.

Versuche zum Rußabbrand auf dem Drahtgeflechtkatalysator im Mikrowellenfeld. Ein vollständig mit Ruß belegter Katalysator wurde in den Reaktor eingesetzt. Auf die Verwendung von FOS im Drahtgeflechtkatalysator wurde aus den gleichen Gründen wie im vorgehenden Abschnitt beschrieben verzichtet. Die Untersuchungen erfolgten bei einem Luftvolumenstrom von 2500 l h⁻¹.

Die Vorlaufleistung wurde stufenweise bis 1100 W erhöht. Bereits ab 1000 W kam es neben der Ausbildung von Glutnestern vereinzelt zu Entladungen im Drahtgeflechtkatalysator. Sicherheitshalber wurde daher der Versuch bei 1100 W abgebrochen und der Reaktor auf Schäden überprüft. Aus Abbildung 92 (linke Fotografie) geht hervor, dass der Ruß nur am äußeren Rand des Katalysators abgebrannt worden war, nicht aber in der radialen Mitte. Diese Beobachtung wurde auf die Schwächung des Mikrowellenfeldes über den Durchmesser des Drahtgeflechtkatalysators zurückgeführt, die bereits im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurde. Die Verteilung des Rußes spiegelt somit die Verteilung des Mikrowellenfeldes über den Katalysator wieder.

Die Verläufe der Rücklaufleistung, der Temperatur am Reaktorausgang und der Kohlenstoffdioxidkonzentration während des Versuchs sind in Abbildung 93 (linkes Diagramm) wieder gegeben. Aus diesem Diagramm geht hervor, dass zwischen 8500 bis 9500 s, zu diesem Zeitpunkt betrug die Vorlaufleistung 800 bzw. 1000 W, ein leichter Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration zu verzeichnen war, welcher auf die Oxidation des Rußes zurückgeführt wurde.

Es konnten keine Schäden am Reaktor festgestellt werden. Der Versuch wurde wiederholt. Es sollten dabei höhere Vorlaufleistungen eingestellt werden, um zu untersuchen, ob dadurch der Ruß vollständig abgebrannt werden konnte. Die Vorlaufleistung wurde wie im vorhergehenden Versuch stufenweise erhöht. Ab ungefähr 1000 W wurden wieder vereinzelt Entladungen beobachtet. Bei einer Vorlaufleistung von 1400 W stellten sich dauerhafte, starke Entladungen ein. Der Versuch wurde an dieser Stelle abgebrochen.

Die rechte Fotografie in Abbildung 92 zeigt den Drahtgeflechtkatalysator nach dem zweiten Versuch. Zu erkennen ist, dass bei höherer Vorlaufleistung etwas mehr Ruß abgebrannt wurde, die Mitte des Katalysators allerdings noch mit Ruß belegt war und demzufolge das Mikrowellenfeld über den Katalysatorquerschnitt zu stark geschwächt wurde. Im rechten Diagramm in Abbildung 93 trat bei 8000 s, das entsprach eine Vorlaufleistung von 1300 W, ein kurzzeitiger Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration auf, der wiederum auf die Rußoxidation zurückgeführt wurde.

Die im Mikrowellenfeld induzierte Rußoxidation auf dem Drahtgeflechtkatalysator konnte somit mit dieser Untersuchung nachgewiesen werden. Allerdings konnte der Rußabbrand auf dem Drahtgeflechtkatalysator aufgrund seiner Geometrie nicht vollständig erfolgen.



Abbildung 92: Fotografien des mit Ruß beladenen Drahtgeflechtkatalysators nach der Bestrahlung mit Mikrowellen. **Links:** Nach Bestrahlung mit einer Mikrowellenvorlaufleistung von max. 1100 W. **Rechts:** Nach Bestrahlung mit einer Mikrowellenvorlaufleistung von max. 1400 W.

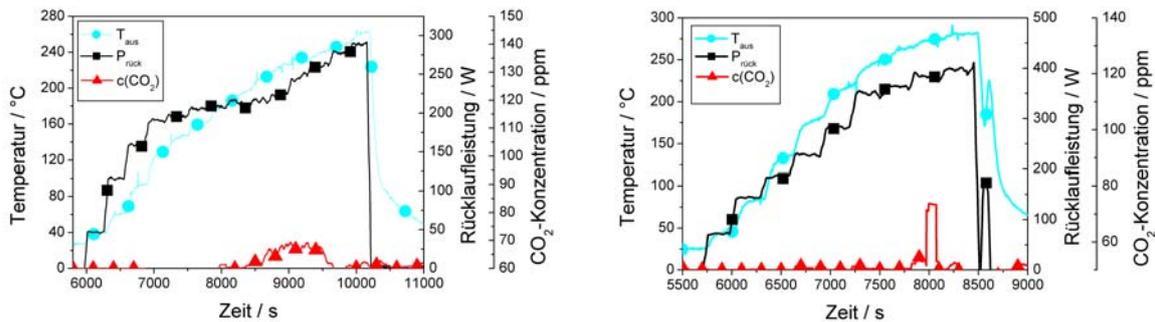


Abbildung 93: Verläufe der Rücklaufleistungen, der Temperaturen am Reaktorausgang und der Kohlenstoffdioxidkonzentrationen während der beiden Versuche zum Rußabbrand auf dem Drahtgeflechtkatalysator. **Links:** Versuch bis 1100 W Vorlaufleistung. **Rechts:** Versuch bis 1400 W Vorlaufleistung.

Fazit zur Mikrowellenerwärmung der Katalysatoren. Im Mikrowellenfeld ließ sich der Hopcalitwabenkörperkatalysator stärker erwärmen, als der Edelmetallwabenkörperkatalysator. Durch Einbringung von zusätzlichem mikrowellenaktiven Material (CuO) in den Packungsaufbau konnte eine Steigerung der Erwärmbarkeit erzielt werden. Die Temperaturen die am Drahtgeflechtkatalysator durch Erwärmung mittels Mikrowellen erzielt werden konnten, erwiesen sich ebenfalls als sehr vielversprechend.

Die in diesen Untersuchungen gewählten Bedingungen waren im Hinblick auf den Volumenstrom angelehnt an die Bedingung einer realen Kleinf Feuerungsanlage bzw. wurde im Laufe der Untersuchungen ein entsprechender Volumenstrom gewählt, um eine ausreichende Erwärmung des Katalysators durch Mikrowellen zu ermöglichen und damit auch den Umsatz von Methan nachweisen zu können.

Es zeigte sich, dass auch bei einem für eine reale Feuerung zu gering angesetztem Volumenstrom die Mikrowellenleistung nicht ausreichte, um den Katalysator auf die für die katalytische Nachverbrennung notwendigen Temperaturen zu erwärmen.

Zwar konnte mit diesem Schüttungsaufbau Methan in gewissem Maße umgesetzt werden, allerdings erst wenn betriebskritische Zustände eingestellt waren, d.h. erst wenn sich in den CuO-Schichten Glutnester gebildet hatten, die sich unkontrolliert ausbreiteten. Die Umsetzung des Methans wurde demnach nicht auf eine katalytische Reaktion an den Wabenkörperkatalysatoren zurückgeführt. Vielmehr wird angenommen, dass die Umsetzung auf das CuO bzw. auf die Hotspots zurückzuführen sind, die durch dieses verursacht wurden.

Ohne Anwesenheit von CuO-Schichten im Reaktor scheint zusammen mit einem heißen Abgasstrom, wie er an einer realen Feuerung vorliegt, vor allem der Edelmetallwabenkörperkatalysator vielversprechend bezüglich der Realisierbarkeit der katalytischen Nachverbrennung von Methan. Eine dementsprechende Untersuchung konnte bisher noch nicht durchgeführt werden.

Der Abbrand des Rußes auf dem Drahtgeflechtkatalysator im Mikrowellenfeld konnte nachgewiesen werden.

2.4.3 Teilarbeitspaket 4.3: Untersuchung der Kombination aus Katalysator und Abscheider

Im folgenden Abschnitt werden sowohl der Aufbau der Versuchsanlage als auch die erzielten Ergebnisse aus den Versuchen zur Kombination von Katalysator und Elektroabscheider näher erläutert.

Versuchsaufbau

Für die Durchführung der Emissionsmessungen und damit einhergehend die Bewertung der Umsatz- bzw. Abscheideleistung des kombinierten Abscheidemoduls wurde ein entsprechender Versuchsstand aufgebaut. Dieser ist in Abbildung 94 schematisch dargestellt. Der Aufbau bzw. die Integration der einzelnen Abgasreinigungstechnologien in das entwickelte Modul wird in Kapitel 2.5 detailliert beschrieben.

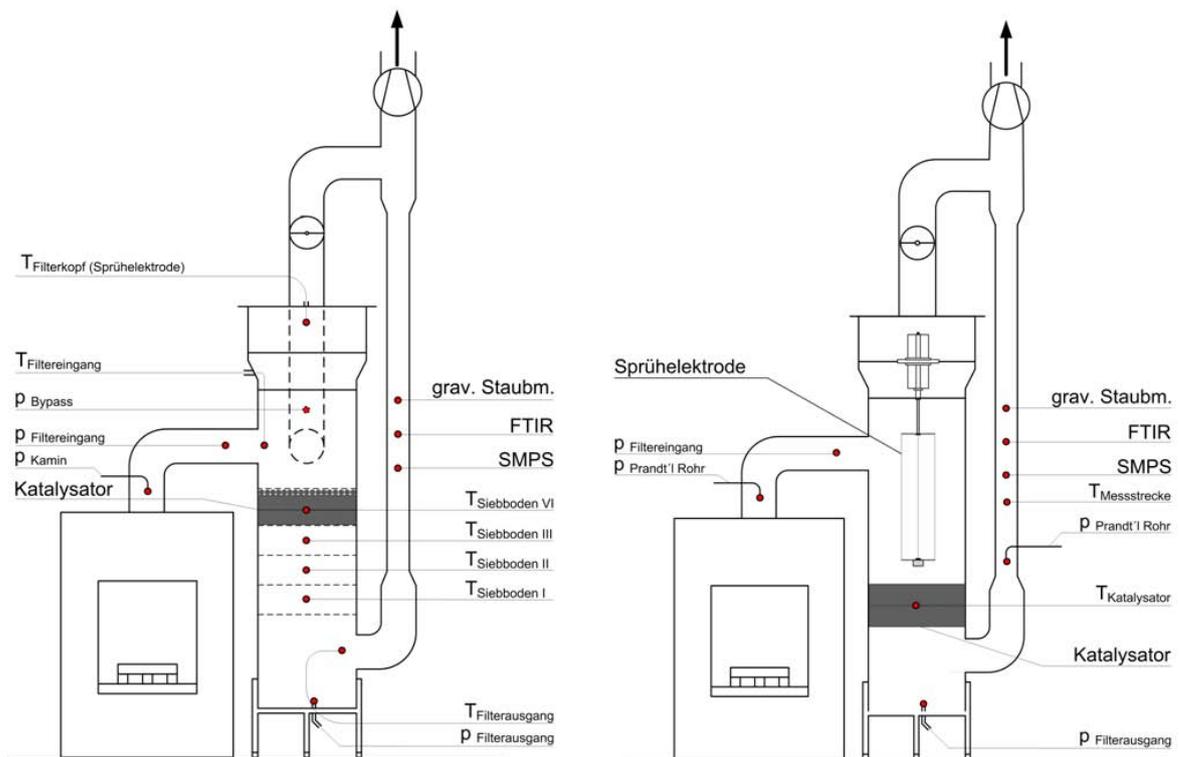


Abbildung 94: Schematische Darstellung der entwickelten Versuchsanlage; links: ohne E-Statik und Katalysatorpackung auf Höhe des Abgaseintrittes; rechts: mit E-Statik und nachgeordneter Katalysatorpackung vor Abgasaustritt

Die vergleichenden Untersuchungen erfolgten an zwei unterschiedlichen Kaminöfen die beide nach dem oberen Abbrandprinzip funktionieren. Kaminofen 1 nachfolgend mit KO1 bezeichnet, ist ein einfacher Baumarktkamin des Herstellers Caminos (Modell „Odin“) mit einer Nennwärmeleistung von 7 kW. Als zweiter Kaminofen nachfolgend mit KO2 bezeichnet, wurde das bereits unter Kapitel 2.2.1 näher beschriebene, hochwertige Modell „COPA“ KK94 vom Herstellers Wodtke eingesetzt. Von im Vorfeld durchgeführten Messungen war bekannt, dass KO1 im Vergleich zu KO2 um einen Faktor von 10 bis 100 höhere gasförmige Emissionen an C_xH_y und CO aufweist. Die Abgastemperaturen, welche direkt am Abgasstutzen gemessen wurden, lagen im Mittel bei KO1 um 450 °C und bei KO2 bei 350 °C.

Da ein ausreichender Unterdruck am Abgasstutzen der Kaminöfen auch bei einer möglichen Verblockung der Katalysatorpackung durch rußartige Stäube in jedem Fall gewährleistet werden muss, wurde ein Bypass mit gasdichter Klappe installiert, die bei Bedarf geöffnet werden kann. Zur Realisierung eines konstanten Kaminzugs im Abgasrohr wurde ein entsprechendes Abgasgebläse installiert.

Zur Messung der entstehenden gasförmigen und partikelförmigen Emissionen im Roh- und Reingas wurde die bereits unter Kapitel 2.2.1 erwähnte Messtechnik eingesetzt. Zusätzlich dazu wurde die Temperatur am Katalysator und in der Abgasmessstrecke bestimmt. Außerdem erfolgte die Messung des Kaminzugs und des Förderdrucks mit Hilfe eines Prandtl Rohres.

Ein Abbrandintervall zur Bewertung der gasförmigen Emissionen dauerte 35 min. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die nächste Brennstoffcharge (ca. 1,3 kg NSH) nachgelegt. Die Probennahmezeit zur Beladung des Quarzfaserplanfilters und somit zur Bestimmung der Gesamtstaubkonzentration im Abgas betrug nur 30 min. Dies war nötig, da bei aufeinanderfolgenden Messungen die Rüstzeit einerseits zur Entnahme des beladenen Planfilters und andererseits zum Einlegen des neuen Filterplättchens berücksichtigt werden muss. Weiterhin ist zu beachten, dass die Roh- bzw. Reingaskonzentration nicht parallel vor bzw. hinter dem Abscheidermodul gemessen wurden, sondern separate Messungen zum einen mit Katalysator und Elektrostatik und zum anderen ohne katalytische Einbauten und ausgeschaltetem Elektroabscheider durchgeführt wurden. An dem am DBFZ vorhandenen FTIR befinden sich zwar zwei Probennahmelinien, allerdings ist damit keine Parallelbestimmung möglich. Zwischen beiden Probenahmelinien muss umgeschaltet werden. Dabei muss nach jedem Umschalten eine Spülung des Systems mit einer Dauer von mindestens einer Minute erfolgen. Diese Zeitverzögerung macht es unmöglich die Messwerte der beiden Messstellen bei einem instationären Prozess, wie dem Abbrand in einer Kleinfeuerungsanlage, aufeinander zu beziehen. Für die Parallelbestimmung der Abgaszusammensetzung vor und hinter einer entsprechenden Anlage wäre ein zweites FTIR-System erforderlich gewesen, welches aber zum Zeitpunkt der Untersuchungen nicht am DBFZ vorhanden war.

Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse zum Umsatz einzelner Schadstoffkomponenten und zur Abscheidung der partikelförmigen Emissionen durch den Einsatz eines Katalysators in Kombination mit einer elektrostatischen Abscheidung für die verwendeten Kaminöfen näher erläutert.

Katalytische Nachverbrennung. Das Ziel der Untersuchungen war es die Wirksamkeit der von W.C. Heraeus zur Verfügung gestellten Edelmetalldrahtgestricke im Hinblick auf die katalytische Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen und die katalytische Nachverbrennung unverbrannter Abgasbestandteile zu untersuchen. Aufgrund der relativ hohen Abgastemperaturen von Kaminöfen und den höheren Gehalten an CO und Kohlenwasserstoffen im Vergleich mit Kesseln werden katalytisch wirkende Abgasreinigungsverfahren als besonders relevant für die Nachrüstung an Kaminöfen eingestuft.

Im Rahmen der ersten Messungen wurden zwei unterschiedliche Versuchsvarianten, hinsichtlich des Aufbaus des Versuchstandes getestet. Bei Versuchsaufbau 1 befand sich zwischen Feuerung und Versuchsreaktor eine ca. 1,5 m lange Abgasmessstrecke, um eine Rohgasmessung zu ermöglichen. Die Untersuchungen mit dem einfachen Kaminofen KO1 ohne elektrostatische Staubabscheidung zeigen, dass eine ausreichend hohe Katalysatortemperatur notwendig ist, um eine schnelle Verblockung des freien Strömungsquerschnittes mit rußartigen klebrigen Ablagerungen zu verhindern. Der Versuchsaufbau 2 wurde aus diesem Grund hinsichtlich maximal erreichbarer Katalysatortemperaturen optimiert und die

Rohgasmessstrecke entfernt. In Abbildung 95 sind Fotos der Katalysatoren nach Versuchsende dargestellt. Links ist die Verblockung durch kohlenstoffreiche Ablagerungen bei nicht ausreichend hohen Katalysatortemperaturen (mit 1,5 m langer Abgasmessstrecke zur Rohgasmessung zwischen Feuerung und Reaktor) zu erkennen. Auf der rechten Seite sind dagegen fast ausnahmslos gräuliche und sehr feine Ascheablagerungen zu erkennen, die während des Versuchsbetriebes ohne Rohgasmessstrecke (0,30 m langes Rohrverbindungsstück zwischen Feuerung und Reaktor) nicht zu einem Anstieg des Druckverlustes führten (siehe Abbildung 96). Die Katalysatorpackungen wurden jeweils im oberen Drittel der Versuchsanlage eingebracht. Auf dem Katalysator wurden zwei Schichten aus Stahlkugeln mit einem Durchmesser von ca. 1,5 cm geschüttet. Diese dienten einerseits zur Strömungsberuhigung und weiterhin zur Vermeidung von Temperaturspitzen.

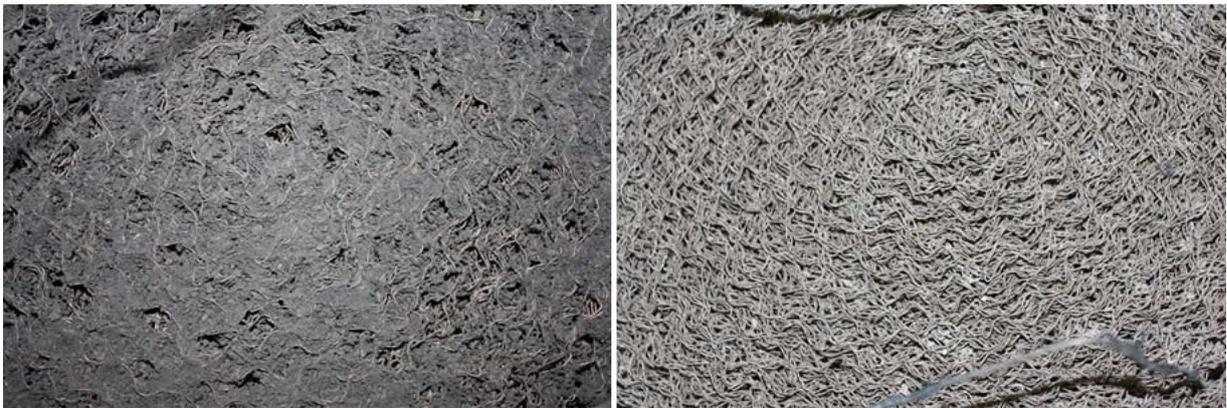


Abbildung 95: Fotos der Drahtgestrickkatalysatoren am Kaminofen KO1 nach Versuchsende; links: Verblockung des freien Strömungsquerschnittes (10 Abbrände); rechts Rußabbrand durch ausreichend hohe Katalysatortemperaturen (14 Abbrände)

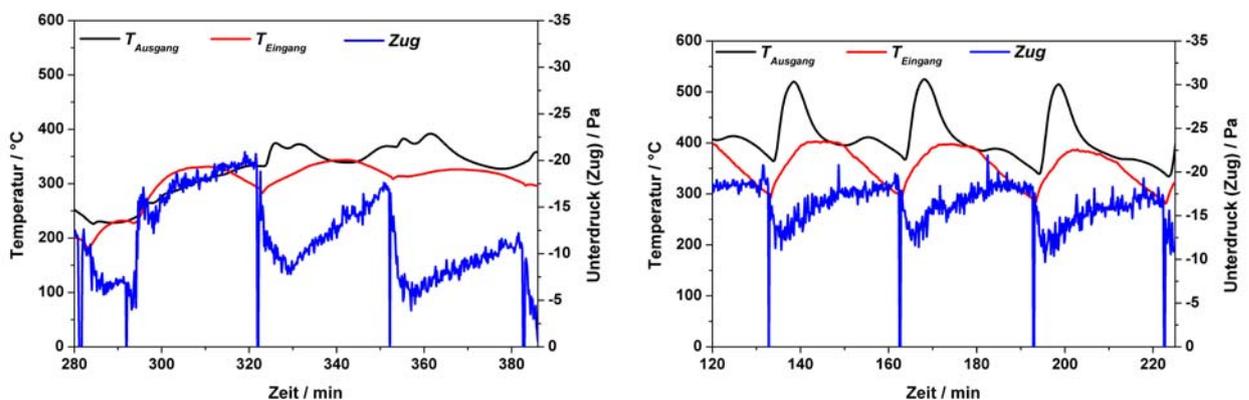


Abbildung 96: Darstellung der Temperatur- und Zugverläufe für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1

Aus der Abbildung 96 ist anhand des Unterdruckverlaufes erkennbar, dass mit der Anzahl der Abbrände der Druck im Abgasrohr bei Versuchsaufbau 1 anstieg. Dies führte dazu, dass bei den hier nicht dargestellten letzten Abbränden der Unterdruck für eine stabile Verbrennung nicht mehr ausreichte und sogar leichter Überdruck vor der Versuchsanlage auftrat. Da dies ein sicherheitstechnisches Risiko darstellt wurde der bereits zuvor erwähnte Bypass für den Versuchsaufbau 2 integriert. Zudem bestand die Vermutung, dass bei diesem Versuchsaufbau durch die kürzere Verbindung zwischen Kaminofenausgang und Versuchsanlage-Eintritt höhere Katalysatortemperaturen erzielt werden können und somit weniger Ruß auf den Katalysatoren abgelagert wird. Ein Vergleich der Fotos der Katalysatorpackungen und der Stahlkugelschicht oberhalb des Katalysators beider Versuchsvarianten zeigte, dass eine kürzere Abgas-

verbindung und damit einhergehende höhere Temperaturen die Verblockung des freien Strömungsquerschnittes durch Ruß wirksam verhinderte. Das graue Erscheinungsbild der ursprünglich bräunlichen Katalysatoren wird durch Ablagerung von anorganischen Stäuben (Asche) hervorgerufen.

In Abbildung 97 ist der Verlauf des Sauerstoffgehaltes für beide Versuchvarianten dargestellt. Die schwarze Messreihe wurde bei Versuchsaufbau 1 vor der Versuchsanlage aufgenommen und dient als Referenz für die nachfolgenden Versuche. Ein signifikant abweichendes Verhalten hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes konnte nicht beobachtet werden. Somit sind die Bedingungen hinsichtlich des Sauerstoffüberschusses als relevanter Reaktionsparameter vergleichbar.

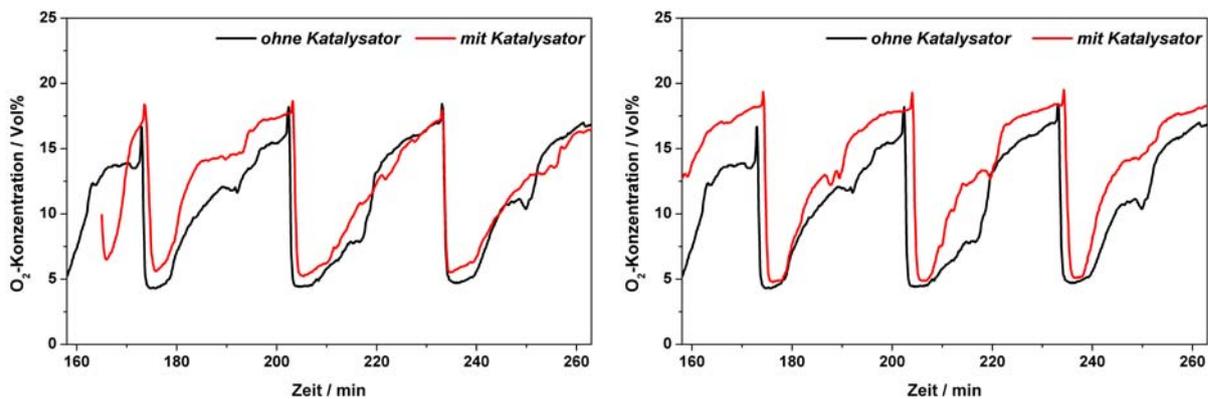


Abbildung 97: Darstellung der O₂-Konzentrationen für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1

Der Einfluss der Temperatur des Katalysators am KO1 wird auch anhand der Emissionsmessung mittels FTIR-Spektroskopie deutlich. In Abbildung 98 wurde der CO-Verlauf für charakteristische Abbrände gegenüber gestellt. Es ist deutlich der Effekt des Katalysators auf die CO-Oxidation bei beiden Versuchsvarianten erkennbar. Vor allem während des Kohlenstoffausbrandes zum Ende eines jeden Abbrandes wurden erhebliche Mengen an CO katalytisch umgesetzt. Auch in der Phase unmittelbar nach Nachlegen eines Normscheitholzes konnten signifikante Mengen an CO oxidiert werden. Vor allem war in dieser Abbrandphase bei Versuchsaufbau 2 ein starker CO-Abbau messbar. Die extrem hohen Spitzenwerte von weit über 10000 ppm CO wurden damit deutlich abgemindert.

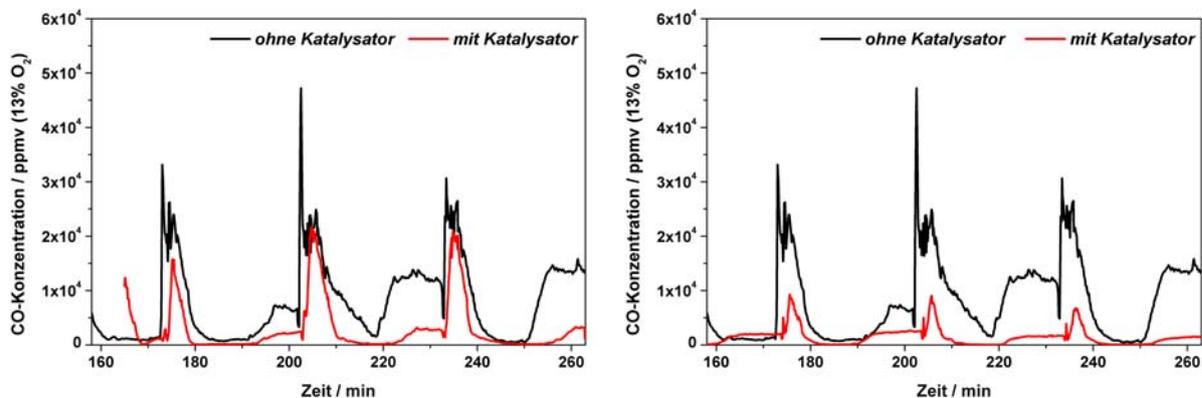


Abbildung 98: Darstellung der CO-Konzentrationen bei 13% O₂ für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1

In Abbildung 99 ist der Konzentrationsverlauf des organischen Kohlenstoffes als Summenparameter für unverbrannte flüchtige organische Schadstoffe (VOC) dargestellt. Bei beiden Versuchsvarianten konnte ein starker Abbau der VOC beobachtet werden. Während im Fall der geringeren Reaktionstemperatur (Abkühlung in der Rohgasmessstrecke) eine Reduzierung des Gehalts an organischem Kohlenstoff in der Gasphase (Org.-C) um ca. 77 % erzielt wurde, konnte bei dem Versuchsaufbau ohne Rohgasmessstrecke ein Umsatz bezüglich Org.-C von 86 % erzielt werden. Ein Anstieg der Katalysatortemperatur konnte bei diesen Versuchen zunächst nur indirekt über den Anstieg der Abgastemperatur am Austritt der Versuchsanlage verfolgt werden. Vor allem etwa fünf Minuten nach dem Nachlegezeitpunkt wurden Temperaturspitzen am Austritt von etwa 530 °C gemessen, während die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone zu diesem Zeitpunkt bei etwa 410 °C lag. Damit wurde durch die Oxidation der Kohlenstoffverbindungen eine maximale Temperaturerhöhung von 120 K erhalten. Genauer gesagt zeigt diese Temperaturspitze einen Abbrand der kohlenstoffreichen Ablagerungen auf der Katalysatorpackung an. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde bei nachfolgenden Versuchen auf eine Rohgasemissionsmessung, welche zur Abkühlung des Abgases führt, vor dem Reaktor verzichtet. Referenzemissionsdaten wurden nach der Versuchsanlage ohne Katalysatorpackung und Elektrostatik aufgenommen.

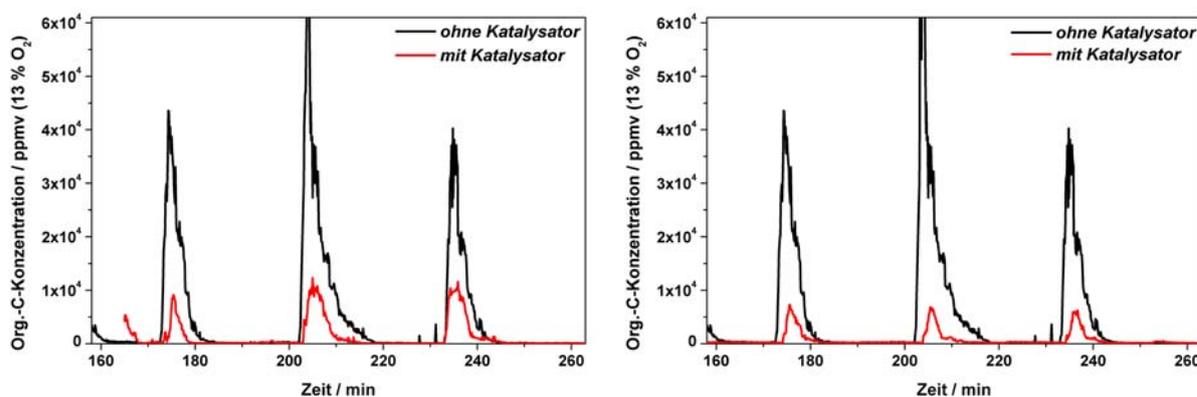


Abbildung 99: Darstellung der Org.C-Konzentrationen bei 13% O₂ für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1

In Abbildung 100 sind die gemessenen Daten für die Komponente Methan dargestellt. Die Reduzierung von Methan ist einerseits aufgrund des hohen Treibhauspotenzials von großem Interesse. Andererseits ist Methan durch die hohen C-H-Bindungsstärken im CH₄-Molekül sehr stabil und daher relativ schwer katalytisch zu oxidieren. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass ein hoher Methanumsatz als Indikator für einen guten Abbau aromatischer Verbindungen dienen kann. Die Daten zeigen deutlich, dass ein Methanabbau bei beiden Versuchsvarianten vorhanden ist. Dieser ist jedoch bei Versuchsaufbau 1 relativ gering, wohingegen durch die optimierte Variante 2 eine deutlich höhere Oxidationsrate erzielt wurde.

In Abbildung 101 sind die Konzentrationsverläufe für Acetylen (Ethin: C₂H₂) dargestellt. Die Acetylenkonzentration wird als wichtiger Indikator für die Bildung von PAK und Ruß aus Feuerungsprozessen angesehen. Acetylen ist jedoch im Vergleich zu aromatischen Verbindungen und Methan relativ gut katalytisch oxidierbar. Partielle Oxidationsprozesse und die daraus unter Umständen resultierende beschleunigte Bildung von Aromaten können jedoch eine Rolle vor allem bei geringeren Katalysatortemperaturen spielen. Die Auswertung der Daten hinsichtlich der Acetylen-Konzentration zeigt, dass bei

Versuchsvariante 1 nur wenig Acetylen umgesetzt werden konnte. Dahingegen wurde bei Versuchsaufbau 2 vor allem auf Grund der höheren Katalysatortemperaturen hohe Umsätze für C_2H_2 beobachtet.

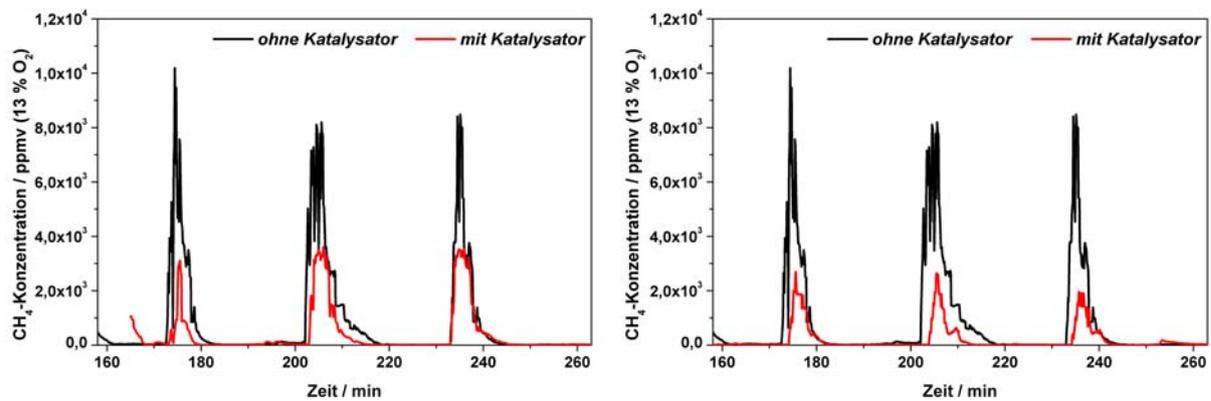


Abbildung 100: Darstellung der Methan-Konzentration bei 13% O_2 für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1

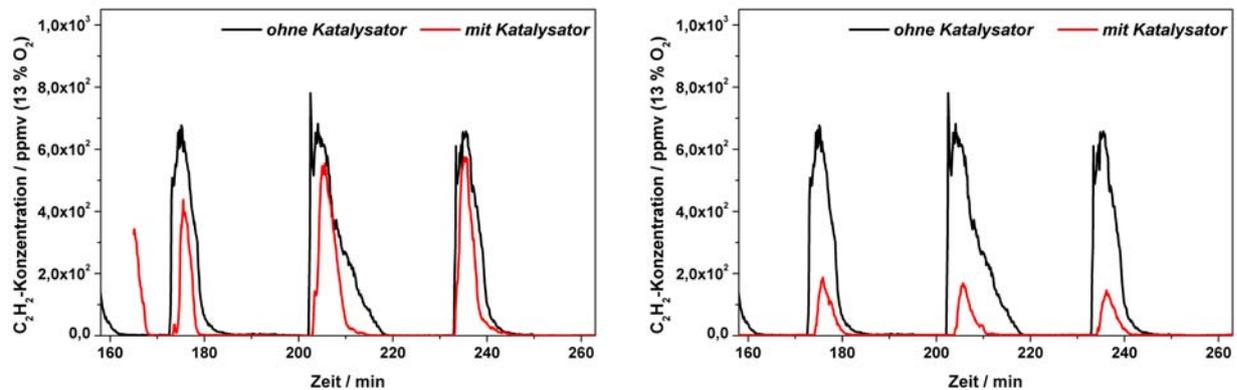


Abbildung 101: Darstellung der Acetylen-Konzentrationen bei 13% O_2 für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1

In Abbildung 102 sind die Konzentrationsverläufe für die Summe der aromatischen Verbindungen (Summe Aromaten) dargestellt. Mit dem verwendeten FTIR Abgasmesssystem und der dafür vorhandenen Applikation können die folgenden flüchtigen aromatischen Verbindungen erfasst werden:

- Benzol C_6H_6
- Naphtalin $C_{10}H_8$
- Toluol C_7H_8
- Styrol C_8H_8
- Acenaphten $C_{12}H_{10}$
- Phenol C_6H_5OH
- O-Xylol, m-Xylol, p-Xylol C_8H_{10}
- Guajacol $C_7H_8O_2$
- Isoeugenol $C_{10}H_{12}O_2$
- O-Kresol, m-Kresol, p-Kresol C_7H_8O
- Chlorbenzol C_6H_5Cl

Es kann davon ausgegangen werden, dass auch andere aromatische Verbindungen, die nicht als Referenzspektrum hinterlegt sind, mit erfasst werden und einzelne Verbindungen der oben genannten Gruppe zugeordnet werden. Dies kann vor allem damit begründet werden, dass eine Trennung der teilweise recht ähnlichen Spektren der aromatischen Verbindungen auch mit hohen Auflösungen und aufwendigen Auswerteverfahren nur sehr schwer möglich ist. Aus diesem Grund wurde es als sinnvoll erachtet, aus den Verbindungen mit aromatischer Grundstruktur einen Summenparameter zu bilden und diesen für die Auswertung zu nutzen.

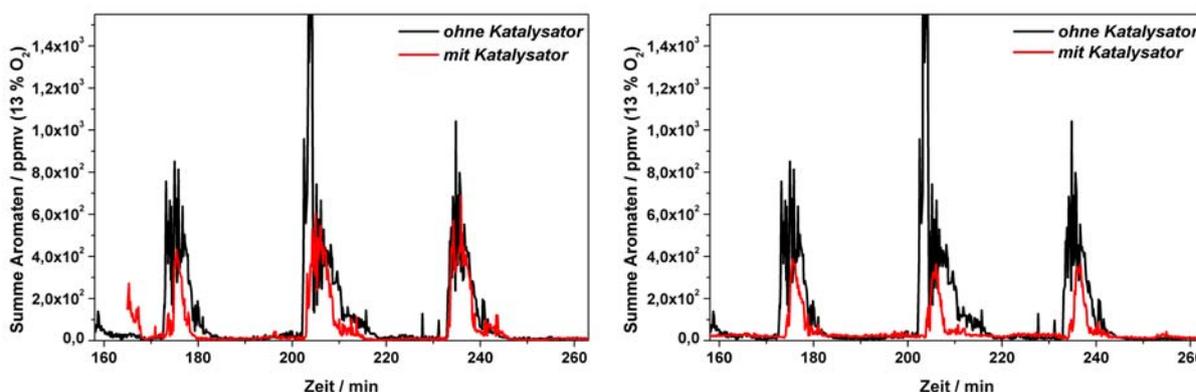


Abbildung 102: Darstellung der Summen-Konzentrationen an aromatischen Verbindungen bei 13% O₂ für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1

Die Daten zeigen deutlich, dass bei Versuchsvariante 2 auch hinsichtlich der Aromaten höhere Umsätze erzielt wurden. Bei Variante 1 wurden dagegen nur geringe Oxidationsraten erzielt.

Die Messungen zur Reduzierung von gasförmigen organischen Schadstoffen, CO und Gesamtstaub am hochwertigen Kaminofen (KO2) durch Einsatz des Katalysators ohne elektrostatische Staubabscheidung, wurden ausschließlich mit dem hinsichtlich der Temperaturen optimierten Versuchsaufbau 2 durchgeführt. Diese haben gezeigt, dass CO auch bei geringeren Reaktortemperaturen mit einem Abbaugrad von ca. 85 % katalytisch oxidiert werden konnte. Die Katalysatortemperaturen lagen je nach Abbrandzeitpunkt (Chargenabbrand) an diesem Kaminofen im Bereich von 300 bis 350 °C. Dies ist durch die geringeren Abgastemperaturen des KO2 im Vergleich zum KO1 bedingt. Es zeigt sich, dass CH₄ erwartungsgemäß bei diesen Temperaturen nicht katalytisch umgesetzt werden konnte. Die Reduzierung des Org.-C lag im Mittel bei etwa 30 %. Für einzelne Schadstoffe wie Benzol und Acetylen lag der Abbaugrad zwischen 40 und 60 %.

Zusammenfassend lässt sich hierzu sagen, dass bei der Verwendung des KO1 höhere katalytische Umsätze erzielt werden konnten. Dies ist bedingt durch die höheren Rohgaskonzentrationen im Abgas, welche wiederum zu einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit führen und somit die heterogene katalytische Umsetzung beschleunigen [2].

Die Auswertung der Gesamtstaubmessungen zeigte, dass mit Abscheidegraden unter 20 % keine signifikante Staubreduzierung allein durch den Einsatz von Katalysatoren erfolgt. Das Staubrückhaltevermögen der offenporigen Struktur der Drahtgestrickkatalysatoren ist dafür offenbar nicht ausreichend. Dies ist allerdings nicht als Nachteil anzusehen, da eine starke Staubabscheidung wahrscheinlich die Aktivität des Katalysators stark negativ beeinflussen würde. Es zeigte sich im Laufe des Versuches, dass durch die

Bildung rußartiger Ablagerungen auf dem Katalysator eine langsame Verblockung des freien Strömungsquerschnittes stattfand. Die Katalysatortemperatur war damit beim Kaminofen KO2 zu gering, um einen effektiven Rußabbrand auf dem Katalysator zu erzielen.

Elektrostatische Staubabscheidung mit nachgeschaltetem Katalysator. Im Hinblick auf die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Versuchsergebnisse wurden weitere Messungen mit vorgeschalteter elektrostatischer Staubabscheidung durchgeführt (vgl. Aufbau in Abbildung 94, rechts), um einerseits die Verblockung des Katalysators mit rußartigen Stäuben möglichst zu verhindern bzw. zu reduzieren und eine effektive Staubabscheidung in Kombination mit der katalytischen Nachverbrennung zu ermöglichen.

Eine Gegenüberstellung der jeweils für die beiden untersuchten Kaminöfen, ermittelten Gesamtstaubkonzentrationen ist in Abbildung 103 dargestellt. Die Bezugs-Sauerstoffkonzentration beträgt 13 Vol.-%. Durch den Einsatz der elektrostatischen Abscheidung konnte dabei eine Minderung um mehr als 80 % der Staubemissionen, sowohl an dem einfachen als auch an dem hochwertigen Stückholzkaminofen erzielt werden. Die zusätzliche Beheizung des Katalysators führte wie erwartet kaum zu einer weiteren Staubreduzierung, da die notwendigen Temperaturen von über 500 °C für eine effektive Rußverbrennung nicht erreicht wurden.

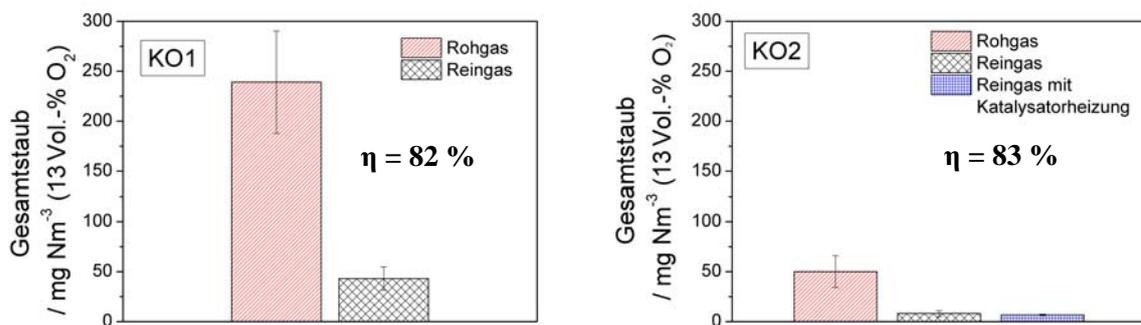


Abbildung 103: Gesamtstaub-Konzentrationen der untersuchten Stückholz-Kaminöfen mit vorgeschalteter elektrostatischer Staubabscheidung (Sternelektrode, negative Corona, $U = 25$ bis 30 kV) und katalytischer Nachverbrennung (zwei Katalysatoren); links: einfacher Kaminofen KO1; rechts: hochwertiger Kaminofen KO2

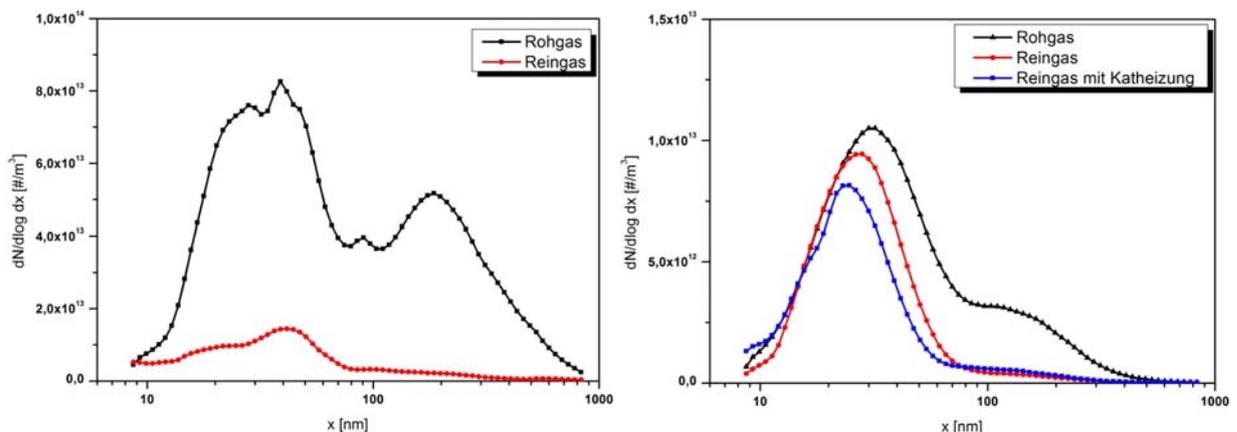


Abbildung 104: Partikelanzahlgrößenverteilung im Roh- bzw. Reingas für die beiden Kaminöfen (links: KO1, rechts: KO2)

Die anhand der gravimetrischen Messung gewonnenen Ergebnisse bzgl. der Staubminderung konnten qualitativ auch mit Hilfe der ermittelten SMPS-Daten (siehe Abbildung 104) nachgewiesen werden.

Die Konzentrationsverläufe für CO und Org.-C sind in Abbildung 105 in ppmv dargestellt. Die Rohgaswerte wurden im Rahmen eines Referenzversuches ohne Katalysator und elektrostatischer Abscheidung gewonnen. Durch die Kombination von elektrostatischer Abscheidung und katalytischer Nachverbrennung konnte eine deutliche Reduzierung der CO-Konzentration im Abgas erzielt werden. Weiterhin lässt sich anhand des Konzentrationsverlaufes deutlich erkennen, dass sowohl die Emissionsspitzen während der Anheizphase und direkt nach dem Nachlegen des Brennstoffs, als auch in der quasistationären Brandphase sowie in der Abbrandphase reduziert werden konnten. Durch den Einsatz einer zusätzlichen Katalysatorbeheizung (Reingas mit Katalysatorheizung) ließ sich der Umsatz im Hinblick auf CO zusätzlich signifikant steigern. Bezüglich der flüchtigen organischen Verbindungen konnten qualitativ ähnliche Einflüsse erzielt werden. Werden jedoch die Umsatzgrade von Org.-C mit CO verglichen so fallen diese deutlich geringer aus.

Eine Verblockung des Katalysators konnte durch den Einsatz der vorgeschalteten elektrostatischen Abscheidung weitgehend verhindert werden, da auch nach einem Versuchsbetrieb von mehr als drei Stunden keine signifikante Verringerung der Katalysatoraktivität festgestellt werden konnte.

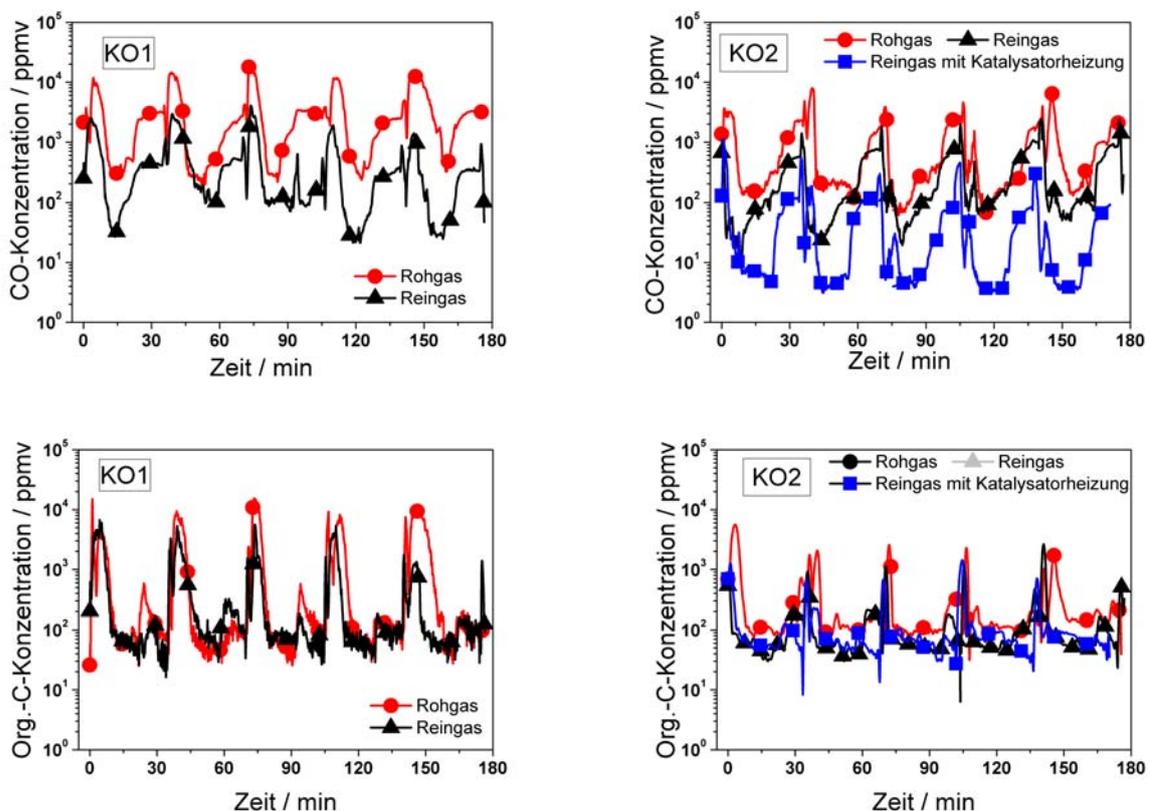


Abbildung 105: Verlauf der CO- und Org.-C-Konzentrationen mit Kombination von elektrostatischer Staubabscheidung (Sternelektrode, negative Korona, $U = 25$ bis 30 kV) und katalytischer Nachverbrennung (zwei Katalysatoren); links: einfacher Kaminofen KO1; rechts: hochwertiger KO2

Eine Übersicht der für die Schadstoffe CO, Org.-C, BTX-Aromaten erzielten Umsätze sowie Staubabscheidegrade ist in der Tabelle 27 exemplarisch für ausgewählte Untersuchungen dargestellt. Erwartungsgemäß war der CH₄-Umsatz mit maximal 54 % im Vergleich zu dem der weniger stabilen organischen Verbindungen (Aldehyde, Alkohole, Säuren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen) am geringsten. Der Abbau des Org.-C lag bei ca. 60 bis 68 %. Bei den vorliegenden Abgastemperaturen (450 °C bei KO1, 350 °C bei KO2) konnte CO sehr gut heterogen-katalytisch oxidiert werden. Überraschenderweise wurden die leichtflüchtigen BTX-Aromaten ebenfalls mit Umsätzen zwischen 66 und 88 % abgebaut.

Tabelle 27: Abbau- bzw. Abscheidegrade in % durch elektrostatische Vorabscheidung und katalytische Nachverbrennung (Sternelektrode, negative Korona, $U = 25$ bis 30 kV, zwei Katalysatoren)

Schadstoff	CO	Org.-C	BTX-Aromaten	CH ₄	Staub
KO1: E-Statik + Kat	87	68	79	39	82
KO2: E-Statik + Kat	60	61	66	46	83
KO2: E-Statik + Kat + Heizung	93	60	88	54	87

Die Staubemissionen des KO1 lagen ohne Abgasmachbehandlung bei ca. 240 mg/Nm³ (13 Vol.-% O₂) und konnten durch die Nachbehandlung um mehr als 80 % auf unter 40 mg/Nm³ reduziert werden. Bei dem hochwertigen Kaminofen KO2 konnten mit der Versuchsanlage sogar Staubkonzentrationen unter 10 mg/Nm³ bei Abscheidegraden ebenfalls über 80 % erreicht werden (Ausgangswert ca. 50 mg/Nm³).

Die in mehreren Versuchsreihen gewonnenen Staubproben wurden hinsichtlich des EC/OC-Gehaltes und des PAK-Gehaltes analysiert. Die grafische Darstellung der Analysenergebnisse der EC/OC-Analysen befindet sich in Abbildung 106.

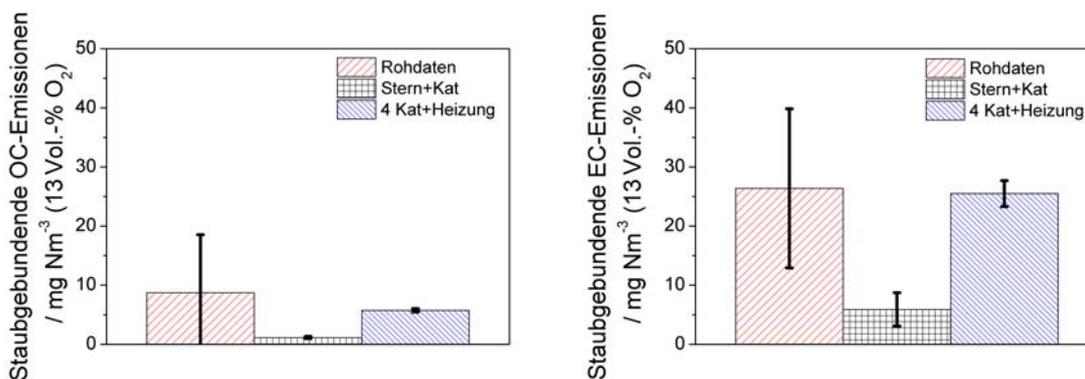


Abbildung 106: Staubgebundene EC/OC-Emissionen des hochwertigen Kaminofens nach der Versuchsanlage

Die staubgebundenen PAK-Emissionen (16 EPA-PAK) sind für die unterschiedlichen nachfolgend in der Tabelle 28 aufgeführten Versuchsvariationen in Abbildung 107 dargestellt.

Tabelle 28: Übersicht der untersuchten Versuchsvariationen

Rohdaten	Messung ohne Einbauten
Stern	Messung mit elektrostatischem Abscheider (sternförmige Sprühelektrode)
Bürste	Messung mit elektrostatischem Abscheider (bürstenförmige Sprühelektrode)
Stern + Kat	Messung mit elektrostatischem Abscheider (sternförmige Sprühelektrode) und Katalysator
Bürste + Kat	Messung mit elektrostatischem Abscheider (bürstenförmige Sprühelektrode) und Katalysator
4 Kat + Heizung	Messung mit 4 Katalysatoren und Katalysatorheizung
4 Kat Fichte	Messung mit 4 Katalysatoren und Normscheitholz aus Fichte
4 Kat Buche	Messung mit 4 Katalysatoren und Normscheitholz aus Buche

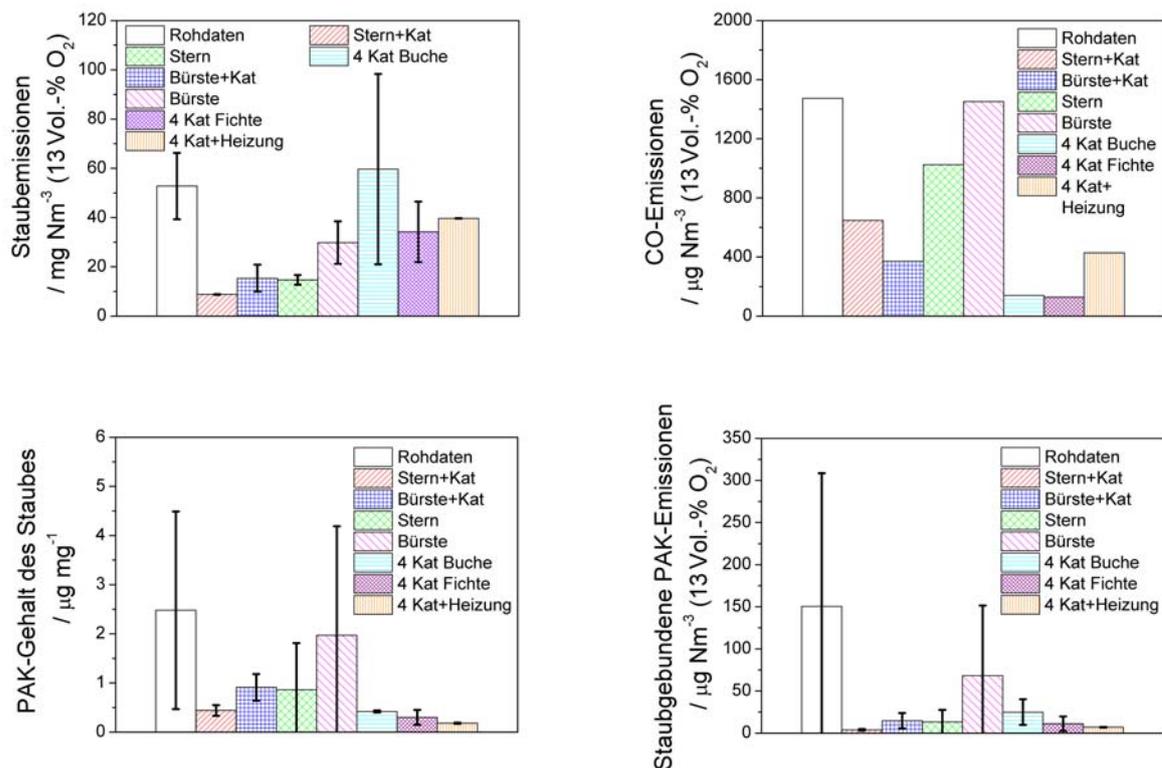


Abbildung 107: Staub- und CO-Konzentrationen sowie staubgebundene PAK-Emissionen (16 EPA-PAK) des hochwertigen Kaminofens mit nachgeschalteter Versuchsanlage zur kombinierten elektrostatischen und katalytischen Abgasreinigung

Die EC/OC-Analysen haben gezeigt, dass mit diesem Analysenverfahren kein Einfluss der elektrostatischen Staubabscheidung und der katalytischen Nachverbrennung auf die Staubzusammensetzung nachweisbar war. Dies lässt vermuten, dass staubgebundene Schadstoffe durch Einsatz des Katalysators nur in geringem Maße umgesetzt werden und dass sich die Charakteristik des Feinstaubes (orga-

nisch/anorganisch) durch die Behandlung kaum ändert. Deutlich wird aber anhand von Abbildung 8, dass vor allem mittels elektrostatischer Abscheidung eine signifikante Reduktion der Staubkonzentration und damit der EC/OC-Emissionen (angegeben als Konzentration bei 13 Vol.-% O₂) erzielt werden konnte.

Im Gegensatz zur EC/OC-Analyse lassen die mittels GC/MS-Analyse erhaltenen PAK-Gehalte auf eine Reduzierung der PAK-Konzentrationen (16 EPA-PAK) schließen. Interessanterweise wurde durch elektrostatische Staubabscheidung auch ohne katalytische Nachverbrennung eine PAK-Gehalt-Minderung festgestellt. Bei Einsatz des Katalysators wurden die geringsten staubgebundenen PAK-Emissionen festgestellt.

Hinsichtlich der PAK-Gehalte des Staubes wurden beim Einsatz von vier hintereinander angeordneten Katalysatoren die geringsten Mengen festgestellt. Die Auswertung der staubgebundenen PAK-Emissionen zeigte, dass beim Experiment mit Sternelektrodengeometrie (negative Korona, ca. 25 kV) sowie beim Einsatz von zwei Katalysatoren ebenfalls eine gute Reduzierung erzielt werden konnte.

Eine endgültige Aussage zur Reduzierung der Gehalte staubgebundener organischer Schadstoffe aus Stückholzkaminöfen durch Einsatz von Katalysatoren ist auf Basis der vorgestellten Messungen allerdings nicht möglich. Aufgrund der großen Schwankungsbreite der handbeschickten Feuerungen mit Chargenabbrand ist eine größere Anzahl an Messungen unter möglichst reproduzierbaren Bedingungen notwendig. Die bisherigen Messergebnisse legen aber den Schluss nahe, dass am Staub adsorbierte organische Verbindungen und insbesondere PAK einer katalytischen Oxidation nur bedingt zugänglich sind. Die höchsten Abbaugrade wären zu erwarten, wenn die entstandenen Stäube selbst eine gewisse katalytische Aktivität aufwiesen.

Es ist sinnvoll, zukünftig die Probenahmefilter durch längere Absaugzeiten stärker zu beladen, um die auf den Filtern abgeschiedenen Probenmengen zu erhöhen. Problematisch ist zudem, dass die für Spurenanalysen durchzuführenden Staubprobenahmen ein aufwändiges Verfahren unter Abkühlung und/oder Verdünnung des Abgases erfordern. Dafür soll mittelfristig die Versuchsanlage nach dem Reaktor mit einem Vollstromverdünnungs- oder Teilstromverdünnungssystem ausgerüstet werden. Zudem ist vorgesehen, unter Einsatz einer Probenahmeapparatur nach U.S. EPA Method 0010 (MM-5) Sampling Train eine Totalanalyse des Abgases hinsichtlich Gesamt-PAK-Gehalt durchzuführen, um weitere Aussagen zum Einfluss der Abgasnachbehandlung durch kombinierte elektrostatische und katalytische Verfahren zu erhalten.

2.5 Arbeitspaket 5: Integration und Adaption der Systemkomponenten

Integration und Adaption Katalysator und Elektrostatik

Die im Rahmen des Projektes errichtete Versuchsanlage ist in ihrer Bauform vergleichbar mit einem Rohrelektrofilter. Zusätzlich zur elektrostatischen Staubabscheidung können Katalysatoren integriert werden. Um auftretende elektrostatische Felder abzuschirmen und zum Schutz vor hohen Berührungsspannungen wurde ein faradayscher Schutzkäfig um die Versuchsanlage errichtet (siehe Abbildung 108).



Abbildung 108: Technikumsversuchsanlage mit faradayschem Schutzkäfig

Im Rahmen des Projektes wurden zwei unterschiedliche Elektrodenformen in der Versuchsanlage eingesetzt. Die Elektrode Nummer 1 bestand aus drei parallel angeordneten Edelstahldrähten mit einem Drahtdurchmesser von jeweils 0,17 mm und einer Gesamtlänge von 450 mm. Diese Drähte wurden mit einem Elektrodenabstand von 80 mm in der Mitte der zylindrischen Abscheideelektrode sternförmig angeordnet. Die Elektrode Nummer 2 bestand aus einer Zylinderbürste mit einem Besatzdrahtdurchmesser von 0,15 mm, einem Drehdrahtdurchmesser von 3 mm, einem Bürstendurchmesser von 15 mm und einer wirksamen Länge von 800 mm.

Als Hochspannungsversorgung wurde ein Gerät vom Typ PNC 40000-5 der Firma Heinzinger electronic GmbH verwendet.

Um den Einfluss einer Regelung der Katalysatortemperatur zu ermitteln wurde auf der Anströmseite des Katalysators eine Spiralheizung in die Anlage integriert. Diese wurde mit einem Trennstelltransformator betrieben und hatte eine maximale Anschlussleistung von 1,2 kW.

Für die Untersuchungen wurden Katalysatoren der Firma Heraeus eingesetzt. Dabei handelte es sich um scheibenförmige Drahtgestricke mit einer Masse von jeweils 435 g, einem Durchmesser von 230 mm und einer Dicke von 25 mm. Bei dem Trägermaterial handelte es sich um Edelstahl, welcher mit einem Washcoat beschichtet wurde. Der Washcoat wurde von der Fa. Heraeus mit Edelmetallen dotiert. Im

Rahmen der durchgeführten Versuche wurde jeweils eine Packung aus zwei Drahtgestrickkatalysatoren eingesetzt. Um die Drahtgestrickkatalysatoren vor einer möglichen Verblockung zu schützen, wurden diese unterhalb der elektrostatischen Staubabscheidung angeordnet.

Integration und Adaption der ohmschen Erwärmung in das Abluftreinigungssystem

Um eine emissionsarme und kontinuierliche Abluftreinigung zu gewährleisten, ist es notwendig, vor allem in der An- und Abbrandphase eine effiziente und robuste Katalysestufe einzusetzen. Da zu diesen Zeitpunkten die Temperatur des Abgases in der Regel nicht ausreicht, um den Katalysator bis zur Anspringtemperatur zu erwärmen, muss der Katalysator extern erwärmt werden, was bevorzugt dielektrisch oder ohmsch geschehen soll. In den oben dargestellten Voruntersuchungen wurde eine Reihe von möglichen Materialien auf ihre ohmsche sowie dielektrische Erwärmbarkeit hin untersucht. Aufgrund der erzielten Ergebnisse können davon lediglich zwei Materialien effektiv eingesetzt werden, wobei beide Vor- und Nachteile aufweisen. Der SiC-Schaumkörper lässt sich dielektrisch erwärmen. Nachteilig sind hier aber einerseits der erhöhte Aufwand der dielektrischen verglichen mit der ohmschen Erwärmung und andererseits die Tatsache, dass auf dem SiC-Träger noch eine katalytische Komponente aufgebracht werden muss. Das Heizdrahtgewebe von Heraeus besitzt diese beiden Nachteile nicht. Hier besteht die Herausforderung in einer homogenen Erwärmung. Da dieses Problem als das leichter zu lösende eingeschätzt wurde, wurden unterschiedliche Möglichkeiten getestet, die Katalysatorscheibe homogen zu erwärmen.

Ohmsche Erwärmung der Katalysatorscheibe mit Heizdraht. Da eine direkte homogene ohmsche Erwärmung der Katalysatorscheibe nicht möglich war, wurde zunächst ein Heizdraht zusammen mit dem Drahtband spiralförmig, wie in Abbildung 109 links dargestellt, zu einer Katalysatorscheibe gewickelt. In den damit durchgeführten Erwärmungsexperimenten wurden verschiedene Stellen für die Kontaktierung der Stromleiter an die Katalysatorscheibe getestet. Zuerst wurde der Heizdraht an den beiden Enden, die am Rand der Katalysatorscheibe liegen, kontaktiert. Damit konnte aber nur eine kleine Stelle des Katalysators erwärmt werden (Abbildung 109, Mitte). Wird der Heizdraht einmal außen und einmal in der Mitte kontaktiert, so ist schon eine homogenere Erwärmung zu erkennen, wenngleich auch hier aufgrund des Kontaktwiderstands eine selektiv erwärmte Stelle zu beobachten ist (Abbildung 109, rechts).

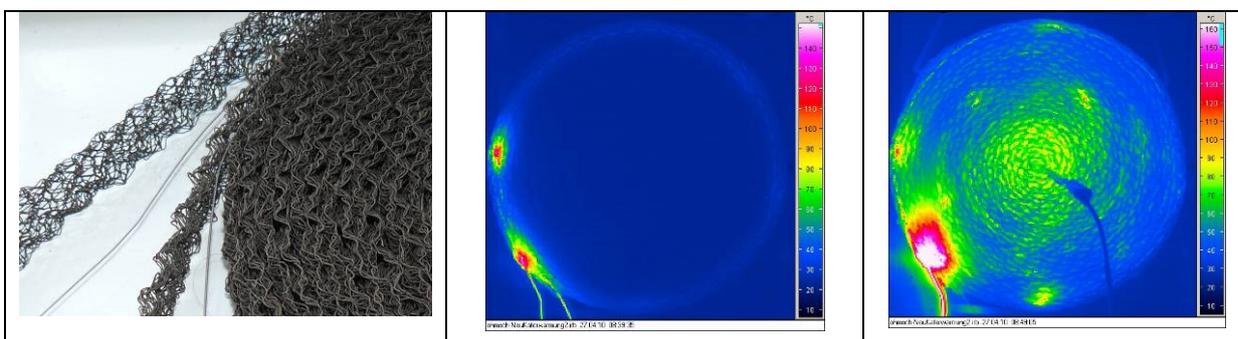


Abbildung 109: Links: Foto während der Herstellung der gewickelten Katalysatorscheibe, bestehend aus Heizdraht und Drahtband. Mitte: IR-Bild während der Erwärmung, wobei die Spannung an beiden sich am Rand der Scheibe befindlichen Drahtenden angelegt wurde. Rechts: IR-Bild während der Erwärmung, wobei die Spannung zwischen einem Drahtende und der Scheibenmitte (= Drahtmitte) angelegt wurde.

Um die selektive Erwärmung am Rand der Probe zu minimieren, wurden im dritten Schritt sowohl beide Enden des Drahtgewebes als auch das zweite Ende des Heizdrahtes mit dem bereits kontaktierten ersten

Ende elektrisch leitend verbunden. Das resultierende Erwärmungsverhalten ist in Abbildung 110 dargestellt. Durch die bessere Kontaktierung konnten die selektive Erwärmung am Scheibenrand nahezu vermieden und damit die bislang homogenste Erwärmung realisiert werden. Bei einer maximalen Temperatur von etwa 170 °C weisen jedoch lediglich etwa 40 % der Fläche der Katalysatorscheibe Temperaturen über 100 °C auf. Damit ist das Erwärmungsverhalten immer noch nicht hinreichend für den praktischen Einsatz.

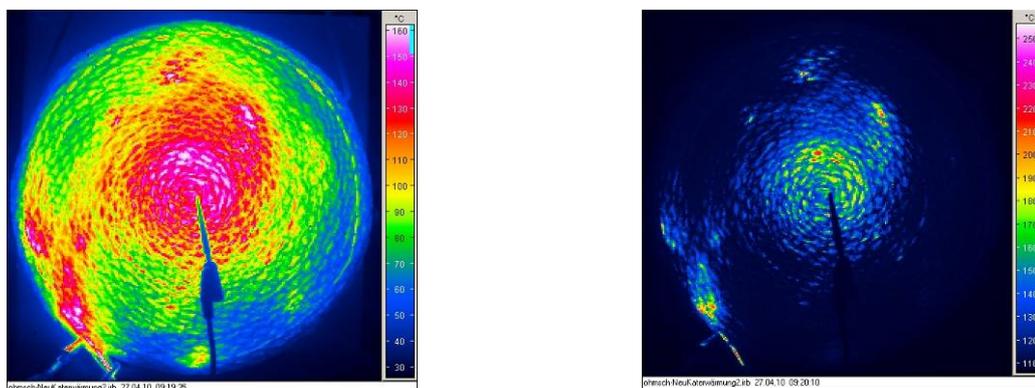


Abbildung 110: Infrarot-Bilder während der ohmschen Erwärmung, nachdem der am Rand der Scheibe angelegte Pol durch die zusätzliche Kontaktierung des zweiten Heizdrahtendes sowie der beiden Enden des Drahtgewebebandes verbessert wurde.

Ohmsche Erwärmung der Katalysatorscheibe mit Heizdraht und Isolierband. Da alle bisherigen Versuche, die Katalysatorscheibe homogen zu erwärmen, nur unzureichende Erfolge zeigten, wurde im nächsten Schritt neben dem Heizdraht noch ein isolierendes Band zwischen die einzelnen Drahtgewebebänder gewickelt. Es handelt sich dabei um ein aus Silikatfasern gewobenes Band mit der Markenbezeichnung „isoTHERM ST - Band“ der Firma Frenzelit (Bad Berneck). Laut Herstellerangaben beträgt die Temperaturfestigkeit des Bandes 1050 °C. Das Isolierband wurde zwischen die Drahtbänder zusammen mit dem Heizdraht so eingewickelt, dass die beiden Enden außen waren. Ein Foto der so präparierten Scheibe ist in Abbildung 111 dargestellt.



Abbildung 111: Foto der Katalysatorscheibe, nachdem das Isolierband mit eingewickelt wurde.

Legt man nun eine Spannung von 20 V an die beiden Enden des Heizdrahtes an, konnte bereits eine relativ gleichmäßige Erwärmung realisiert werden. Die Isolationsschichten blieben erwartungsgemäß kälter als das Drahtgewebband. Bei den beiden Kontaktstellen war jedoch noch eine vergleichsweise hohe Temperatur festzustellen.

Daher wurde im nächsten Versuch, eine Kontaktstelle wieder direkt in der Mitte positioniert, wobei der andere Pol an beiden Enden des Heizdrahtes anlag. Abbildung 112 zeigt das Erwärmungsverhalten zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten. Zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurde eine Spannung von 50 V angelegt und zum Zeitpunkt $t = 20$ min wurde diese auf 60 V erhöht. Mit Hilfe dieser Variante wurde eine sehr homogene Erwärmung der gesamten Scheibe bis hin zu einer mittleren Temperatur des Drahtgewebes von etwa 280 °C bei einer eingegebenen Leistung von 438 W erreicht.

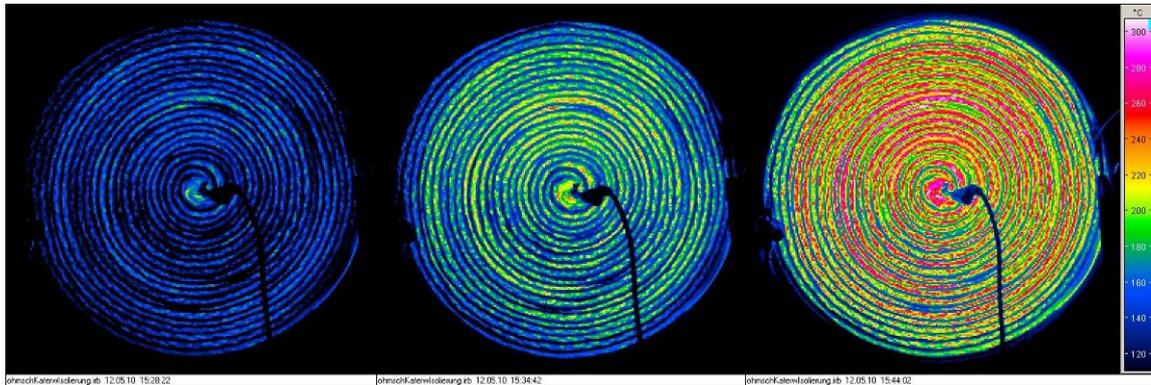


Abbildung 112: Infrarotbilder nach dem Anlegen einer Spannung von 50 V zum Zeitpunkt $t = 0$ min. Zum Zeitpunkt $t = 20$ min wurde die Spannung auf 60 V erhöht. (Bilder: links – $t = 7$ min, Mitte – $t = 13$ min, rechts – $t = 22$ min)

Wird das in Abbildung 112 rechts dargestellte IR-Bild als Histogramm aufgetragen, so wird man Abbildung 113 erhalten. In diesem Bild lässt sich erkennen, dass etwa 70 % der Scheibenfläche im Temperaturbereich zwischen 160 °C und 260 °C liegen, wobei die vom Isolierband gefüllte Fläche vollständig darin einbezogen ist. Der Temperaturbereich der eigentlichen Katalysatorscheibe ist noch wesentlich schmaler.

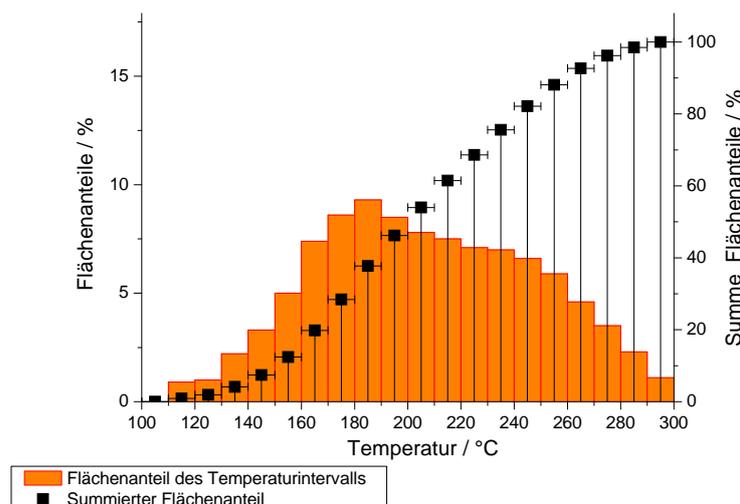


Abbildung 113: Histogramm des in Abbildung 112 rechts dargestellten IR-Bildes.

Um die mögliche Aufheizrate der Katalysatorscheibe beim kontinuierlichen Einsatz einer etwas höheren Leistung zu bestimmen, wurde die mit einem wärmebehandelten Isolierband versehene Scheibe im nächsten Experiment von Beginn an mit einer Leistung von 460 W (Spannung ca. 60 V) erwärmt. Nach

dem Erreichen einer maximalen Temperatur von etwa 350 °C wurde die Leistung kurzzeitig sogar auf 830 W (83 V) erhöht. Das dabei gemessene zeitliche Verhalten der maximalen, der mittleren sowie der minimalen Temperatur der Katalysatorscheibe ist in Abbildung 114 dargestellt.

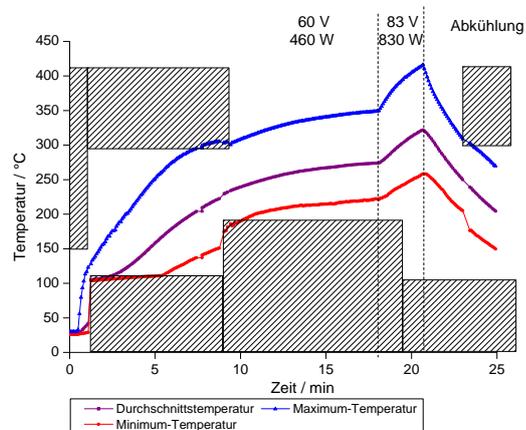


Abbildung 114: Erwärmungsverhalten der Katalysatorscheibe, bei der die einzelnen Wicklungen zueinander isoliert und mit einem Heizdraht versehen wurden. Die schraffierten Flächen markieren Bereiche, in denen die Temperaturmessung nicht kalibriert ist.

Ohmsche Erwärmung der Katalysatorscheibe mit Isolierband und ohne Heizdraht. Um eine Minimierung des Aufwandes bei der Katalysatorpräparation zu erreichen, wurde abschließend der Versuch unternommen, auch ohne den Heizdraht eine homogene Erwärmung zu realisieren. Dazu wurden das Drahtgewebeband und das Isolierband in analoger Weise wie oben dargestellt zu einer Katalysatorscheibe gewickelt. Die Scheibe wurde in der Mitte sowie an den beiden Enden, die elektrisch leitend miteinander verbunden waren, kontaktiert. Für die Erwärmung wurde dann eine Spannung von 200 V angelegt. Das zeitliche Verhalten der maximalen, der mittleren sowie der minimalen Temperatur der Katalysatorscheibe ist in Abbildung 115 dargestellt.

Ohne Heizdraht konnte zwar eine homogene Erwärmung realisiert werden, jedoch war aufgrund des hohen Widerstands die in die Katalysatorscheibe eingebrachte Leistung gering, wodurch nur ungenügend hohe Temperaturen erreicht werden konnten. Die maximale Temperatur lag etwa bei 65 °C.

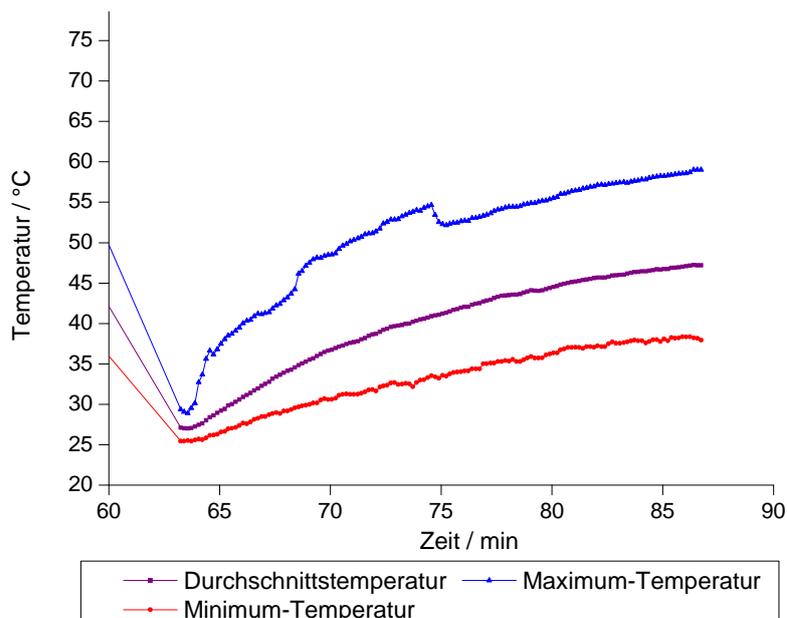


Abbildung 115: Erwärmungsverhalten der Katalysatorscheibe, bei der zwar die einzelnen Windungen zueinander isoliert waren, die Scheibe jedoch nicht mit einem Heizdraht ausgestattet war.

Systemintegration. Mit Hilfe der Isolierung inklusive des Heizdrahtes konnte sowohl eine homogene als auch eine für die Anwendung ausreichende Erwärmung der Katalysatorscheibe erzielt werden.

Der in der Praxis eingesetzte Katalysator muss jedoch neben der homogenen Erwärmbarkeit noch einige andere praktisch relevante Kriterien wie Anpassung des Durchmessers an den Rohrquerschnitt oder sichere Kontaktierung erfüllen. Letzteres wurde durch den im Folgenden erklärten Aufbau erreicht. Zuerst wurden sowohl die Mitte (Bandlänge ca. 7 cm) als auch beide Enden des Metallgewebes (Bandlänge jeweils ca. 4 cm) für etwa 30 min in konzentrierte Salzsäure gelegt. Durch diesen Schritt wurde die Aluminiumoxidschicht zumindest teilweise entfernt und damit eine bessere Kontaktierungsmöglichkeit geschaffen. Die beiden Enden des Drahtbands wurden zusammen mit den beiden Enden des Heizdrahtes zusammengedrückt und mit einem Kupferkabel (Litze) verwoben, indem die einzelnen Adern des Kabels mehrfach durch das Gewebe geführt wurden. Schließlich wurde ein kurzes Stück Kupferrohr (Innendurchmesser 2,5 cm, Wandstärke 1 mm, Länge 1 cm) über die verwobene Stelle geschoben und anschließend zusammengedrückt, so dass die Gewebefand- und Heizdrahtenden sowie das Kupferkabel miteinander verpresst waren. Anschließend wurde das Kupferkabel vollständig abisoliert, ineinander leicht verdrillt und am Ende verzinkt. Schlussendlich wurden Keramik-Isolierperlen auf das Kabel aufgefädelt, um eine temperaturstabile Isolierung zu erhalten. Das Kupferkabel dient zur Kontaktierung.

Die gleiche Prozedur wurde auch in der Mitte der Katalysatorscheibe durchgeführt, nur das hier nicht die Enden, sondern die jeweiligen Mitten von Heizdraht und Metallgewebe mit dem Kupferkabel verwoben und anschließend verpresst wurden.

Da die Katalysatorscheibe gewickelt wurde, konnte der gewünschte Durchmesser durch Wicklung einer bestimmten Bandlänge realisiert werden. Auf diese Weise wurde der Durchmesser auf 23,5 cm festgelegt. Der Widerstand betrug nun 4,8 Ω , so dass die gewünschte Leistung von 500 W bei einer Spannung von etwa 50 V und einer Stromstärke von etwa 10 A realisiert werden konnte.

Vor dem Einbau der Katalysatorscheibe in den Versuchsaufbau wurde noch einmal das Erwärmungsverhalten des Katalysators getestet, indem an beiden Kupferkabelenden eine Spannung von 51 V angelegt wurde. Das Erwärmungsverhalten (zeitlicher Verlauf von mittlerer und maximaler Temperatur des Metallgewebes) ist in Abbildung 116 links dargestellt. Da die Temperaturmessung mit Hilfe der IR-Kamera durchgeführt wurde, springt die dargestellte Temperatur bei der notwendigen Bereichsumschaltung etwas.

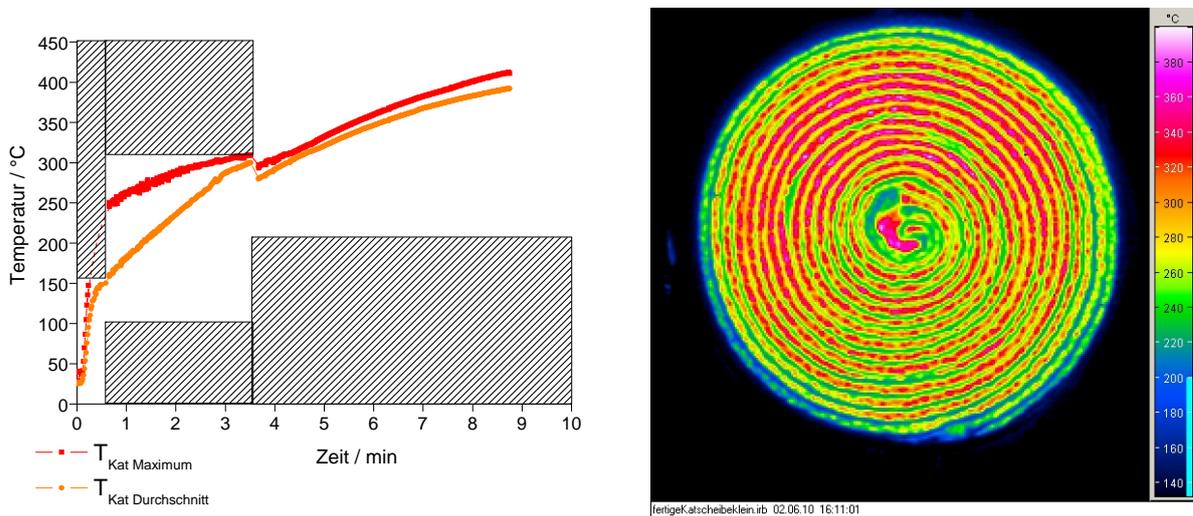


Abbildung 116: Links: Erwärmungsverhalten (maximale und mittlere Temperatur des Metallgewebes) der Katalysatorscheibe. Rechts: IR-Bild der Katalysatorscheibe gegen Ende der Erwärmung. Das Metallgewebe hat eine durchschnittliche Temperatur von etwa 370 °C. Die schraffierten Flächen markieren Bereiche, in denen die Temperaturmessung nicht kalibriert war.

Im rechten Teil der Abbildung 116 ist das IR-Bild der Katalysatorscheibe ca. 8 min nach Anlegen der Spannung zu sehen. Man erkennt die homogene Erwärmung des gesamten Metallgewebes. Die auf diese Weise modifizierte Katalysatorscheibe wurde schließlich dem DBFZ für weitere Untersuchungen übergeben, bei denen auch das Erwärmungsverhalten unter realer Durchströmung, die Ruß- und Staubabscheidung sowie der Druckverlust in Abhängigkeit von der Staub/Russablagerung untersucht werden sollten.

Nutzung der Temperatur-Widerstands-Charakteristik des Heizdraht zur Temperaturregelung. Für die ohmsche Erwärmung des Heraeus-Katalysators wurde wie zuvor beschrieben ein Heizdraht in die Katalysatorscheibe integriert. Eine Möglichkeit, die Anordnung an die Erfordernisse der Praxis anzupassen, ist die Regelung der Erwärmung über den temperaturabhängigen Widerstand des Heizdrahtes. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde die Widerstands-Temperatur-Charakteristik zum einen bei konventioneller Erwärmung (in einem Muffelofen) und zum anderen bei ohmscher Erwärmung des Heizdrahtes untersucht. Im ersten Fall kommt es zu einer Temperaturerhöhung des Drahtes durch die Wärmeübertragung von außen und im zweiten Fall entsteht eine Eigenerwärmung des Drahtes durch die ohmschen Leitungsverluste. Prinzipiell besteht die gleiche Regelungsmöglichkeit bei der Verwendung eines handelsüblichen Heizelementes, da die Erwärmung dabei ebenfalls mit einem stromdurchflossenen gewickelten Heizdraht realisiert wird.

In den Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Heizdrähte verwendet. Heizdraht 1 bestand aus NiCr8020. Es wurde ein spezifischer Widerstand von $2,8 \Omega \text{ m}^{-1}$ zu Beginn der Untersuchungen gemessen

(bisher unbenutzter Heizdraht). Bei Heizdraht 2 lagen keine Angaben zum Material des Heizdrahtes vor. Der spezifische Widerstand war jedoch höher und lag bei $4,8 \Omega \text{ m}^{-1}$ zu Beginn der Untersuchungen. Somit ist auch von einer anderen Zusammensetzung auszugehen. Neben den Heizdrähten wurde Kupferkabel mit einem Durchmesser von 1,5 mm zum einen als Verbindungsleitung und zum anderen für die Durchführung eines Referenzexperimentes eingesetzt.

Konventionelle Erwärmung des Heizdrahtes im Muffelofen. Zuerst wurden die Drähte für eine Erwärmung im Muffelofen präpariert. Jeweils zwei Meter eines Heizdrahtes wurden spiralförmig gewickelt und über einer Keramikschale so aufgespannt, dass die einzelnen Windungen sich nicht berührten. Die Drahtenden wurden dann über eine Lüsterklemme mit Kupferdrähten verbunden. Diese mussten an der Ofentür aus dem Ofenraum herausgeführt werden, so dass der Ofen in den Versuchen nicht vollständig dicht geschlossen werden konnte. Durch den dadurch auftretenden Wärmeverlust war die Temperatur der Ofenluft und damit des Drahtes stets geringer als die am Ofen angezeigte, weswegen sie mit einem eingeführten Thermoelement direkt gemessen wurde. Die Erwärmung im Muffelofen erfolgte über ein Temperaturprogramm stufenweise bis auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Aufheizrate von 5 K min^{-1} (Heizdraht 1) bzw. 8 K min^{-1} (Heizdraht 2). Die eingestellten Temperaturstufen wurden mindestens für 10 min gehalten, bevor sowohl der Widerstandswert als auch die mit dem Thermoelement gemessene Temperatur mehrmals abgelesen wurde.

Es wurde die Widerstandsänderung sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen beobachtet. Im Gegensatz zum ersten Experiment, bei dem der Widerstand direkt mit einem Ohmmeter gemessen wurde, kam bei den nachfolgenden Versuchen eine spannungsrichtige Messschaltung zum Einsatz. Zur Präzisierung der Messung wurde der Widerstand aus den Strom- und Spannungswerten ermittelt. Die im Messkreis angelegte Stromstärke wurde mit einem Trennstelltransformator LTS 606 auf ca. 1 A (rund 6 V) begrenzt. In Abbildung 117 ist das Schaltbild zur Messung dargestellt. Der Draht zeigt bei der Stromstärke von ca. 1 A noch keine relevante Eigenerwärmung, demnach sollte daraus auch keine temperaturbedingte Beeinflussung der Messwerte entstehen.

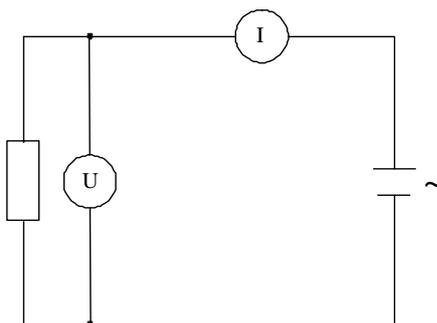


Abbildung 117: Schaltbild der Messanordnung zur Bestimmung des Widerstands bei den Untersuchungen.

Temperaturabhängige Materialänderung – Alterung. Beim Heizdraht 1 betrug der Widerstand der Anordnung vor der Erwärmung bei Raumtemperatur ($22 \text{ }^\circ\text{C}$) $5,70 \Omega$. Im Verlaufe der ersten Erwärmung auf $484 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöhte er sich annähernd linear auf $6,10 \Omega$. Beim Abkühlen im Ofen zeigte sich jedoch nicht der erwartete lineare Rückgang. Der Widerstand nach Abkühlung des Drahtes war zudem mit $(5,78 \pm 0,03) \Omega$ größer als der Ausgangswert. Beim Heizdraht 2, dessen Widerstand bei Raumtemperatur vor der Erwärmung $10,40 \Omega$ betrug, konnte qualitativ der gleiche Widerstandsverlauf gemessen werden. Da sich nicht wie erhofft eine reversible Widerstandsänderung zeigte, wurde der Versuch mit demselben

Stück Heizdraht 1 noch zweimal wiederholt, um die gemessenen Werte zu überprüfen. In beiden Versuchen zeigte sich analog zur ersten Erwärmung des Drahtes kein reversibles Verhalten der Widerstandsänderung, wodurch auch der Widerstand bei Zimmertemperatur mit jeder Wiederholung des Experiments zunahm (siehe Abbildung 118). Zudem war, wie die Gegenüberstellung der Aufheizkurven in Abbildung 118 zeigt, auch die Änderung des Widerstands qualitativ und quantitativ nicht vergleichbar. Das beobachtete Verhalten weist darauf hin, dass es im Draht bei erhöhten Temperaturen zu einer irreversiblen Veränderung des Materials kommt.

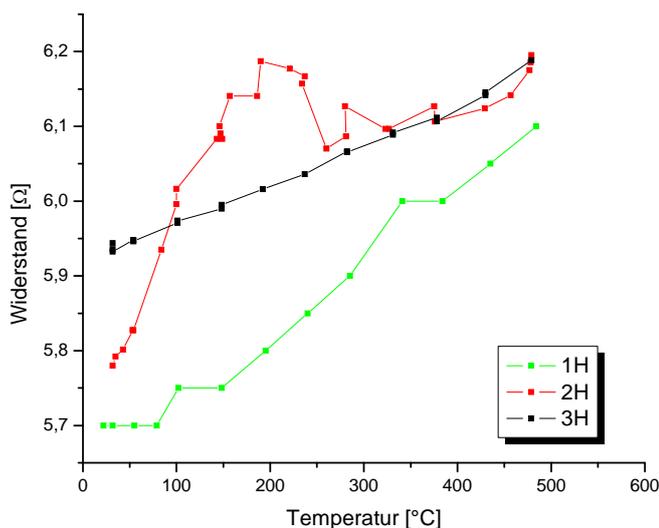


Abbildung 118: Widerstandsänderung beim Aufheizen der Versuchsanordnung mit zwei Metern des Heizdrahtes 1 in drei aufeinanderfolgenden Versuchen. (1H, 2H, 3H entspricht Widerstandsänderung beim Heizen im 1., 2. und im 3. Versuch).

In der Literatur wird die Veränderung des Widerstands von Nickel-Chrom-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben. In [32] sind Widerstandsmessungen an NiCr-Platten beschrieben, bei denen ein unterschiedlicher Chromgehalt vorlag und verschiedene Temperaturvorbehandlungen (Lösungsglühen, Alterung) durchgeführt wurden. Der Widerstand stieg bei der Behandlung bei höheren Temperaturen über einen längeren Zeitraum an. In Abbildung 119 ist dieser Sachverhalt dargestellt. Die Ursache dafür ist eine Strukturänderung im Material, beispielsweise die Bildung von Clustern bzw. CrNi₃- oder Ni₂Cr-Strukturen bei höheren Temperaturen [32].

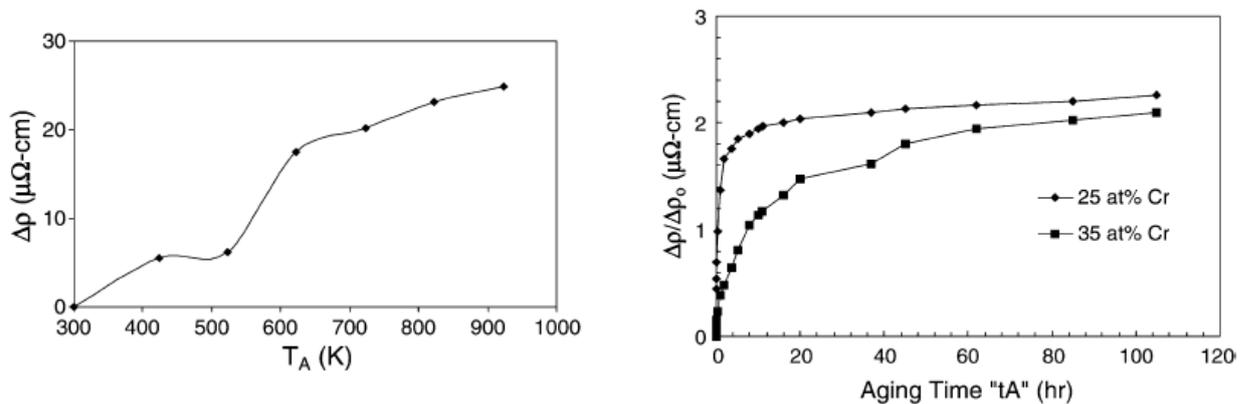


Abbildung 119: Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Alterung einer NiCr25-Legierung (links) und Widerstandsänderung bei der Alterung bei 400 °C in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (rechts) [32].

Die beschriebenen Strukturänderungen liefern eine Erklärung für die gemessene Widerstandsdrift. Ein Einsatz als Regelungselement ist demnach erst denkbar, wenn sich die Legierung bei Temperaturänderungen im Einsatzbereich nicht mehr irreversibel umstrukturiert, also lediglich eine reversible Widerstandsänderung mit der Temperatur auftritt. Um diesen Zustand zu erreichen, wurde der Draht für ca. 21 Stunden bei 600 °C im Muffelofen behandelt und anschließend erneut die Widerstandsänderung beim Aufheizen und Abkühlen des Drahtes gemessen. Insgesamt hat sich der Widerstand des Heizdrahtes während der ersten drei Versuche und dem mehrstündigen Ausheizen bei 600 °C um rund $0,25 \Omega \text{ m}^{-1}$ erhöht.

Widerstands-Temperatur-Kennlinie. Im Unterschied zu den bisher beschriebenen Versuchen wurde bei der Beobachtung der Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur nach dem mehrstündigen Ausheizen (künstliche Alterung) lediglich der Heizdraht verwendet. Er wurde direkt aus dem Muffelofen herausgeführt, ohne Lüsterklemme und Kupferkabel zu verwenden. Etwa 12 cm ragten aus dem Ofen heraus, so dass sich nicht mehr genau zwei Meter Heizdraht, sondern nur noch etwa 1,88 m im Ofen befanden. Demnach hatte nicht mehr der gesamte Draht die im Ofen eingestellte Temperatur. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um Schwankungen bzw. Fehler durch die Kontaktierung (Übergangswiderstand) zu minimieren.

Im vierten Versuch (der erste nach dem Ausheizen) verringerte sich der Unterschied zwischen den Widerstandsänderungen beim Aufheizen und Abkühlen deutlich. Aufgrund des noch vorhandenen geringen Unterschiedes wurde die Prozedur noch ein fünftes Mal durchgeführt. Hierbei befand sich die Widerstandsänderung beim Abkühlen nun erstmalig im Bereich der Werte beim Aufheizen. Die Widerstandswerte beim Abkühlen lagen mitunter sogar unter denen der Aufheizkurve. In Abbildung 120 sind die $R(T)$ -Kennlinien für das Aufheizen und Abkühlen im vierten und fünften Versuch dargestellt.

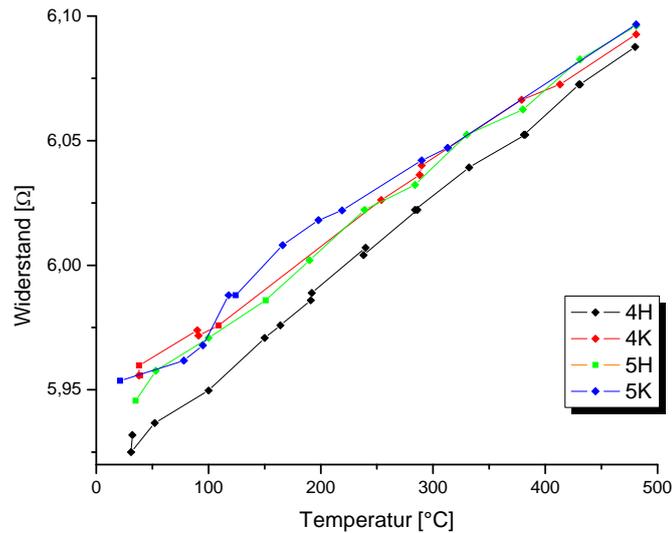


Abbildung 120: Widerstandsänderung beim vierten und fünften Heizen (4H/5H) und Abkühlen (4K/5K) von 1,88 m Heizdraht 1.

Die teilweise noch vorhandenen Unterschiede könnten darauf zurückzuführen sein, dass die mit dem Thermoelement gemessene Temperatur nicht ganz der Temperatur des Drahtes entsprach. Keramische Materialien können als Wärmespeicher fungieren, d.h. sie nehmen die Wärme schnell auf und geben sie dann über einen längeren Zeitraum wieder ab. Dies wurde auch bei der ohmschen Erwärmung an den Stellen des Heizdrahtes mit der Thermokamera beobachtet, die auf der Keramikschaale lagen. Beim Abkühlen wird demnach die Wärme von der Keramikschaale sowie den Wänden des Ofens gespeichert, so dass sich die Luft schneller abkühlt als die keramischen Oberflächen. Es kann demnach sein, dass der an den Wänden und der Schale angelehnte Draht teilweise noch eine höhere Temperatur als die vom Thermoelement in der Luft gemessene besaß. Trotz dieser Abweichungen ist anhand der letzten beiden Abkühlkurven (4K und 5K) und der letzten Aufheizkurve (5H) eine reproduzierbare lineare Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur feststellbar. In Abbildung 121 ist der lineare Fit zu den Messwerten im Diagramm dargestellt.

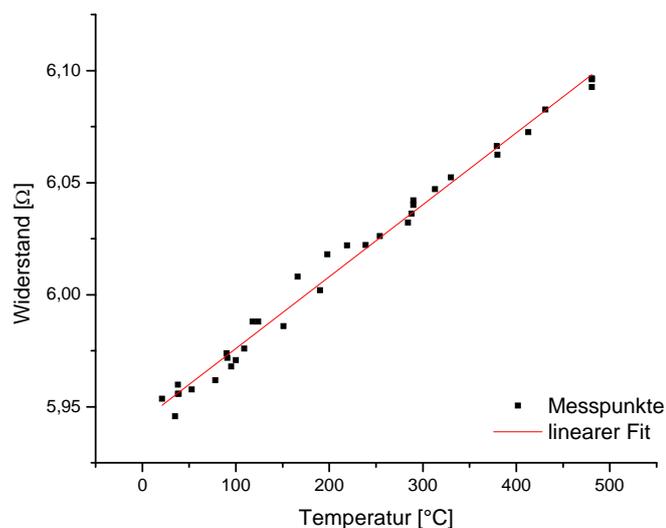


Abbildung 121: Linearer Fit der Widerstandsänderung der fünften Aufheizung (5H) sowie der vierten und fünften Abkühlung (4K/5K) von Heizdraht 1.

Im Realfall dürfte sich eine noch bessere Regelungsmöglichkeit ergeben, da ein längerer Draht als der hier untersuchte eingesetzt werden wird. Demnach sind die Werte für den Widerstand und damit auch die Widerstandsänderung größer.

Referenzexperiment mit Kupferdraht. Um die eigene Vorgehensweise in den Untersuchungen zur Bestimmung des Temperatur-Widerstands-Verhaltens der Heizdrähte hinsichtlich ihrer Aussagekraft (Richtigkeit) zu überprüfen, wurde ein Referenzexperiment mit einem Kupferkabel durchgeführt. Die Literaturwerte für die Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Kupfer wurden dem „Handbook of Chemistry and Physics“ [33] entnommen. Das Kupferkabel wurde analog zu den Heizdrahtversuchen spiralförmig gewickelt und anschließend im Muffelofen erwärmt. Die Messung des Widerstands erfolgte durch die Aufnahme von Strom und Spannung mit der bereits in Abbildung 117 dargestellten Anordnung. Um keinen Kurzschluss bei zu niedrigem Gesamtwiderstand auszulösen, wurde zusätzlich zum Kupferdraht ein in Reihe geschalteter Metalldrahtwiderstand von $1,4 \Omega$ außerhalb des Muffelofens dem Messkreis hinzugefügt (Änderung im Vergleich zu Abbildung 117). In Abbildung 122 sind in einem Diagramm die aus der Literatur entnommenen und die gemessenen spezifischen Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die Literaturwerte als auch die gemessenen Daten nahezu den gleichen Anstieg von etwa $4 \cdot 10^{-5}$ und damit eine gleich große Widerstandsänderung in einem bestimmten Temperaturintervall zeigen. Jedoch liegen die Messwerte in etwa $6 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ m}^{-1}$ höher als die Literaturwerte. Ursache für die Differenz könnte zum Beispiel der Kontaktwiderstand bei der Verbindung des Kupferdrahtes mit den Krokodilklemmen sein. Werden die Werte um diese konstante Differenz korrigiert, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Literatur- und Messwerten. Die Messwerte weichen durchschnittlich um 3,05 % von den Literaturwerten ab.

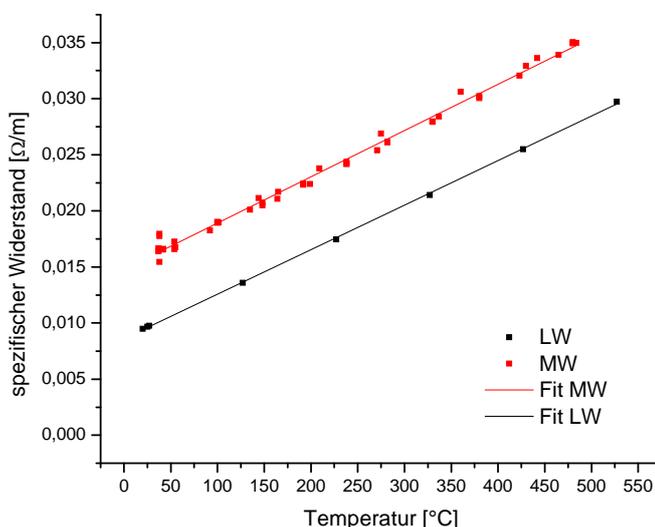


Abbildung 122: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Kupfer. (Rot: mit Kupferkabel aufgenommene Messwerte (MW) mit zugehörigem Fit; schwarz: Literaturwerte (LW) [33] mit zugehörigem Fit).

Ohmsche Erwärmung des Heizdrahtes. Parallel zu den Untersuchungen zur Widerstandsänderung des Drahtes bei konventioneller Erwärmung wurden die Heizdrähte auch ohmsch erwärmt und das Widerstandsverhalten dabei beobachtet. Die Versuchsanordnung war ähnlich wie bei der konventionellen Erwärmung, jedoch wurde die Anordnung an der Lüsterklemme mit einer Stativklemme eingespannt und auf die Keramikschale gelegt. Die Anordnung befand sich nicht im Muffelofen. Als Spannungsquelle

wurde ein Trennstelltransformator LTS 606 verwendet. Die Temperatur des Heizdrahtes wurde mit einer Thermokamera direkt beobachtet. Aus dem beobachteten Thermobild des Drahtes wurden zehn Messpunkte gewählt, aus denen zu jedem Zeitpunkt eine mittlere Temperatur bestimmt wurde. Zusätzlich wurde das Temperaturmaximum des Drahtes aufgenommen. In Abbildung 123 ist für beide Heizdrähte (1 und 2) jeweils ein Thermokamerabild zu sehen, wobei die ausgewählten Messpunkte gekennzeichnet sind.

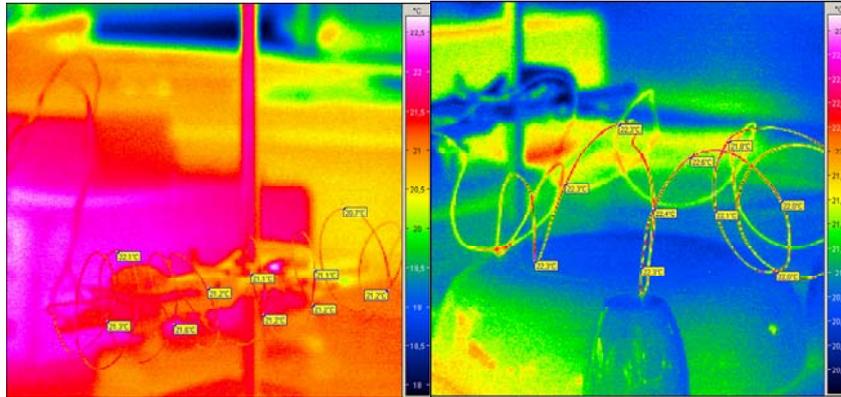


Abbildung 123: Thermokamerabilder der beiden Heizdrähte (links: 1, rechts: 2) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind zudem die für die Auswertung genutzten Temperaturmesspunkte.

Die Temperaturen wurden über die Spannung geregelt. In Abbildung 124 sind die jeweiligen Spannung-Temperaturkurven für die beiden Heizdrähte dargestellt.

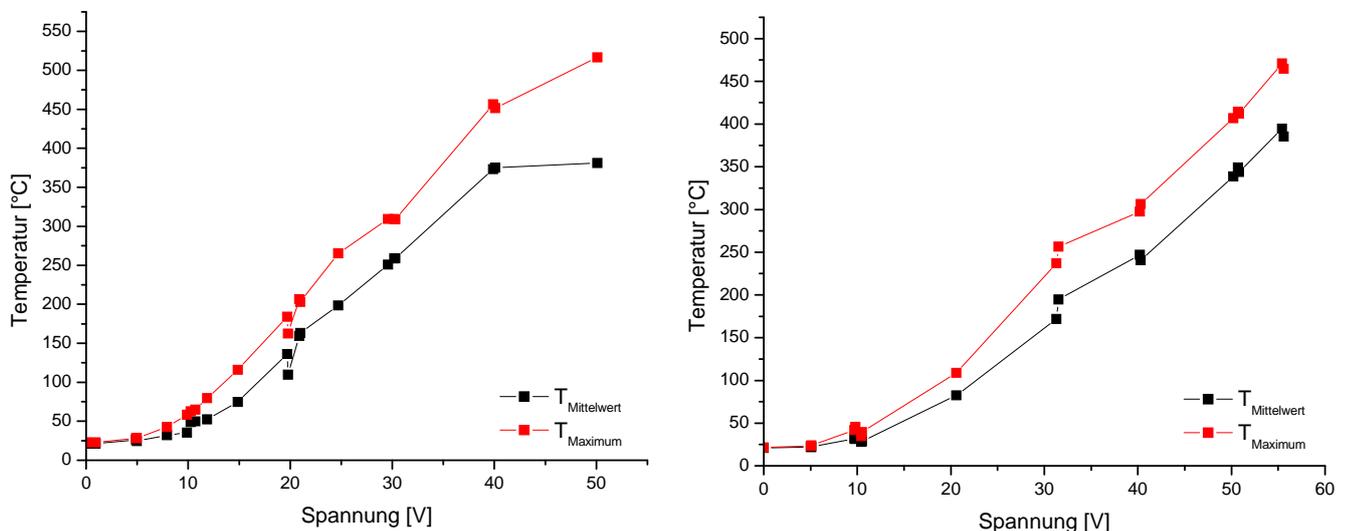


Abbildung 124: Temperatur in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei der ohmschen Erwärmung von Heizdraht 1 (links) und Heizdraht 2 (rechts).

Im Unterschied zur bei der konventionellen Erwärmung beschriebenen Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur änderte sich, wie in Abbildung 125 dargestellt, der Widerstand bei der ohmschen Erwärmung des Drahtes nicht in gleicher Art und Weise. Es traten vielmehr Schwankungen auf, welche jedoch keine gerichtete Tendenz in Abhängigkeit von der Temperatur zeigten.

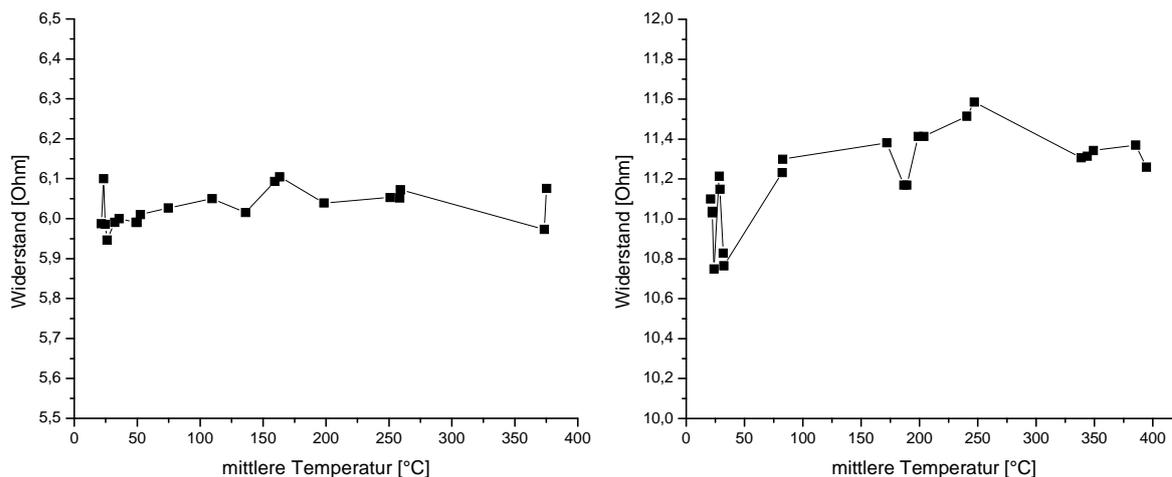


Abbildung 125: Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bei der ohmschen Erwärmung der Versuchsanordnung mit jeweils zwei Meter Heizdraht 1 (links) und Heizdraht 2 (rechts).

Die Untersuchungen zur ohmschen Erwärmung wurden zwischen dem ersten und zweiten Versuch zur konventionellen Erwärmung des Drahtes durchgeführt. Somit traten bei der ohmschen Erwärmung möglicherweise ebenfalls irreversible Materialänderungen auf, die den Widerstand beeinflussten und die Schwankungen verursachten. Um diese Unsicherheit zu vermeiden, wurde die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur erneut in einem an den Realfall angelehnten Versuch untersucht, nachdem der Heizdraht mehr als 21 h bei 600 °C ausgeheizt wurde. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammengefasst dargestellt.

Einsatz der Widerstands-Temperatur-Regelung. Wie in den Untersuchungen zur konventionellen Erwärmung beschrieben, ist die Widerstandsänderung des Heizdrahtes linear und reversibel bei einem Draht, welcher über einen längeren Zeitraum wärmebehandelt wurde. Bei dem Einsatz in einer Kleinfeuerungsanlage tritt sowohl eine ohmsche Erwärmung als auch eine Erwärmung durch Wärmeübergang aus dem Abgasstrom auf. Die ohmsche Erwärmung soll so lange erfolgen, bis die Abwärme des Abgasstromes in der Anfahrphase die Temperatur für eine katalytische Umsetzung der Schadstoffe erreicht hat bzw. wieder einsetzen, wenn die Abgastemperatur, und damit die Temperatur des Katalysators, die Anspringtemperatur in der Ausbrandphase unterschreitet. Zur praktischen Erprobung dieses Heizkonzepts wurde ein an den Realfall angenäherter Versuch durchgeführt, bei welchem der Heizdraht zu Beginn ohmsch erwärmt und dann erst nach einigen Minuten extern durch den Muffelofen beheizt wurde. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements gemessen, welches frei in der Nähe des Heizdrahts hing. In Abbildung 126 ist der zeitliche Verlauf des Widerstands, der Spannung und der Temperatur dargestellt. Zuerst wurde eine Spannung von 35 V an den Heizdraht angelegt, was einer Leistung von ca. 200 W entsprach. Die Änderung der Spannung von etwa 6 V auf 35 V führte zu einem signifikanten Anstieg des Widerstands. Nach etwa 60 min wurde die Erwärmung des Abluftstroms simuliert, indem der externe Ofen mit einem Temperaturanstieg von 5 K min^{-1} eingeschaltet wurde. Durch das damit verbundene Einschalten des Ventilators sank die Temperatur um 56 K, bevor sie wieder stieg. Dabei ist die Widerstandsänderung mit $0,06 \text{ } \Omega$ um den Faktor drei größer als bei einer vergleichbaren Temperaturänderung beim Aufheiz- und Abkühlvorgang in den zuvor durchgeführten Versuchen zur konventionellen Erwärmung. Steigt der Widerstand mit zunehmender Erwärmung zunächst linear an, so fällt er jedoch ab einer Temperatur von 300 °C wieder, ohne dass von außen experimentelle Parameter geändert wurden. Als durch die externe Beheizung eine Lufttemperatur von über 400 °C erreicht war, wurden Spannung und Strom heruntergeregelt, wodurch der Widerstand sprunghaft abnahm, bevor er

erneut anstieg. Nach dem Erreichen einer Temperatur von 500 °C wurde diese für 70 min gehalten, während dessen der Widerstand jedoch weiter zunahm. Im Anschluss wurde der Draht ohne Änderung der Parameter abgekühlt. Im Unterschied zur Aufheizkurve konnte hier eine nachvollziehbare Temperatur-Widerstandskurve gemessen werden.

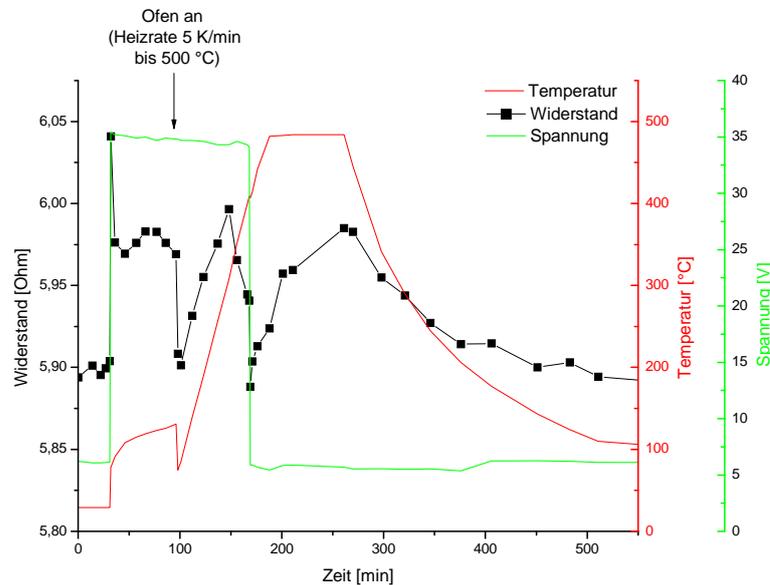


Abbildung 126: Widerstandsänderungen des Heizdrahtes 1 (NiCr8020) in Abhängigkeit von der Zeit, der Spannung und der Temperatur während eines Erwärmungsexperimentes, bei dem die Luft ohmsch durch den Heizdraht sowie extern mit Hilfe eines Ofens erwärmt wurde.

Die Schwankungen, die in der gleichen Größenordnung wie die gesamte Änderung des Widerstands durch die Temperatur liegen, waren zum Teil völlig undefiniert. Die Temperatursteuerung ist mit einem gebräuchlichen Chrom-Nickel-Heizdraht damit nicht umsetzbar. Für die Temperaturregelung muss daher eine andere der im Abschnitt 2.3 beschriebene Vorgehensweisen gewählt werden.

Einsatz eines Rohrheizkörpers zur Erwärmung des Katalysators. Bei der Untersuchung der mit Heizdraht und Isolierband gewickelten Katalysatorscheibe von Heraeus in der Feuerungsanlage wurde der Katalysator durch Ruß- und Staubablagerungen zugesetzt, was zu einem ansteigenden Druckverlust führte. Somit ist die in dieser Weise präparierte Katalysatorscheibe ungeeignet für den Einsatz in der Feuerungsanlage. Um neben der Erwärmung des Katalysators immer einen geringen Druckverlust bzw. eine gute Durchströmung zu gewährleisten, wurde als alternative Beheizung der Katalysatorscheibe die Verwendung von Rohrheizkörpern als Heizelement gewählt. Es wurden spiralförmig gewickelte Heizwendeln der Firma Türk+Hillinger verwendet, welche auf den Durchmesser der Katalysatorscheibe angepasst waren. Eine entsprechende Rohrheizwendel ist in Abbildung 127 dargestellt.

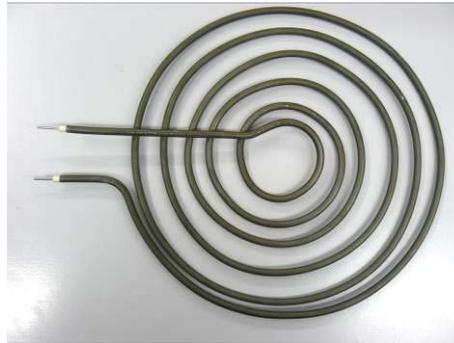


Abbildung 127: Rohrheizkörper der Firma Türk+Hillinger.

Der Rohrdurchmesser betrug bei einem mittleren Abstand der einzelnen Wicklungen von 20 mm etwa 5 mm und die elektrische Maximalleistung war 2 kW. Die Heizwendeln sind für eine Spannung von 230 V und bis zu einer Temperatur von 750 °C ausgelegt. Um die Leistungsfähigkeit abzuschätzen, wurde die Erwärmung der Heizspirale zunächst ohne Strömung getestet. Der stromlos gemessene Widerstand des Rohrheizkörpers beträgt 25,1 Ω. In Abbildung 128 sind die Temperatur und die sich aus den eingestellten Spannungs- und Stromwerten ergebende Leistung in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen.

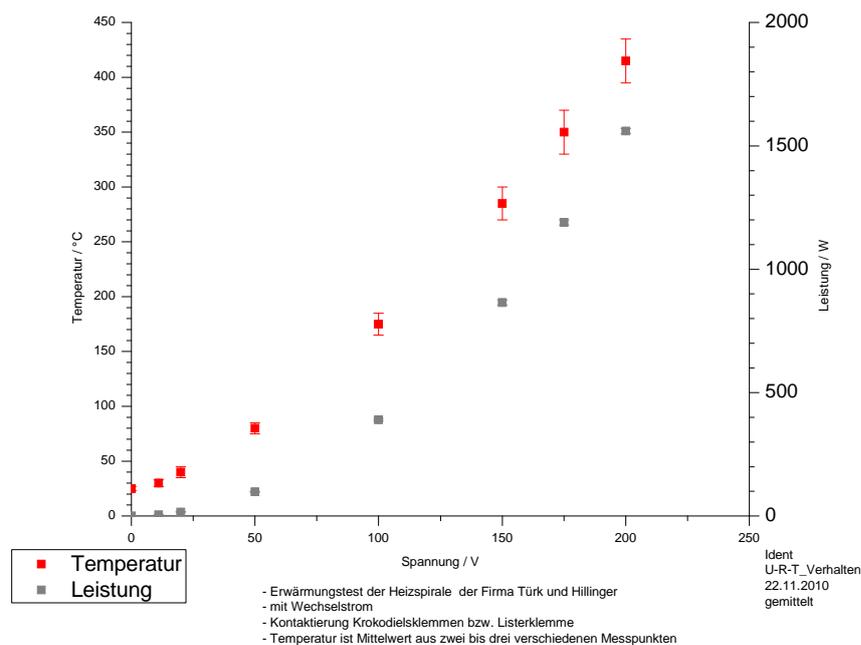


Abbildung 128: Temperatur des Rohrheizkörpers (Türk+Hillinger) und die dabei eingebrachte Leistung in Abhängigkeit von der Spannung.

Der Widerstand des Rohrheizkörpers änderte sich mit der Temperatur nur geringfügig und zeigt, wie in Abbildung 129 dargestellt ist, keine nachvollziehbare signifikante Abhängigkeit. Somit ist auch hier keine Regelung an Hand der Widerstandsänderung möglich.

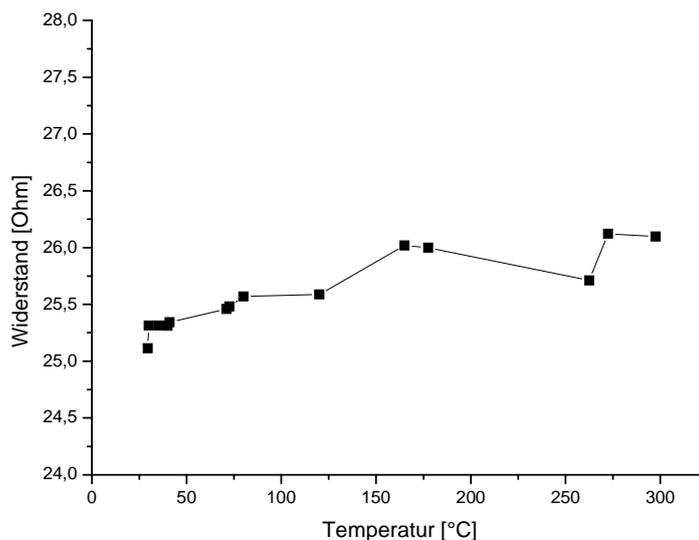


Abbildung 129: Widerstand des Rohrheizkörpers (Türk+Hillinger) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur optimalen Nutzung des Rohrheizkörpers ist auch eine katalytische Beschichtung denkbar. Da die Oberfläche des Rohrheizkörpers jedoch ziemlich gering ist, wäre eine Kombination mit einem weiteren Katalysatorkörper, beispielsweise mit einem Drahtgeflecht, weiterhin erforderlich.

Für die Temperaturregelung sollte nach Auswertung der durchgeführten Versuche ein externes Thermoelement zum Einsatz kommen, was in der Praxis problemlos möglich sein dürfte.

2.6 Arbeitspaket 6: Vorbereitung Phase II und Dokumentation Phase I

2.6.1 Teilarbeitspaket 6.1: Vorbereitung Phase II

Pflichtenheft Erwärmung

Anforderungen. Um die Wirksamkeit des Katalysators für Kleinfeuerungsanlagen während des gesamten Verbrennungsvorganges zu gewährleisten, muss er zu jedem Zeitpunkt der Verbrennung die für die katalytische Umsetzung erforderliche Mindesttemperatur aufweisen. Wie die durchgeführten Messungen ergeben haben, ist eine Beheizung des Katalysators in den Anfahr- und Abbrandphasen der Verbrennung bzw. beim Nachlegen notwendig. In der stationären Verbrennungsphase entstehen bei einer guten Verbrennungsluftregelung in der Regel nur geringe Emissionen und die Verbrennungswärme ist ausreichend für eine katalytische Umsetzung. Schließlich ist dies jedoch abhängig von der Positionierung des Katalysators und ebenso von der Qualität der Verbrennung. Weiterhin kann es bei längerem Betrieb zu einer Verblockung des Katalysators durch Ruß- und Aschebestandteile kommen. Daher sind ein Abbrandmodus, bei dem der Katalysator auf eine hohe Temperatur gebracht wird und Rußablagerungen oxidiert werden, sowie ein Reinigungsmechanismus, durch den die Aschebestandteile vom Katalysator abgetrennt werden, sinnvoll.

Produktbeschreibung und -funktion. Als praktikabelste Variante für die Katalysatorerwärmung in einer Feuerungsanlage hat sich bei den durchgeführten Untersuchungen die ohmsche Beheizung erwiesen. Sie ist, verglichen mit einer dielektrischen Erwärmung oder beispielsweise einer Erwärmung über Heizgas, einfach umsetzbar und kann im Vergleich zu einer dielektrischen Erwärmung ohne größere Anforderungen bezüglich sicherheitstechnischer Aspekte mit überschaubarem Investitionsaufwand installiert werden. Zur Umsetzung ist ein ohmsch erwärmbares Material notwendig. Dies kann je nach eingesetztem Katalysator neben einem ohmsch erwärmbaren Trägermaterial oder Vollmetallkatalysator auch ein integrierter Heizdraht oder ein Heizkörper sein. Des Weiteren ist eine elektrische Kontaktierung zur Leistungseinbringung notwendig, wobei die Isolierung der Spannungszuführung aus einem hitzebeständigen Material wie Keramikperlen bestehen sollte. Die Spannungsversorgung könnte unproblematisch über den normalen Netzanschluss erfolgen.

Da bei ausreichend großer Verbrennungswärme eine Beheizung nicht notwendig ist, muss die Katalysatorbeheizung eine Regelung besitzen, um eine möglichst wirtschaftliche Nutzung zu ermöglichen. Dafür benötigt man eine Temperaturmessung am Katalysator, wobei sich aus Kostengründen ein Thermoelement anbietet. Neben der Katalysatorheizung können noch weitere Verbrennungsparameter wie die Verbrennungsluftzufuhr oder die Spannung des Staubabscheiders geregelt werden, was eine computergestützte Gesamtregelung der Feuerungsanlage nahelegt. Wird von der Regelung der anderen Parameter abgesehen, könnte die Steuerung der Katalysatorheizung auch sehr einfach mittels eines Bimetallstreifens oder eines Thermostaten erfolgen. Neben der Temperaturregelung des Katalysators während der Verbrennung ist zusätzlich noch eine automatische Schaltung zum Ein- und Ausschalten der Katalysatorheizung mit dem Beginn bzw. dem Ende der Anlagennutzung sinnvoll. Dazu kann entweder ein Temperatursensor oder eine Fotodiode im Brennraum installiert werden, so dass bei Wärmeentwicklung bzw. Flammenbildung die externe Katalysatorheizung beginnt. Als dritte Regelungskomponente bleibt noch die Initiierung des zuvor beschriebenen Abbrandmodus zur Rußbeseitigung. Dazu kann eine Kopplung der Regelung mit einem Sensor zur Messung des Unterdruckes in der Anlage erfolgen.

Pflichtenheft Katalysator

Anforderungen. Ein Katalysator für den Einsatz an Biomasse-Kleinf Feuerungsanlagen sollte eine hohe katalytische Aktivität bzgl. der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen und damit einhergehend hohe Umsätze organischer Schadstoffe gewährleisten. Weiterhin sollte ein geeigneter Katalysator eine große Selektivität bezüglich des gewünschten Produktes CO₂ aus der Umsetzung der kritischen Leitschadstoffe aus Biomassefeuerungen aufweisen. Es sollten möglichst kurze Verweilzeiten realisierbar sein, was eine möglichst hohe Aktivität des Katalysators voraussetzt. Außerdem muss durch die Gestaltung der Geometrie sichergestellt werden, dass ein geringerer Druckverlust auftritt. Für den Einsatz an Biomasse-einzelfeuerstätten ohne eigenes Abgasgebläse ist ein Druckverlust unter 10 Pa zwingend erforderlich. Der Katalysator sollte zudem eine hohe thermische Stabilität, die durch die maximale Dauerbetriebstemperatur und eine kurzzeitig ohne Schädigung verkraftbare Spitzentemperatur gekennzeichnet ist, besitzen. Zu hohe Temperaturen führen zum Aktivitätsverlust aufgrund von Sintervorgängen an der aktiven Oberfläche des Katalysators. Die chemische Beständigkeit sollte dem Prozess adäquat sein. Sie ist abhängig von der Resistenz einerseits gegenüber den korrosiven Gasbestandteilen und andererseits gegenüber möglichen Katalysatorgiften, die zu einer Katalysatordeaktivierung führen. Deshalb ist die Wahl des Katalysators vor allem abhängig von den auftretenden Emissionen aus der jeweils eingesetzten Biomasse. Die mechanische Beständigkeit wird durch das strömende Abgas und durch auftretende Ablagerungen von Feinstäuben aus der Biomassefeuerung auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst. Eine Porenblockierung durch Feinstaubpartikel muss zwingend vermieden werden. Die Anspring- und Arbeitstemperaturen sollen möglichst niedrig liegen, damit der autotherme Betrieb auch schon bei sehr niedrigen Schadstoffkonzentrationen erreicht werden kann und vor allem bei niedrigen Temperaturen größtmögliche Umsätze erzielt werden können. Dies ist besonders für An- und Abfahrprozesse bei der Verbrennung biogener Festbrennstoffe von Bedeutung.

Erläuterung der Konzepte für Einzelraumfeuerung und Multifuelkessel für das Phase 2 Vorhaben

Konzept Einzelraumfeuerung (ERF). Die Integration der einzelnen Maßnahmen an der Einzelraumfeuerung ist aus Abbildung 130 ersichtlich.

Die primäre Emissionsminderung an einer Einzelraumfeuerung soll durch eine hohe Verbrennungsqualität der Biomasse mit Hilfe einer optimalen Verbrennungsregelung erreicht werden. Dazu werden neben der Temperaturmessung im Feuerungsraum entsprechende Sensoren zur Messung der Restsauerstoffkonzentration und des CO/HC-Gehaltes im Abgaskanal platziert. Diese Regeleingangsgrößen werden durch die maßgebenden Regelalgorithmen verarbeitet, wodurch wiederum die nötige Verbrennungsluftmenge angepasst werden kann. Somit kann eine bestmögliche Verbrennungsqualität und damit einhergehend niedrige Emissionen an klassischen Luftschadstoffen gewährleistet werden.

In einem weiteren Schritt soll durch den Einsatz eines elektrostatischen Staubabscheiders, integriert in einem Wärmeübertragerzusatzmodul, unter der Bezeichnung „Airbox“, die Abscheidung der partikelförmigen Emissionen realisiert werden. Ein innovativer Ansatz dabei ist, dass ein neuartiges elektrostatisches Staubabscheideprinzip genutzt wird, so dass trotz extrem hoher Aufladungseffektivität der Partikel nur sehr geringe elektrische Ströme fließen. Die benötigte elektrische Leistung für die Elektroabscheidung wird dadurch auf ein Minimum reduziert. Zudem wird die Radikalbildung durch Vermeidung von Plasmavorgängen verringert, so dass beispielsweise die Stickoxidbildung begrenzt wird. Außerdem wird durch die zusätzliche Wärmeübertragungsfläche der Wirkungsgrad der Feuerungsanlage durch eine

höhere Wärmeausnutzung gesteigert. Der Einsatz des Abscheidermoduls erfolgt zwischen Brennzelle und Kaminrohr.

Neben der Weiterentwicklung der Elektrostatik soll zusätzlich ein Katalysator integriert werden. Dieser soll vor der „Airbox“ angeordnet werden (siehe Abbildung 130). Auf diese Weise lassen sich die oxidierbaren organischen Bestandteile bei ausreichend hohen Temperaturen (direkt auf dem Heizeinsatz ca. 550 °C) am Katalysator entfernen und es wird gleichzeitig verhindert, dass sich in der nachgeschalteten „Airbox“ mit integriertem Wärmeübertrager organische Stoffe neben oder auf den anorganischen Partikeln ablagern. Somit werden durch vollständige Oxidation der organischen Schadstoffe die chemischen Abgasverluste minimiert und der Wirkungsgrad erhöht. Die anorganischen aerosolen Bestandteile sollen anschließend durch den nachgeschalteten elektrostatischen Abscheider hinter dem Katalysator aus dem Abgas entfernt werden.

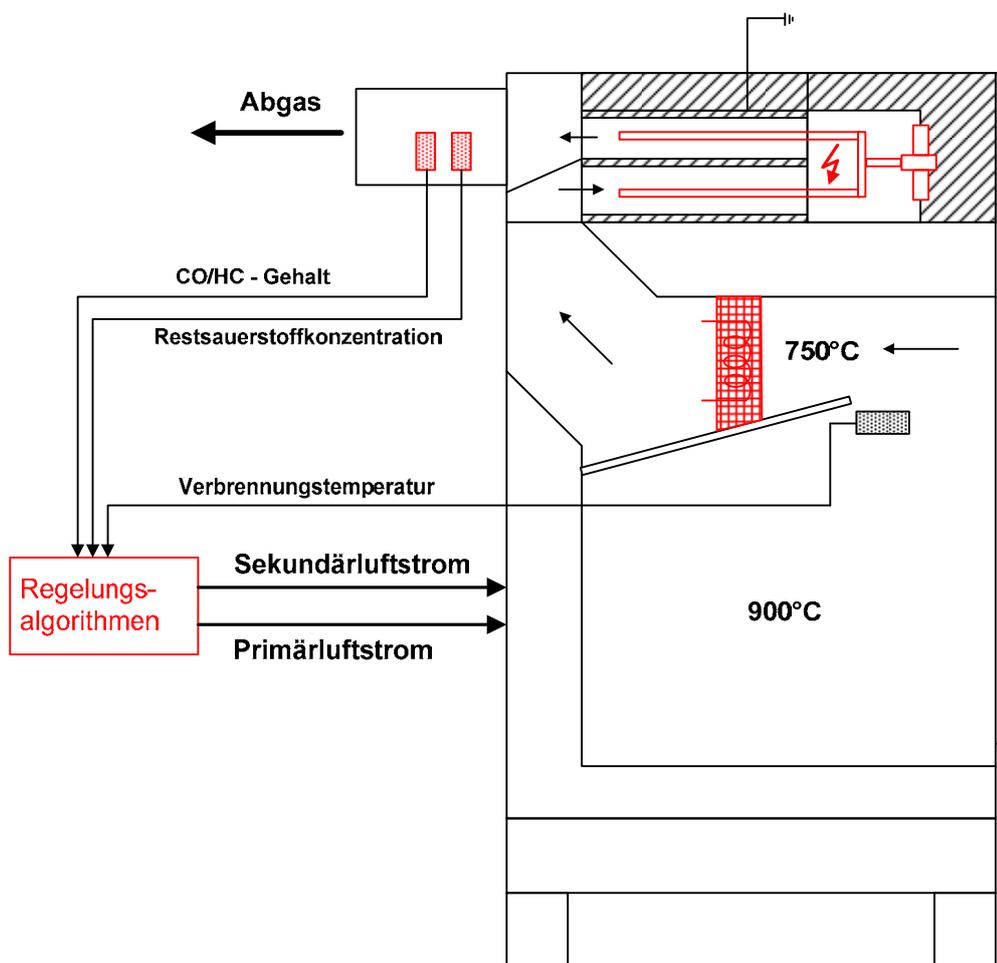


Abbildung 130: Technische Prinzipskizze des Konzepts der ERF

Konzept Multifuelkessel (MFK). Das entsprechende technische Konzept zur Integration von elektrostatischer Abscheidung und Oxidationskatalysator sowie Optimierung der Kesselregelung ist in Abbildung 131 dargestellt.

Besonders innovativ bei diesem technischen Konzept des Multifuelkessels ist die Integration der elektrostatischen Abscheidung direkt in der Feuerungsanlage. Dazu ist vorgesehen, unmittelbar nach der Primärverbrennungszone eine elektrostatische Abscheidung innerhalb der Nachverbrennungszone und dem

Wärmeübertrager zu installieren. Hierbei soll jedoch von der üblichen Konstruktion eines Elektroabscheiders abgewichen werden, indem die Aufladzone des Elektrofilters räumlich von der Abscheidzone getrennt wird. Ziel ist es einerseits, durch die Integration der Aufladzone in den Hochtemperaturbereich nur die anorganischen Partikel aufzuladen (nur diese liegen dort als feste Phase vor). Andererseits wird durch die vorhandene keramische Ummantlung in der Nachverbrennungszone gleichzeitig dort eine Abscheidung der Partikel weitgehend verhindert. Der Vorteil dieses Prinzips ist es, dass sich die aufgeladenen Partikel vorwiegend nur in der nachgeschalteten Abscheidzone im Wärmeübertrager abscheiden und damit die Abreinigung des Staubes aus den Wärmeübertragerohren ohne die Deinstallation der Sprühelektrode erfolgen kann. Der nachgeschaltete Katalysator hat die Aufgabe, eine Reduzierung bzw. Oxidation der Produkte aus der unvollständigen Verbrennung wie z.B. den Anteil der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (VOC) zu erzielen, da diese bei weiterer Abkühlung unter anderem zur Bildung von Rußvorläufern und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) führen.

Die Integration der zuvor benannten Komponenten erfordert außerdem eine abgestimmte Verbrennungsregelung des Multifuelkessels. Deshalb soll die vorhandene Kesselsteuerung optimiert bzw. für die Anwendung der integrierten Minderungsmaßnahmen adaptiert werden.

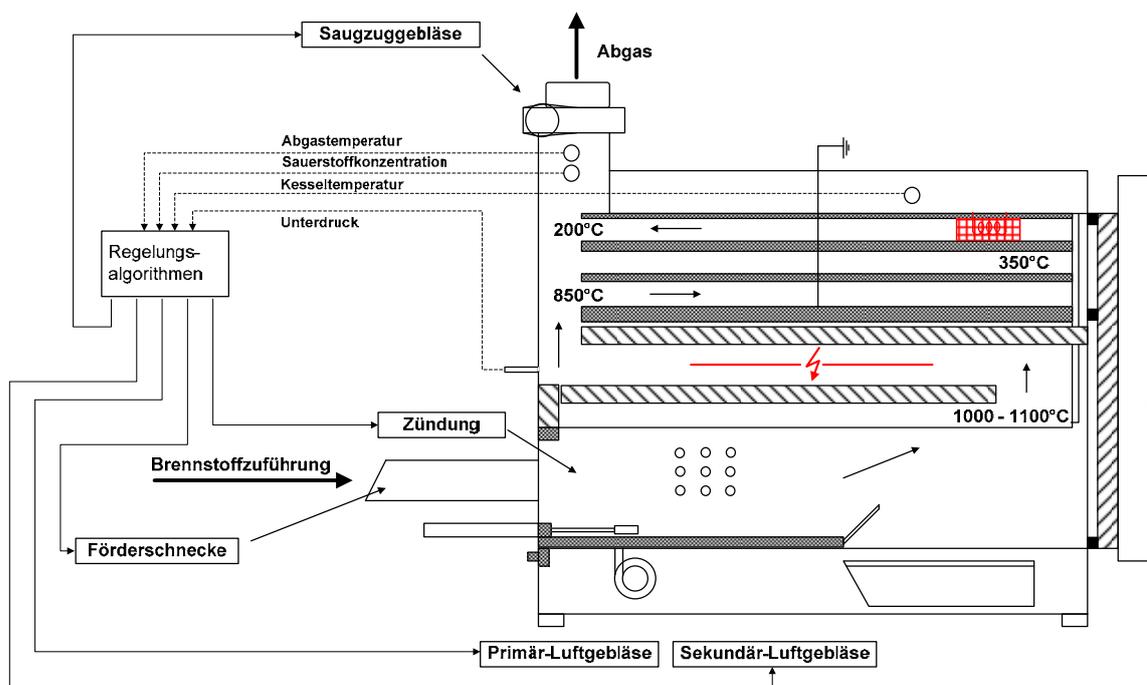


Abbildung 131: Technische Prinzipskizze des Konzepts des MFK

2.6.2 Teilarbeitspaket 6.2: Dokumentation Phase I

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde die durchgeführten Untersuchungen und daraus gewonnenen Ergebnisse in dem hier vorliegende Schlussbericht dokumentiert.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter den Förderkennzeichen 03KB013A-C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

2.6.3 Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes

Die nachfolgend aufgeführten Veröffentlichungen wurden im Rahmen des Projektes getätigt:

- I. Hartmann, V. Lenz, M. Schenker, C. Thiel, W.-D. Einicke, R. Bindig, U. Roland, Katalysatoruntersuchungen an einer Technikumsanlage für Biomasse-Kleinfeuerungen, *Chem. Ing. Tech.* 83 (3), 2011, DOI: 10.1002/cite.201000106;
- I. Hartmann, M. Schenker, C. Thiel, Emissionsmessungen und Schadstoffminderungsmaßnahmen an Biomassekleinfeuerungen, *Kachelofen & Kamin* 27, 2010
- I. Hartmann, Vortrag 4. Fachkolloquium „Feuerstätten/Abgasanlagen“, Emissionsmessungen und Schadstoffminderungsmaßnahmen an Biomassekleinfeuerungen, 21. September 2010;
- I. Hartmann, Vortrag Jahrestreffen ProcessNet „Gasreinigung“ und „Hochtemperaturtechnik“, Emissionsminderung in Biomassekleinfeuerungsanlagen durch Kombination von katalytischen und elektrostatischen Abgasreinigungsverfahren, 17.-18. Februar 2011;
- I. Hartmann, Vortrag Fachgespräch „Partikelabscheider in häuslichen Kleinfeuerungen“, Katalytische Abgasreinigung an Biomassefeuerungen, 24 Februar 2011;
- I. Hartmann, Vortrag International Biomass Conference (IBC), Overview on catalytic exhaust gas purification at small-scale biomass combustion systems, 24 Mai 2011;
- R. Bindig, I. Hartmann, C. Koch, M. Matthes, M. Schenker, C. Thiel, M. Kraus, U. Roland, W.-D. Einicke, Abgasreinigung an Biomassekleinfeuerungsanlagen und experimentelle Untersuchungen zur Kombination von katalytischen und elektrostatischen Abgasreinigungsverfahren, *Chem. Ing. Tech.*, under review.

3 Zusammenfassung

Die verstärkte Nutzung von fester Biomasse in Kleinfeuerungsanlagen zur Erzeugung von Wärme aus regenerativen Energiequellen geht leider mit einem erhöhten Ausstoß an luftgetragenen Schadstoffen einher. Die Minderung ist einerseits durch den Einsatz hochwertiger moderner Feuerungen nach dem neusten Stand der Technik möglich. Andererseits werden derzeit mehrere vielversprechende Verfahrensansätze zur Nachrüstung von Kleinfeuerungen entwickelt, die eine effektive Emissionsminderung durch die nachträgliche Behandlung des Abgases erlauben sollen. Einige davon sind unter dem Vorbehalt der noch nicht vorliegenden Bauartzulassungen des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) am Markt bereits erhältlich.

Die im Rahmen dieses Projektes erarbeitete Übersicht der am Markt verfügbaren oder in aktuellen Forschungsprojekten in der Entwicklung befindlichen sekundären Emissionsminderungstechniken an Biomasse-Kleinfeuerungsanlagen zeigt, dass weiterhin erheblicher Forschungsbedarf zur nachhaltigen Wärmeerzeugung aus biogenen Festbrennstoffen besteht. Die Novellierung der 1. BImSchV sieht eine notwendige drastische Reduzierung von ausgestoßenen Luftschadstoffen aus Biomasse-Kleinfeuerungsanlagen vor. Beim Einsatz des Brennstoffes Holz in modernen Zentralheizungskesseln können bei Volllast die geforderten Grenzwerte eingehalten werden. Dynamische Laständerungen können jedoch auch bei Holzzentralheizungskesseln kurzzeitige drastische Emissionsanstiege bewirken. Feuerraum- und Regelungsoptimierungen müssen in Zukunft zu einer weiteren Absenkung von Emissionswerten beitragen. Die typischen einfachen Einzelraumfeuerstätten wie handbeschickte Stückholzfeuerungen sind unter Typenprüfbedingungen zur Einhaltung der Grenzwerte geeignet. Dagegen werden im Praxisbetrieb die Schadgasemissionen ohne sekundäre Maßnahmen im Normalfall überschritten.

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen zeigen, dass eine Minderung sowohl von CO als auch von organischen Verbindungen durch katalytische Nachverbrennung möglich ist. Neben der Entwicklung speziell adaptierter Katalysatoren ist es aber notwendig, durch kombinierte Verfahren eine zusätzliche Staubabscheidung zu erzielen, da herkömmliche Katalysatoren nicht zur Abscheidung und Zurückhaltung von Feinstäuben geeignet sind bzw. ihre Aktivität durch Staubablagerungen auf der aktiven Oberfläche verlieren würden, wenn sie gleichzeitig als Filter fungieren müssten. Um ausreichend hohe Reaktionstemperaturen und damit eine Totaloxidation der Schadstoffe zu ermöglichen, ist im Regelfall eine externe Beheizung, vorzugsweise über elektrische Verfahren, notwendig. Damit lassen sich die Schadgasemissionen vor allem in den kritischen An- und Ausbrandphasen weiter senken. Die Untersuchungen zeigen jedoch auch, dass weiterhin ein erheblicher Forschungsbedarf vorhanden ist, um ausreichend aktive und langzeitstabile Katalysatoren verfügbar zu machen. Die aufgebaute Versuchsanlage erlaubt die Untersuchung der Wirkung und der Alterungserscheinungen von zu charakterisierenden Katalysatoren unter praxisnahen Bedingungen.

Die elektrostatische Vorabscheidung der Stäube kann die Staubbelastung des Katalysators deutlich reduzieren. Damit lässt sich eine Verblockung des freien Strömungsquerschnittes verhindern, wodurch die Standzeit erhöht und die Reinigungsintervalle verlängert werden können.

Ein Einfluss der katalytischen Abgasnachbehandlung auf die Staubzusammensetzung konnte anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht eindeutig nachgewiesen werden, ein drastischer Einfluss kann aber auf Grund der Untersuchungen ausgeschlossen werden. Zur detaillierteren Untersuchung ist es jedoch

notwendig, die Staubprobenahme auf Basis von speziellen Prüfverfahren in einer größeren Messreihe durchzuführen. Die größere Stichprobe ist dann auf Basis von GC/MS-Verfahren hinsichtlich der PAK- und PCDD/F-Gehalte zu analysieren.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem im Dezember 2010 abgeschlossenen Forschungsvorhaben zur katalytisch unterstützten Emissionsminderung aus Kleinf Feuerungsanlagen sind weitere Untersuchungen zur Abgasreinigung geplant. Das DBFZ erhält zusammen mit mehreren Industriepartnern und weiteren Forschungseinrichtungen vom BMU eine Förderung für das Nachfolgeprojekt „Emissionsminderung durch integrierte Maßnahmen in Biomasse-Kleinf Feuerungen“ (FKZ: 03KB051). Sowohl an Stückholzfeuerungen als auch vollautomatischen Multifuelkesseln sollen katalytische Verfahren der Abgasreinigung entwickelt und praxisnah in den Bau von Prototypen einfließen.

Anhang 1 Erfolgskontrollbericht

Beitrag zu den förderpolitischen Zielen

Klimaschutzwirkung. Biomasse-Kleinfeuerungen erzeugen CO₂-neutrale Wärme. Insbesondere Einzelraumfeuerstätten wie auch der Altbestand an Zentralheizungskesseln können aber ohne zusätzliche Maßnahmen die strengen Grenzwerte der novellierten 1. BImSchV nicht einhalten. Somit würden diese Anlagen nicht mehr zur Reduzierung von CO₂-Emissionen aus Verbrennungsprozessen beitragen können. Das Treibhausgas-Minderungspotential des Vorhabens lässt sich berechnen, indem sowohl der Bestand der jährlich installierten Neuanlagen als auch ein geringerer Prozentsatz an Altanlagen der Einzelraumfeuerstätten sowie Zentralheizungskessel berücksichtigt werden. Es wird bei der Berechnung davon ausgegangen, dass nach erfolgreicher Entwicklung eines katalytischen Rauchgasreinigungsverfahrens 10% der neu installierten Kamine, Kaminöfen, Kachelöfen und Pelletöfen sowie 5% der Altanlagen mit diesem Aggregat ausgerüstet werden können. Auch Zentralheizungskessel mit einem Anteil von 10% sowie handbeschickte Stückholzkessel mit einem Anteil von 5%, können mit dem katalytischen Abscheider ausgerüstet werden. Die auf die Energie bezogene Menge an eingespartem CO₂ beim Einsatz CO₂-neutraler Energieträger in Zentralheizungen beträgt 0,30 t/MWh gegenüber Öl. Bei Einzelraumfeuerstätten ergibt sich aufgrund des geringeren Wirkungsgrades ein Wert von 0,15 t/MWh. Die genannten Feuerungen sind für den Einsatz im Haushalt interessant. Auch im gewerblichen Bereich, der jedoch in der Betrachtung zunächst nicht berücksichtigt wird, sind Anlagen mit der Technik nachrüstbar. In der Tabelle 29 sind die berücksichtigten Daten [76] zur Berechnung des THG-Minderungspotenzials aufgeführt. Pro Euro Fördermitteleinsatz wird eine THG-Minderung von ca. 1,8 t CO₂ bei einer Projektlaufzeit von 1,5 Jahren erhalten. Das Gesamt-THG-Minderungspotenzial beträgt rund 0,65 Mio. t CO₂. Die aufgeführten Zahlen wurden aus aktuellen Statistiken entnommen. Die zukünftige Steigerung der Anlagenzahlen zur Erreichung der Klimaschutzziele der Bundesregierung führt in den nächsten Jahren zu einer weiteren Vergrößerung des THG-Minderungspotenzials.

Tabelle 29: Daten zur Berechnung der THG-Minderung

Einzelraumfeuerstätten (ERF)		Kamine	Kaminöfen	Kachelöfen	Pelletöfen
Neuanlagen pro Jahr	ca. 250.000				
umrüstbarer Anteil	10%				
Altanlagen	ca. 1.200.0000				
umrüstbarer Anteil	5%				
Anzahl	625.000	193.000	204.000	224.000	4.000
jährliche Vollbenutzungstundenzahl (h) (Haushalt)		350	600	750	676
mittlere Leistung (kW)		5,9	7,4	7,6	12,9
Gesamtleistung (MW)	4.402	1.139	1.510	1.702	52
Aktivitätsniveau (MWh)		398.545	905.760	1.276.800	34.882
CO ₂ -Emissionsminderung (t CO ₂ /MWh) (Öl)		0,15	0,15	0,15	0,15
THG-Minderungspotenzial (t CO ₂ -Äquivalente) (Öl)		59.782	135.864	191.520	5.232
Σ ERF		392.398			

Zentralheizungen (ZH)		Kessel	Handbeschickte Heizkessel
Anlagen	554.700	38.400	516.300
umrüstbarer Anteil		10%	5%
Anzahl	29.655	3.840	25.815
jährliche Vollbenutzungstundenzahl (h) (Haushalt)		950	950
mittlere Leistung (kW)		22,9	31,2
Gesamtleistung (MW)		88	805
Aktivitätsniveau (MWh)	847.894	83.619	764.275
CO ₂ -Emissionsminderung (t CO ₂ /MWh) (Öl)		0,30	0,30
THG-Minderungspotenzial (t CO ₂ -Äquivalente) (Öl)		25.086	229.283
Σ ZH		254.368	

Gesamtsumme THG-Minderungspotenzial (t CO ₂ -Äquivalente) (Öl)	Σ Ges	646.766
THG-Minderung (t CO ₂ -Äquivalente/€ Fördermittel) (Öl) (1,5 Jahre)	Σ Ges	1,8

Ökonomische Wirkungen. Die Vermeidungskosten von Treibhausgasen lassen sich in dieser frühen Phase der Entwicklungen nur schwer abschätzen. Der Marktpreis des Systems wird in Abhängigkeit von der Anlagengröße und des auszurüstenden Feuerungsanlagentyps wahrscheinlich zwischen 1000 Euro (10 kW, Kaminofen) und 15 000 Euro (ca. 100 kW, Multifuelkessel) schwanken. Werden die aktuellen Anlagenzahlen der obigen Übersicht aus Daten des UBA [76] berücksichtigt, lässt sich ein Intervall für die Vermeidungsmehrkosten zwischen 60 und 230 Euro/t CO₂ abschätzen. Ein Beschäftigungseffekt ist nach einer zukünftigen Markteinführung nach Abschluss des Nachfolgeprojektes zu erwarten. Da durch die zukünftige Harmonisierung von Umweltstandards, Richtlinien und Gesetzen in Europa eine Nachfrage an Emissionsminderungstechniken europaweit entsteht, ist auch ein Export in europäische Nachbarländer zu erwarten.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

Die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Vorhabens sind im Abschnitt 2.4 des Schlussberichtes bereits aufgeführt.

Fortschreibung des Verwertungsplans

Modellcharakter/Übertragbarkeit. Im Rahmen des mit dem Zuwendungsbescheid vom 08.12.2010 bereits gestarteten Nachfolgeprojektes „Emissionsminderung durch integrierte und kombinierte Maßnahmen an Biomasse-Kleinfeuerungen“ (FZK 03KB051A-D) sollen die vielversprechenden Ergebnisse unter der Beteiligung von zwei Praxispartnern in Prototypen umgesetzt werden. Dabei liegt der Focus zur Reduzierung von CO- und Feinstaubemissionen auf mit Biomasse betriebenen Kaminen sowie Zentralheizungskesseln mit Nennwärmeleistungen unter 50 kW. Die dabei geplanten Technologieentwicklungen sind jedoch vielversprechend auf weitere Problem- und Anwendungsfelder wie die Abgasreinigung in Industrieprozessen und die chemische Prozesstechnik im Allgemeinen anwendbar und haben dadurch ein hohes Potenzial für die Breitenanwendung. Wesentliche Aspekte dafür sind:

- Universelle Bedeutung der heterogenen Gasphasenkatalyse im Hinblick auf das auftretende Schadstoffspektrum (organische Verbindungen wie VOC und PAK, CO und Stickoxide), z.B. in der Kunststoffindustrie, Sanierungstechnik und beim Einsatz von Lösungsmitteln
- Feinstaubabscheidung im Emissionsschutz (Abgasreinigung) sowie im Immissionsschutz (z.B. Innenraumluftreinigung)
- dielektrische Erwärmung von Katalysatoren als flexible Verfahrensoption in einer Vielzahl von technischen Prozessen (Trocknung, chemische Synthesen, heterogene Katalyse)
- Erhöhung der Energieeffizienz durch direkte, stoffstromfreie und optional stoffselektive dielektrische Erwärmung.

Die emissionsarme Wärmebereitstellung aus fester Biomasse mit Kleinfeuerungsanlagen ist für das Ausbauziel der regenerativen Energien zur Klimagasreduzierung von großer Bedeutung. Weiterhin hohe Emissionen an Feinstäuben und toxischen Schadstoffen aus Biomasse-Kleinfeuerungen führen durch die Sensibilisierung der Öffentlichkeit infolge der Steigerung der Anlagenzahlen im Haushalt dazu, dass die Akzeptanz in der Bevölkerung in Zukunft sinken könnte. Die öffentlichen Diskussionen zur Feinstaubproblematik zeigen auch heute schon, dass spürbare Widerstände gegen die Wärme aus Biomasse vorhanden sind. Somit könnten die angestrebten Anteile der festen Biomasse im Wärmesektor ohne drastische Emissionssenkungen nicht nachhaltig erreicht werden.

Durch die geplante Entwicklung des katalytischen Rauchgasreinigungssystems und Umsetzung in praxisnahe Prototypen lässt sich der nachhaltige Ausbau fester Biomassen im Wärmesektor deutlich besser verwirklichen. Der Zielkonflikt zwischen der Förderung von Biomasse-Kleinfeuerungen zur Treibhausgasminderung, beispielsweise durch das Marktanreizprogramm (MAP), und die nach derzeitigem Stand der Technik einhergehende Emissionssteigerung der toxischen Rauchgasbestandteile kann somit stark abgeschwächt werden.

Multiplikator Wirkung. Die erarbeiteten Ziele des Projektes haben bereits dazu geführt, dass zwei Unternehmen der Privatwirtschaft (Spartherm Feuerungstechnik GmbH, A.P. Bioenergie-technik GmbH) und auch Katalysatorhersteller die Chance sehen, eine Verwertung der Ergebnisse unter betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten durch Leistung eines eigenen Finanzierungsbeitrages sicherzustellen. Im Rahmen des Nachfolgeprojektes sollen zudem durch den Bau von Prototypen mit den Praxispartnern mehrere Demonstrationsuntersuchungen durchgeführt werden.

Der fortgeschriebene Verwertungsplan entspricht dem Antrag.

Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Im Rahmen des Projektes wurden keine Arbeiten durchgeführt die nicht zu einer Lösung führten.

Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die durch die Bearbeitung des Projektes gewonnen Ergebnisse werden sowohl in Fachzeitschriften als auch in Form von Vorträgen einem breiten Fachpublikum zugänglich gemacht. Erste Veröffentlichungen in Form von Vorträgen auf unterschiedlichen Fachkonferenzen und Artikel in Fachzeitschriften wurden bereits innerhalb der Projektlaufzeit getätigt (siehe 2.6.3).

Ausgaben- und Zeitplanung

Es haben sich im Berichtszeitraum keine wesentlichen Änderungen gegenüber der mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten Arbeits-, Zeit- und Kostenplanung ergeben.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Übersicht der im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen.....	2
Abbildung 2	Mittelwerte der Stoffgruppen für die bei der Holzverbrennung entstehenden organischen Emissionen	3
Abbildung 3:	Schematischer Versuchsaufbau des Kaminprüfstands zur Messung der Emissionen und Abgasparameter an einem Kaminofen	14
Abbildung 4:	Aufbau und Maße eines Normscheitholzes (NSH) nach NS 3058-1.....	16
Abbildung 5:	Verfahrensschritte der Staubprobennahme nach VDI 2066 (VDI) und anschließende Analyse.....	17
Abbildung 6:	Verfahrensschritte der Staubprobennahme nach VDI 2066 bei 70 °C Probenahmetemperatur (VDI 70 °C) und anschließende Analyse	17
Abbildung 7:	Temperatur im Abgasrohr während unterschiedlicher Abbrandzyklen bei der Verbrennung von NSH Buche und NSH Fichte	22
Abbildung 8:	Volumenstrom im Abgasrohr während der einzelnen Abbrandzyklen bei der Verbrennung von NSH Buche und NSH Fichte	23
Abbildung 9:	Statischer Druck (Kaminzug) im Abgasrohr während der einzelnen Abbrandzyklen bei der Verbrennung von NSH Buche und NSH Fichte.....	24
Abbildung 10:	Verbrennungsluftverhältnis λ bei Verbrennung des jeweiligen Brennstoffes für die einzelnen Abbrandzyklen	25
Abbildung 11:	Kohlenstoffmonoxidkonzentration während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe	26
Abbildung 12:	Methankonzentration während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe.....	27
Abbildung 13:	Konzentration Gesamtkohlenwasserstoffe als org.-C während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe	27
Abbildung 14:	Konzentration Benzol während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe.....	28
Abbildung 15:	Konzentration Acetylen während der unterschiedlichen Abbrände für die verschiedenen Holzbrennstoffe.....	28
Abbildung 16:	Gesamtstaubkonzentration im Abgas in Abhängigkeit vom Probenahmeverfahren und dem eingesetzten Brennstoff.....	30
Abbildung 17:	EC/OC Konzentration der Staubproben in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff	31
Abbildung 18:	Wiederfindung der Standardverbindungen in den Feinstaubextrakten, dargestellt als Verhältnis der Peakfläche der Standardverbindungen in Probe X (A_X) zu der Peakfläche in der Blindwertenspritzung BW.d01. Proben (<i>Angaben: Feuerholz, mit/ohne Kat., Extraktionsmittel</i>): 6p (NSH-Fichte, ohne Kat., DCM), 7p (SH-Buche, ohne Kat., DCM), 11p (NSH-Buche, ohne KAT., Hexan), 17p (NSH-Buche, ohne Kat., DCM), 18p (NSH-Buche, mit Kat., DCM).....	32
Abbildung 19:	Konzentrationen der extrahierten PAK der Proben 1p bis 9p mit Darstellung der Gesamtkonzentration und der Teilkonzentrationen von PAK mit 2, 3, 4 sowie 5 und mehr (5+) aromatischen Ringen.	40

Abbildung 20:	Konzentration der extrahierten PAK der Proben 10p bis 14p mit Darstellung der Gesamtkonzentration und Teilkonzentrationen von PAK mit 2, 3, 4 sowie 5 und mehr (5+) aromatischen Ringen.	41
Abbildung 21:	Konzentration der extrahierten PAK der Proben 15p bis 20p mit Darstellung der Gesamtkonzentration und Teilkonzentrationen von PAK mit 2, 3, 4 sowie 5 und mehr (5+) aromatischen Ringen.	41
Abbildung 22:	Konzentration der anorganischen Komponenten im Eluat in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff	43
Abbildung 23:	Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe SA-1.....	44
Abbildung 24:	Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AF-1.....	45
Abbildung 25:	Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AF-4.....	45
Abbildung 26:	Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AW-1	46
Abbildung 27:	Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AK-2.....	47
Abbildung 28:	Thermische Analyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie von Probe AK-1	47
Abbildung 29:	Abscheideverhalten unterschiedlicher Abscheider bezüglich Korngröße [70].....	50
Abbildung 30:	Aufbau eines Agglomerationsfilters mit unterschiedlichen Varianten zur Integration eines Elektroabscheiders	52
Abbildung 31:	Skizze des Reaktors der KDA.	55
Abbildung 32:	Schematischer Aufbau der KDA	56
Abbildung 33:	Vergleich der Umsatzkurven vom Edelmetallkatalysator im gebrauchten und frischen Zustand bezüglich der Totaloxidation von Methan	58
Abbildung 34:	Vergleich der Umsatzkurven der Hopcalitkatalysatoren im frischen und gebrauchten Zustand bezüglich der Totaloxidation von Methan.....	58
Abbildung 35:	Vergleich der Arrheniuskurven des Hopcalitkatalysators im frischen und gebrauchten Zustand bezüglich der Totaloxidation von Methan.....	59
Abbildung 36:	Vergleich der Umsatzkurven von Edelmetall- und Hopcalitkatalysator (jeweils frischer Zustand) bezüglich der Totaloxidation von Methan.....	60
Abbildung 37:	Skizze des Reaktors der VGA.	61
Abbildung 38:	Vergleich der Umsatz-Temperatur-Kurven der beiden Katalysortypen in der VGA (links) und der KDA (rechts).	62
Abbildung 39:	Darstellung der mittels VGA bestimmten Temperatur-Umsatz-Kurve des Drahtgeflechtkatalysators.	63
Abbildung 40:	Darstellung der Verläufe der Temperaturen am Katalysator und des Luftvolumenstroms am Ausgang, der Kohlenstoffkonzentration am Ausgang und der Aufheizrate über den gesamten Versuch (links) bzw. über den Bereich des Rußabbrandes (vergrößerter Zeitachsenabschnitt; rechts).....	64
Abbildung 41:	Darstellung der Verläufe von Temperatur am Katalysator und Aufheizrate während der beiden Versuche zur Rußoxidation auf dem Drahtgeflechtkatalysator (links: mit Ruß; rechts ohne Ruß).....	64
Abbildung 42:	Vergleich des Verlaufs der Aufheizraten während der beiden Versuche zum Rußabbrand auf dem Drahtgeflechtkatalysator.	65
Abbildung 43:	Schematischer Aufbau der Versuchsanordnungen. (Komponenten, welche nicht in jedem Versuch eingesetzt wurden, sind mit einer gestrichelten Linie verbunden).	68

Abbildung 44:	Ozonabbau und Temperaturverlauf zu Beginn der Durchströmung der Filterstaub-/Glaswendel-Schüttung (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1} , $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon, ohne Temperierung der Schüttung).....	70
Abbildung 45:	Kohlenstoffdioxidkonzentration am Ausgang der Aschebettes während der Erwärmung von Umgebungstemperatur auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1} , $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon).....	70
Abbildung 46:	Vergleich des Ozonabbaus einer bereits mit Ozon behandelten Probe (nach Aufheizen bis $650 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Ozon im kontinuierlichen Sauerstoffstrom) und einer unbehandelten Probe, jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1} , $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon).	71
Abbildung 47:	Temperaturabhängigkeit der Ozonzersetzung mit Asche für verschiedene Verweilzeiten (Volumenströme) und ohne Asche (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1} , $50\text{-}60 \text{ g m}^{-3}$ Ozon).....	73
Abbildung 48:	Ozonzersetzung in Abhängigkeit von der Konzentration (O_2 -Strom: 100 ml min^{-1}).....	73
Abbildung 49:	Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur (Volumenstrom: $103,5 \text{ ml min}^{-1}$ mit 145 g m^{-3} Ozon und 1150 ppmv Methan).....	74
Abbildung 50:	Oxidation von Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Ozongehalt des Trägergases und des Aschegehalts (Volumenstrom: 110 ml min^{-1} , ggf. mit $140\text{-}150 \text{ g m}^{-3}$ Ozon, ca. 800 ppmv CO).	75
Abbildung 51	Umsatz durch Oxidation von Toluol mit und ohne Ozon sowie Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxidbildung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Oxidation mit Ozon (Volumenstrom: $106,5 \text{ ml min}^{-1}$ mit 140 g m^{-3} Ozon und ca. 400 ppmv Toluol).	77
Abbildung 52:	Foto der Katalysatorscheibe (links), bestehend aus einem Drahtgewebeband, welches mit Platin beschichtet, auf halber Länge gefaltet und dann spiralförmig aufgewickelt wurde. Rechts ist die spiralförmige Wicklung noch einmal schematisch dargestellt.	78
Abbildung 53:	Infrarotbild der Katalysatorscheibe, die an beiden Enden des Drahtgewebes (unten links und unten rechts) kontaktiert und mit einer Spannung von 20 V erwärmt wurde.	79
Abbildung 54:	Vergrößerte Aufnahme des Drahtgewebebands, aus dem die Katalysatorscheibe gewickelt ist. Bereits auf den dargestellten 7 cm sind vier Drahtbrüche (rote Kreise) zu erkennen.	79
Abbildung 55:	Infrarot-Bilder während der ohmschen Erwärmung der Katalysatorscheibe. (Kontaktierung: Bild links – mittig und außen, Bild Mitte – mittig und außen an beiden Enden des Drahtbandes, Bild rechts – drei Kontaktstellen, wobei die beiden äußeren elektrisch leitend miteinander verbunden sind).....	80
Abbildung 56:	Infrarot-Bilder während der dielektrischen Erwärmung für drei unterschiedliche experimentelle Anordnungen. Dabei sind (1) die spannungsführende Kupferelektrode, (2) eine Teflonplatte (Stärke 3 mm), (3) die Katalysatorscheibe, (4) eine Glasscheibe (Stärke 2 mm), (5) das geerdete Stahlgitter und (6) die IR-Kamera. Bei den in der zweiten Zeile dargestellten Experimenten wurde die Katalysatorscheibe, verglichen mit den in der ersten Zeile dargestellten Experimenten, um ca. 90° gedreht.....	81
Abbildung 57:	Al/Al_2O_3 -Schaum zwischen der spannungsführenden Kupferelektrode und der geerdeten Gitterelektrode. Die Maschenweite des Gitters beträgt 11 mm	82

Abbildung 58:	Foto des Vollmetallschaumkörpers in der Elektrodenanordnung. Hinter dem Schaumkörper ist weiß die isolierende Teflonplatte (Dicke 3 mm) und im Vordergrund das geerdete Elektrodengitter zu sehen.	83
Abbildung 59:	Foto des TiC-Schaums in der Elektrodenanordnung. Hinter dem Schaumkörper ist weiß die isolierende Teflonplatte und im Vordergrund das geerdete Elektrodengitter zu sehen.	83
Abbildung 60:	SiC-Schaumkörper mit einer Höhe von 2,5 cm und einem Durchmesser von 9 cm.	84
Abbildung 61:	Foto des in das Elektrodensystem eingebauten Fe/Cr-Schaumkörpers. Im Hintergrund sieht man die PTFE-Scheibe, welche zur Abschirmung zwischen Schaumkörper und heißer Elektrode eingebracht wurde.	85
Abbildung 62:	Infrarot-Bilder während der Erwärmung des Al/Al ₃ O ₃ -Schaumkörpers für verschiedene experimentelle Aufbauten (unten), die oben schematisch dargestellt sind. Dabei sind (1) die spannungsführende Elektrode, (2) die Teflonplatte, (3) der Schaumkörper, (4) die Glasplatte, (5) die geerdete Gitterelektrode sowie (6) die IR-Kamera. Die weißgepunkteten Kreise zeigen die Lage des Schaumkörpers.	86
Abbildung 63:	Infrarot-Bilder während der Erwärmung des Al-Metallschaumkörpers für verschiedene experimentelle Aufbauten (unten), die oben schematisch dargestellt sind. Dabei sind (1) die spannungsführende Elektrode, (2) die Teflonplatte, (3) der Schaumkörper, (4) die Glasplatte, (5) die geerdete Gitterelektrode sowie (6) die IR-Kamera. Die weißgepunkteten Rechtecke zeigen die Lage des Schaumkörpers.	87
Abbildung 64:	Infrarot-Bilder während der Erwärmung des TiC-Schaumkörpers für verschiedene experimentelle Aufbauten (unten), die oben schematisch dargestellt sind. Dabei sind (1) die spannungsführende Elektrode, (2) die Teflonplatte, (3) der Schaumkörper, (4) die Glasplatte, (5) die geerdete Gitterelektrode sowie (6) die IR-Kamera. Die weißgepunktete Vielecke zeigen die Lage des Schaumkörpers.	88
Abbildung 65:	SiC-Schaum zwischen heißer Rundelektrode und kalter Gitterelektrode. Zudem sind die beiden faseroptischen Sensoren sowie die Stelle des Durchschlags (blauer Kreis) zu sehen.	89
Abbildung 66:	Erwärmungsverhalten des SiC-Schaumkörpers in Abhängigkeit von der Zeit und der eingesetzten HF-Leistung.	90
Abbildung 67:	Infrarot-Bilder während der Erwärmung des Fe/Cr-Schaumkörpers für verschiedene experimentelle Aufbauten (unten), die oben schematisch dargestellt sind. Dabei sind (1) die spannungsführende Elektrode, (2) die isolierende Teflonplatte (Dicke 3 mm), (3) der Schaumkörper, (4) die Glasplatte, (5) die geerdete Gitterelektrode sowie (6) die IR-Kamera. Die weißgepunkteten Linien zeigen die Lage des Schaumkörpers.	91
Abbildung 68:	Links: Foto des kontaktierten Al/Al ₂ O ₃ -Schaumkörpers. Rechts: IR-Bild des kontaktierten Al/Al ₂ O ₃ -Schaumkörpers während der Erwärmung. Nur in der Nähe der Kontaktstellen ist eine signifikante Erwärmung zu erkennen.	92
Abbildung 69:	IR-Bild des an beiden Seiten kontaktierten Metallschaumkörpers während der Erwärmungsphase. Es konnte nur eine sehr geringe Erwärmung des Schaumkörpers realisiert werden.	92
Abbildung 70:	Infrarotbild des mit Hilfe von zwei Metallstiften kontaktierten TiC-Schaumkörpers.	93
Abbildung 71:	Foto des mit Hilfe von zwei Aluminiumstreifen kontaktierten TiC-Schaumkörpers. Die Aluminiumstreifen wurden mit Hilfe von Drahtklammern an den Schaumkörper gepresst.	93

Abbildung 72:	Infrarotbild des mit Hilfe von zwei Aluminiumstreifen kontaktierten TiC-Schaumkörpers, links: Vorderseite, rechts: Rückseite.....	94
Abbildung 73:	IR-Bild des Fe/Cr-Schaumkörpers. Um Fehler durch einen von 1 unterschiedlichen Emissionskoeffizienten zu vermeiden, wurde die Temperatur zudem mit einem normalen Thermoelement gemessen.....	95
Abbildung 74:	Schematischer Darstellung des Aufbaus der MWA.	97
Abbildung 75:	Skizze der Positionen der vier Temperaturmesspunkte im Mikrowellenreaktor.	98
Abbildung 76:	Übersicht zu den ermittelten Temperaturen an den vier Messpunkten im Mikrowellenreaktor während des Versuchs mit TE im Reaktor. Gezeigt ist ein Ausschnitt aus dem Gesamtversuch. Folge der Vorlaufleistungen der Pulse: 100 W, 200 W, 300 W, 100 W, 200 W, 300 W, 400 W (jeweils von links nach rechts).	99
Abbildung 77:	Darstellung der Verläufe der Rücklaufleistungen und Temperaturen, die mit den FOS bestimmt wurden in dem Versuch ohne (linkes Diagramm) und dem mit TE (rechtes Diagramm) im Reaktor.	101
Abbildung 78:	Temperaturverläufe an den einzelnen Messpunkten bei Abwesenheit von TE im Reaktor und Nichtanliegen eines Volumenstroms.....	101
Abbildung 79:	Querschnitt des Applikationsraums der Mikrowellenanlage. Die braune Fläche stellt den zu untersuchenden Katalysator dar. Bei FOS1, FOS2, FOS3 und FOS4 handelt es sich um die Messpunkte der faseroptischen Temperatursensoren.....	102
Abbildung 80:	Mittels Infrarot- (links) und faseroptischer Temperatursensoren (rechts) ermittelte Temperaturverläufe im Hopcalit-Katalysator bei 150 W Vorlaufleistung, ohne Volumenstrom. (Aufnahme der Temperaturverläufe beider Sensorarten erfolgte simultan und wurde an dieser Stelle nur der Übersicht halber in separaten Diagrammen dargestellt.)	103
Abbildung 81:	Vergleich der Temperaturprofile beider Katalysatoren (links Hopcalit, rechts Edelmetall) bei $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und verschiedenen Vorlaufleistung der Mikrowellenstrahlung.....	104
Abbildung 82:	Vergleich der Temperaturprofile beider Katalysatoren (links Hopcalit, rechts Edelmetall) bei $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und verschiedenen Vorlaufleistung der Mikrowellenstrahlung.....	105
Abbildung 83:	Vergleich des Rücklaufleistungen ($P_{\text{rück}}$) und der Temperaturen am Reaktorausgang (T_{aus}) bei den Erwärmungsversuchen am Hopcalitkatalysator bei An- und Abwesenheit von CuO-Schichten im Schüttungsaufbau.	106
Abbildung 84:	Vergleich der Temperaturprofile im Hopcalit-Katalysator bei $16 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ mit (rechts) und ohne (links) zusätzliche CuO-Schichten.....	107
Abbildung 85:	Vergleich der resultierenden Rücklaufleistungen und Temperaturen am Reaktorausgang an den beiden Wabenkörperpackungen mit CuO-Schichten bei einem Volumenstrom von $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	108
Abbildung 86	Darstellung der Verläufe der Rücklaufleistung und der Temperaturen an den FOS mit beginnender Ausbildung der Glutnester.	109
Abbildung 87:	Darstellung der Wabenkörperkatalysatoren nach den Versuchen zu Steigerung der Erwärmbarkeit durch CuO-Späne. Links: Hopcalitkatalysator mit CuO-Schicht. Rechts: Edelmetallkatalysator.....	110
Abbildung 88:	Skizze der Positionen der einzelnen Temperaturmesspunkte im Mikrowellenreaktor bzw. Drahtgeflechtkatalysator.	111

Abbildung 89:	Verlauf der Rücklaufleistung und der Temperaturen im Drahtgeflechtkatalysator mit Volumenstrom (linkes Diagramm) und ohne (rechtes Diagramm).	112
Abbildung 90:	Fotografien der gebildeten Glutnester in dem Drahtgeflechtkatalysator. Die Aufnahmen erfolgten durch die mit Löchern versehene Seitenwand des Applikationsraumes der MWA.	113
Abbildung 91:	Links: Verlauf der Temperatur des Luftvolumenstroms am Rektorausgang und der Rücklaufleistung. Die entsprechenden Vorlaufleistungen betragen dabei 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1250, 1300, 1350 und 1400 W. Rechts: Auftragung der Temperaturen des Luftvolumenstroms am Rektorausgang in Abhängigkeit der entsprechenden Vorlaufleistungen.	113
Abbildung 92:	Fotografien des mit Ruß beladenen Drahtgeflechtkatalysators nach der Bestrahlung mit Mikrowellen. Links: Nach Bestrahlung mit einer Mikrowellenvorlaufleistung von max. 1100 W. Rechts: Nach Bestrahlung mit einer Mikrowellenvorlaufleistung von max. 1400 W.	114
Abbildung 93:	Verläufe der Rücklaufleistungen, der Temperaturen am Rektorausgang und der Kohlenstoffdioxidkonzentrationen während der beiden Versuche zum Rußabbrand auf dem Drahtgeflechtkatalysator. Links: Versuch bis 1100 W Vorlaufleistung. Rechts: Versuch bis 1400 W Vorlaufleistung.	115
Abbildung 94:	Schematische Darstellung der entwickelten Versuchsanlage; links: ohne E-Statik und Katalysatorpackung auf Höhe des Abgaseintrittes; rechts: mit E-Statik und nachgeordneter Katalysatorpackung vor Abgasaustritt.	116
Abbildung 95:	Fotos der Drahtgestrickkatalysatoren am Kaminofen KO1 nach Versuchsende; links: Verblockung des freien Strömungsquerschnittes (10 Abbrände); rechts Rußabbrand durch ausreichend hohe Katalysatortemperaturen (14 Abbrände)	118
Abbildung 96:	Darstellung der Temperatur- und Zugverläufe für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1.	118
Abbildung 97:	Darstellung der O ₂ -Konzentrationen für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1.	119
Abbildung 98:	Darstellung der CO-Konzentrationen bei 13% O ₂ für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1.	119
Abbildung 99:	Darstellung der Org.C-Konzentrationen bei 13% O ₂ für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1.	120
Abbildung 100:	Darstellung der Methan-Konzentration bei 13% O ₂ für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1.	121
Abbildung 101:	Darstellung der Acetylen-Konzentrationen bei 13% O ₂ für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1.	121
Abbildung 102:	Darstellung der Summen-Konzentrationen an aromatischen Verbindungen bei 13% O ₂ für die Versuchsvarianten 1 (links) und 2 (rechts) am Kaminofen KO1.	122
Abbildung 103:	Gesamtstaub-Konzentrationen der untersuchten Stückholz-Kaminöfen mit vorgeschalteter elektrostatischer Staubabscheidung (Sternelektrode, negative Korona, $U = 25$ bis 30 kV) und katalytischer Nachverbrennung (zwei Katalysatoren); links: einfacher Kaminofen KO1; rechts: hochwertiger Kaminofen KO2.	123
Abbildung 104:	Partikelanzahlgrößenverteilung im Roh- bzw. Reingas für die beiden Kaminöfen (links: KO1, rechts: KO2).	124
Abbildung 105:	Verlauf der CO- und Org.-C-Konzentrationen mit Kombination von elektrostatischer Staubabscheidung (Sternelektrode, negative Korona, $U = 25$ bis	

	30 kV) und katalytischer Nachverbrennung (zwei Katalysatoren); links: einfacher Kaminofen KO1; rechts: hochwertiger KO2	124
Abbildung 106:	Staubgebundene EC/OC-Emissionen des hochwertigen Kaminofens nach der Versuchsanlage	125
Abbildung 107:	Staub- und CO-Konzentrationen sowie staubgebundene PAK-Emissionen (16 EPA-PAK) des hochwertigen Kaminofens mit nachgeschalteter Versuchsanlage zur kombinierten elektrostatischen und katalytischen Abgasreinigung	126
Abbildung 108:	Technikumsversuchsanlage mit faradayschem Schutzkäfig	128
Abbildung 109:	Links: Foto während der Herstellung der gewickelten Katalysatorscheibe, bestehend aus Heizdraht und Drahtband. Mitte: IR-Bild während der Erwärmung, wobei die Spannung an beiden sich am Rand der Scheibe befindlichen Drahtenden angelegt wurde. Rechts: IR-Bild während der Erwärmung, wobei die Spannung zwischen einem Drahtende und der Scheibenmitte (= Drahtmitte) angelegt wurde	129
Abbildung 110:	Infrarot-Bilder während der ohmschen Erwärmung, nachdem der am Rand der Scheibe angelegte Pol durch die zusätzliche Kontaktierung des zweiten Heizdrahtendes sowie der beiden Enden des Drahtgewebendes verbessert wurde.	130
Abbildung 111:	Foto der Katalysatorscheibe, nachdem das Isolierband mit eingewickelt wurde.	130
Abbildung 112:	Infrarotbilder nach dem Anlegen einer Spannung von 50 V zum Zeitpunkt $t = 0$ min. Zum Zeitpunkt $t = 20$ min wurde die Spannung auf 60 V erhöht. (Bilder: links – $t = 7$ min, Mitte – $t = 13$ min, rechts – $t = 22$ min)	131
Abbildung 113:	Histogramm des in Abbildung 112 rechts dargestellten IR-Bildes	131
Abbildung 114:	Erwärmungsverhalten der Katalysatorscheibe, bei der die einzelnen Wicklungen zueinander isoliert und mit einem Heizdraht versehen wurden. Die schraffierten Flächen markieren Bereiche, in denen die Temperaturmessung nicht kalibriert ist. ...	132
Abbildung 115:	Erwärmungsverhalten der Katalysatorscheibe, bei der zwar die einzelnen Windungen zueinander isoliert waren, die Scheibe jedoch nicht mit einem Heizdraht ausgestattet war.	133
Abbildung 116:	Links: Erwärmungsverhalten (maximale und mittlere Temperatur des Metallgewebes) der Katalysatorscheibe. Rechts: IR-Bild der Katalysatorscheibe gegen Ende der Erwärmung. Das Metallgewebe hat eine durchschnittliche Temperatur von etwa 370 °C. Die schraffierten Flächen markieren Bereiche, in denen die Temperaturmessung nicht kalibriert war	134
Abbildung 117:	Schaltbild der Messanordnung zur Bestimmung des Widerstands bei den Untersuchungen.	135
Abbildung 118:	Widerstandsänderung beim Aufheizen der Versuchsanordnung mit zwei Metern des Heizdrahtes 1 in drei aufeinanderfolgenden Versuchen. (1H, 2H, 3H entspricht Widerstandsänderung beim Heizen im 1., 2. und im 3. Versuch)	136
Abbildung 119:	Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Alterung einer NiCr25-Legierung (links) und Widerstandsänderung bei der Alterung bei 400 °C in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (rechts) [32]	137
Abbildung 120:	Widerstandsänderung beim vierten und fünften Heizen (4H/5H) und Abkühlen (4K/5K) von 1,88 m Heizdraht 1.	138
Abbildung 121:	Linearer Fit der Widerstandsänderung der fünften Aufheizung (5H) sowie der vierten und fünften Abkühlung (4K/5K) von Heizdraht 1	138

Abbildung 122:	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Kupfer. (Rot: mit Kupferkabel aufgenommene Messwerte (MW) mit zugehörigem Fit; schwarz: Literaturwerte (LW) [33] mit zugehörigem Fit).....	139
Abbildung 123:	Thermokamerabilder der beiden Heizdrähte (links: 1, rechts: 2) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind zudem die für die Auswertung genutzten Temperaturmesspunkte.....	140
Abbildung 124:	Temperatur in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei der ohmschen Erwärmung von Heizdraht 1 (links) und Heizdraht 2 (rechts).	140
Abbildung 125:	Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bei der ohmschen Erwärmung der Versuchsanordnung mit jeweils zwei Meter Heizdraht 1 (links) und Heizdraht 2 (rechts).	141
Abbildung 126:	Widerstandsänderungen des Heizdrahtes 1 (NiCr8020) in Abhängigkeit von der Zeit, der Spannung und der Temperatur während eines Erwärmungsexperimentes, bei dem die Luft ohmsch durch den Heizdraht sowie extern mit Hilfe eines Ofens erwärmt wurde.	142
Abbildung 127:	Rohrheizkörper der Firma Türk+Hillinger.	143
Abbildung 128:	Temperatur des Rohrheizkörpers (Türk+Hillinger) und die dabei eingebrachte Leistung in Abhängigkeit von der Spannung.	143
Abbildung 129:	Widerstand des Rohrheizkörpers (Türk+Hillinger) in Abhängigkeit von der Temperatur.....	144
Abbildung 130:	Technische Prinzipskizze des Konzepts der ERF.....	147
Abbildung 131:	Technische Prinzipskizze des Konzepts des MFK.....	148

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht über kommerziell verfügbare Katalysatoren für Biomassefeuerungen und im Labormaßstab untersuchte Katalysatorsysteme.....	4
Tabelle 2:	Übersicht der am Markt verfügbaren sekundären Emissionsminderungsaggregate für Kleinfeuerungsanlagen.....	8
Tabelle 3:	Liste der relevanten Patentschriften.....	10
Tabelle 4:	Prüfwerte Kaminofen Wodtke Modell „COPA“ KK94 gemäß DIN EN 13240 nach RWE Power AG.....	15
Tabelle 5:	Als interner Standard verwendete Verbindungen mit ihren molaren Massen und ihren Konzentration in der verwendeten Stammlösung.....	19
Tabelle 6:	Parameter der GC-MS-Analyse.....	19
Tabelle 7:	Untersuchte Feinstaubproben mit Angaben zur Verbrennung (Brennstoff, Feuerung mit/ohne Katalysator), Probenahme (Vorgehensweise und Temperatur), Datum der Probenahme (PN), Datum der Lagerung (LG) und eingesetzte Staubmenge.....	21
Tabelle 8:	Ergebnisse der Brennstoffanalysen für die unterschiedlichen Holzbrennstoffe	22
Tabelle 9:	Übersicht der durchschnittlichen und maximalen Abgastemperaturen und-volumenströme als Mittelwerte der unterschiedlichen Abbrandzyklen.....	23
Tabelle 10:	Übersicht der durchschnittlichen und maximalen Kaminzugs und Verbrennungsverhältnis als Mittelwerte der unterschiedlichen Abbrandzyklen	25
Tabelle 11:	Übersicht der Ergebnisse als Mittelwerte (35 min Abbrand) der einzelnen Schadstoffkomponenten für den jeweiligen Holzbrennstoff	29
Tabelle 12:	Messwerte der Gesamtstaubmessung der verschiedenen Brennstoffe in Anlehnung an die VDI 2066 nach den beiden Probenahmeverfahren	29
Tabelle 13:	EC/OC Konzentration der verschiedenen Brennstoffe	30
Tabelle 14:	Überblick über die detektierten PAK mit zugehörigen Fragmenten und möglichen Strukturformeln (Strukturformeln aus www.chemspider.com).....	35
Tabelle 15:	Überblick über die zusätzlich detektierten PAK mit Molekülpeak und möglichen Strukturformeln aus der Analyse mit dem GC-MS AGILENT 6890 und einer Säulentemperatur bis zu 310 °C sowie Derivatisierung mit BSTFA (Strukturformeln aus www.chemspider.com).....	37
Tabelle 16:	Überblick über die detektierten Benzolderivate (Strukturformeln aus www.chemspider.com).....	38
Tabelle 17:	Messwerte der Anorganik-Analyse für die verschiedenen Brennstoffe bezogen auf die Staubmasse.....	42
Tabelle 18:	Metallgehalte der Staubproben in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff	43
Tabelle 19:	Übersicht der Proben für die thermoanalytischen Untersuchungen.....	44
Tabelle 20:	Emissionsgrenzwerte und Mindestwirkungsgrade für ausgewählte Einzelraumfeuerungsanlagen für feste Brennstoffe [69]	48
Tabelle 21:	Vor- und Nachteile sekundärseitiger Minderungsmaßnahmen.....	49
Tabelle 22:	Vergleich der kinetischen Parameter (frischer Zustand)	60

Tabelle 23:	Zusammenfassung der mittels Stickstoffsorption ermittelten Parameter der einzelnen Katalysatoren.....	66
Tabelle 24:	Parameter der GC-MS-Analyse bei der Messung von Toluol.....	69
Tabelle 25:	Messwerte der Erwärmungsversuche beider Katalysatoren durch Mikrowellen bei einem Volumenstrom von $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	104
Tabelle 26:	Messwerte der Erwärmungsversuche beider Katalysatoren durch Mikrowellen bei einem Volumenstrom von $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	105
Tabelle 27:	Abbau- bzw. Abscheidegrade in % durch elektrostatische Vorabscheidung und katalytische Nachverbrennung (Sternelektrode, negative Corona, $U = 25$ bis 30 kV , zwei Katalysatoren).....	125
Tabelle 28:	Übersicht der untersuchten Versuchsvariationen.....	126
Tabelle 29:	Daten zur Berechnung der THG-Minderung.....	152

Literaturverzeichnis

- [1] IUTA, FEM, Entwicklung eines Katalysators aus Abfällen der spanenden Metallbearbeitung zur Abluftreinigung, Abschlussbericht AIF, 2004
- [2] ERICH, E. (IUTA), Quantifizierung und Optimierung der Minderung von Feinstaub-, Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen aus holzbetriebenen Kleinfeuerungsanlagen durch thermoelektrische und katalytische Effekte, Abschlussbericht FNR, 2009
- [3] SATTLER, M., Staubabscheider für den Hausbrand (<50 KW), Langenbruck, 2007
- [4] SCHEICHER, A., Firecat® Katalysator, Internet – Broschüre der Firma gs-components handelsgmbH, 2007
- [5] DR PLEY GMBH.: ChimCat®RETRO, Katalysatoren für die Biomassefeuerung, Internet – Broschüre der Dr Pley Environmental GmbH, 2010
- [6] OZIL, F.; TSCHAMBER, V.; HAAS, F.; TROUVE, G.: Efficiency of catalytic processes for the reduction of CO and VOC emissions from wood combustion in domestic fireplaces. *Fuel Processing Technology* 90, 2009, 1053–1061
- [7] OZIL, F.; TSCHAMBER, V.; HAAS, F.; TROUVE, G.: A catalytic solution to reduce pollutant emissions generated by heating wood: the “Zero-CO” Domestic fireplace. *Proceeding 18th European Biomass Conference and Exhibition*, Lyon, 2010
- [8] HEIDENREICH S.; NACKEN, M.; HACKEL, M.; SCHAUB, G: Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams, *Powder Technology* 180, 2008, 86–90
- [9] SARACCO, G.; SPECCHIA, V.: Catalytic filters for the abatement of volatile compounds, *Chemical Engineering Science* 55, 2000, 897-908
- [10] CARNÖ, J.; BERG, M.; JÄRAS, S.: Catalytic abatement of emissions from small-scale combustion of wood: A comparison of the catalytic effect in model and real flue gases, *Fuel* 75, 1996, 959-965
- [11] FERRANDON, M.; BERG, M.; BJÖRNBOM, E: Thermal stability of metal-supported catalysts for reduction of cold-start emissions in a wood-fired domestic boiler, *Catalysis Today* 53, 1999, 647–659
- [12] AHLSTRÖM-SILVERSAND, A. F., ODENBRAND, C. U. I.: Thermally sprayed wire-mesh catalyst for the purification of flue gases from small-scale combustion of bio-fuel – Catalyst preparation and activity studies. *Applied Catalysis A:General* 153, 1997, 177-201
- [13] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.): Energie aus Biomasse, Grundlagen Techniken und Verfahren; Springer Berlin Heidelberg; 2009
- [14] KLÖPPFER, W.: Atmosphärische Methan als Treibhausgas – Quellen, Senken und Konzentration in der Umwelt, *Umweltwissenschaften und Schadstoff – Forschung*, 2, 1990, 163-169
- [15] KLIPPEL, N.; NUSSBAUMER, N.: Wirkung von Verbrennungspartikeln – Vergleich der Gesundheitsrelevanz von Holzfeuerungen und Dieselmotoren, Schlussbericht, ISBN 3-908705-16-9, Bern, März 2007
- [16] LAVRIC, E. D.; KONNOV, A. A.; DE RUYCK, J.: Dioxin levels in wood combustion – a review, *Biomass and Bioenergy* 26, 2004, 115-145
- [17] DUMLER-GRADL, R.; THOMA, H.; VIERLE, O.: Research program on dioxin/furan concentration in chimney soot from house heating systems in Bavarian area, *Organohalogen Compounds* 22, 1995, 115-118

- [18] SCHAUER, J. J.; KLEEMAN, M. J.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic compounds from Fireplace Combustion of Wood, *Environmental Science and Technology* 35, 2001, 1716 – 1728
- [19] MCDONALD, J. D.; ZIELINSKA, B.; FUJITA, E. M.; SAGEBIEL, J. C.; CHOW, J. C.; WATSON, J. G.: Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion, *Environmental Science and Technology* 35, 2000, 2080-2091
- [20] HEDBERG, E.; KRISTENSSON, A.; OHLSSON, M.; JOHANSSON, C.; JOHANSSON, P.; SWIETLICKI, E.; VESELY, V.; WIDEQVIST, U.; WESTERHOLM, R.: Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove, *Atmospheric Environment* 36, 2002, 4823–4837
- [21] SCHMIDL, C.; MARR, L.; CASEIRO, A.; KOTIANOVÁ, P.; BERNER, A.; BAUER, H.; KASPER-GIEBL, A.; PUXBAUM, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmospheric Environment* 42, 2008, 126-141
- [22] FINE, P. M.; Cass, G. R.; SIMONEIT, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States, *Environmental Science and Technology* 35, 2001, 2665-2675
- [23] LAUNHARDT, T.: Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung fester Biomasse in Kleinanlagen, *Dissertation*, TU München, 2002
- [24] LAUNHARDT, T.; STREHLER, A.; THOMA, H.; VIERLE, O.; DUMLER-GRADL; R.: PCDD/F and PAH- emission from house heating systems, *Chemosphere* 37, 1998, 2013-2020
- [25] PIEPER, A.: Untersuchungen zur Schadstoffbildung und Emissionsminderung der energetischen Verwertung von Resthölzern in Kleinf Feuerungsanlagen, *Dissertation*, TU Braunschweig, 2001
- [26] THANNER, G.; MOCHE, W.: Emission von Dioxinen, PCBs und PAHs aus Kleinf Feuerungen, *Monographien Band 153*, Umweltbundesamt Wien, 2002
- [27] TISSARI, J.; LYYRÄNEN, J.; HYTÖNEN, K; JOKINIEMI, J.: A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion, *Atmospheric Environment* 41, 2007, 8330–8344
- [28] SCHÜTH, F.: Schlüsseltechnologien der chemischen Industrie – Heterogene Katalyse, *Chem. Unserer Zeit* 40, 2006, S. 92-103
- [29] LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (HRSG.): Katalytische Oxidation in der Gasphase – Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, 1996, Karlsruhe
- [30] NIGROVSKI, B.; SCHOLZ, P.; ONDRUSCHKA, B.: Katalysatoren zur Totaloxidation von flüchtigen organischen Komponenten, *Chemie Ingenieur Technik* 79 Nr. 12, 2007, S. 2083-2088
- [31] INFILTEC GMBH (HRSG.): Gesamtkatalog FVG7, 2003, Speyer am Rhein/Deutschland
- [32] AL-AQL, A. A.: Electrical resistivity measurements in Ni-Cr alloys, *Materials and Design* 24, 2003, S. 547-550
- [33] LIDE, D. R. (Chefredakteur): Handbook of Chemistry and Physics 76th Edition, 1995-1996, S. 12-46, CRC Press
- [34] HECK, R.M.; GULATI, S.; FARRAUTO, R.J.: The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chemical Engineering Journal* 82, 2001, S. 149-156
- [35] NJAGI, E.C.; CHEN, C.; GENUINO, H.: Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method, *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 2010, S.103-110

- [36] MORGAN, K.; COLE, K.J.; GOGUET, A.: TAP studies of CO oxidation over CuMnOx and Au/CuMnOx catalysts, *Journal of Catalysis* 276, 2010, S. 38-48
- [37] DIEHL, F.; BARBIER JR., J.; DUPREZ, D.: Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al₂O₃. Influence of the structure of the molecule on its reactivity, *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 2010, S. 217-227
- [38] CHOUDHARY, T.V.; BANERJEE, S.; CHOUDHARY, V.R.: Catalysts for combustion of methane and lower alkanes, *Applied Catalysis A: General* 234, 2002, S. 1-23
- [39] LIOTTA, L.F.: Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, *Applied Catalysis B: Environmental* 100, 2010, S. 403-412
- [40] MUSIALIK-PIOTROWSKA, A.; SYCZEWSKA, K.: Combustion of volatile organic compounds in two-component mixtures over monolithic perovskite catalysts, *Catalysis Today* 59, 2000, S. 269-278
- [41] BARTHOLOMEW, C.H.: Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General* 212, 2001, S. 17-60
- [42] MÜNCH, W.: Elektrische und magnetische Eigenschaften der Materie, B.G. Teubner, 1987
- [43] KREMER, F., SCHÖNHALS, A.: Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2002
- [44] Thermisches Verhalten von C/C-SiC,
http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/1999/352/pdf/352_1.pdf, 1998
- [45] http://www.kaminag-beka.ch/ruegg_zumikron.pdf, 28. April 2011
- [46] <http://www.holz-kraft.de>, 28. April 2011
- [47] <http://www.grieder.ch/resources/OekoslofeFlyer.pdf>, 28. April 2011
- [48] SCHMATLOCH, V.: Feinstaubfilter für Einzelfeuerstätten: Praxiserprobung und Optimierung eines Kaminofens mit einem Modul zur Partikelemissionsminderung bei gleichzeitiger Steigerung der Energieeffizienz, *Abschlussbericht FNR-Vorhaben*, 2007, FKZ 22021906
- [49] http://www.spartherm.com/fileadmin/user_upload/spartherm/prospekte/flyer_airbox.pdf, 28. April 2011
- [50] SATTLER, M.: Staubabscheider für häusliche Feuerstätten mit Infos für den Rauchfangkehrer, *Der Rauchfangkehrer* 7, 2008, S. 4-6
- [51] SATTLER, M.: Staubabscheider für den Hausbrand (< 50 kW) – In der Schweiz erhältliche oder kurz vor der Einführung stehende Systeme - Mit praktischen Informationen für Kaminfeger, Langenbruck / Schweiz 2007
<http://www.so.ch/fileadmin/internet/bjd/bumaa/pdf/luft/staubabscheider.pdf>
- [52] http://www.schraeder.com/cms/deu/schraeder_presse/presseberichte/al-top-gegen-feinstaub.html, 28. April 2011
- [53] <http://www.th-alternativ-energie.de/Download.51.0.html>, 19. Juli 2010
- [54] HENRIKSEN, E. in Fachgespräch „Partikelabscheider in häuslichen Feuerungen“, Leipzig 2010
- [55] <http://www.ruff-kat.de>, 17. Dezember 2009
- [56] <http://www.bioflam.de/downloads/Prospekt%20Integralfeuerung.pdf>, 28. April 2011
- [57] http://www.energieinstitut.at/HP/Upload/Dateien/Praesentation_Koeb_Siegfried.pdf, 10. November 2009

- [58] <http://www.holzenergie-symposium.ch/Dokumente/Referate10/15%20Scheibler%20Metallfilter.pdf>, 01. November 2009
- [59] KALISCH, A.; ADLER, J. in Seminarveranstaltung der FNR: Emissionsminderung bei Kleinfeuerungsanlagen mit Biobrennstoffen, sekundäre Maßnahmen und Konzepte, November 2008
- [60] KALISCH, A.; ADLER, J.: Keramikfilter in der Abgasanlage zur Staubminderung von Biomassefeuerungsanlagen, *Abschlussbericht FNR-Vorhaben*, 2009, FKZ 22022006.
- [61] <http://www.carbonizer.de/download/carbonizer.pdf>, 19. April 2011
- [62] <http://www.bomat.de/fileadmin/german/PDF/Info.pdf>, 28. April 2011
- [63] <http://www.iseli-ag.ch/iseli/Der-Rauchgaswaescher-Racoonizer.html>, 28. April 2011
- [64] http://ferro-waermetechnik.de/pdf_katalog/4_bio/4_biomasse_ges_INT_20101013.pdf, 28. April 2011
- [65] <http://www.schraeder.com>, 28. April 2011
- [66] http://www.dibt.de/de/zv/NAT_n/zv_referat_III5/SVA_7.htm, (Z-7.4-3442), 23 Juni 2011
- [67] HOFF, D.; MEYER, J.; KASPER, G.: Influence of the residual carbon content of biomass fly ashes on the filtration performance of ceramic surface filters at high temperatures, *Powder Technology*, 180, 2008, 172–177
- [68] LIODAKIS, S.; KATSIGIANNIS, G.; KAKALI, G.: Ash properties of some dominant Greek forest species, *Thermochimica Acta*, 437, 2005, 158–167
- [69] Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen – 1. BImSchV)
- [70] BANK, M.: Basiswissen Umwelttechnik: Wasser, Luft, Abfall, Lärm Umweltrecht. Vogel Buchverlag, Würzburg, 1994
- [71] FARRAUTO, R. J.; HOBSON, M. C.; KENNELLY, T.; WATERMAN E. M.: Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane, *Applied Catalysis A: General*, 81, 1992, 227–237
- [72] HARTMANN, I.: Untersuchungen zur Katalytischen Nachverbrennung von Luftschadstoffen mit Unterstützung durch Mikrowellenenergie, Dissertation, Universität Leipzig, 2007
- [73] STANMORE, B. R.; BRILHAC, J. F.; GILOT, P.: The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon* 39, 2001, 2247–2268
- [74] BINDIG, R.: Mikrowellen-assistierte katalytische Nachverbrennung von Abgasen aus Biomassekleinfeuerungsanlagen, Masterarbeit, Universität Leipzig, 2009
- [75] JIPING C.; RUSTUM R.; DINESH A.: Experimental proof of major role of magnetic field losses in microwave heating of metal and metallic composites, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* 20, 2001, 1561-1563
- [76] STRUSCHKA, M.; KILGUS, D.; SPRINGMANN, M.; BAUMBACH, F.: Effiziente Bereitstellung aktueller Emissionsdaten für die Luftreinhaltung, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart, UFOPLAN-Nr.: 20542322, Umweltbundesamt, UBA-FB 001217, 2008
- [77] ROGERS, T. H.; PICGOTW, C. S.; BAHLKE, W. H.; JENNINGS, J. M.: The Catalytic Oxidation Of Carbon Monoxide, *The Journal Of The American Chemical Society with which has been incorporated the American Chemical Journal*, Vol. 83, 1921, 1973-1982

- [78] MUSICK, J. K.; WILLIAMS F. W.: Hopcalite Catalyst for Catalytic Oxidation of Gases and Aerosols, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, Vol. 14, No. 4, 284-286

Thesepapier: Katalytisch unterstützte Minderung von Emissionen aus Biomasse-Kleinfeuerungsanlagen

In der vorliegenden Arbeit wurden aussichtreiche katalytische Abgasreinigungsprinzipien für den Einsatz unter Abgasbedingungen untersucht und an die Anlagengröße von Biomasse-Kleinfeuerungsanlagen angepasst. Hinsichtlich der im Vergleich zu stationären Volllastzuständen emissionsreichen Anfahr- und Ausbrandphasen bei relativ niedrigen Abgastemperaturen wurden die Möglichkeiten der direkten Beheizung des Katalysatorsystems als aussichtsreiche Verfahrensoptimierungen getestet.

Als Katalysatoren wurden zwei zylindrische Monolithwabenkörper mit einem Durchmesser von 4,66 Zoll, einer Länge von 6 Zoll und einer Zelldichte von 400 cpsi verwendet. Das Trägermaterial war in beiden Fällen Cordierit. Auf dem Trägermaterial war ein Washcoat aus Al_2O_3 aufgebracht. Der Washcoat enthielt im Falle des einen Katalysators Hopcalit als katalytisch aktive Komponente. Der Washcoat des zweiten Katalysators enthielt die Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium im Verhältnis 6:11:1. Der Edelmetallgehalt betrug $2,61 \text{ mg cm}^{-3}$. Die Edelmetallzusammensetzung und deren Gehalt im Washcoat sind dabei vom Hersteller für die Anwendung in Automobilabgas optimiert worden (Standardprodukt). Detailliertere Angaben zum Hopcalit-Katalysator wurden vom Hersteller nicht gemacht. Des Weiteren wurden Drahtgeflechte mit Edelmetallbeschichtung getestet. Alle Katalysatoren wurden von der Firma Heraeus hergestellt.

Die Untersuchungen zur Kombination von Katalyse und Elektrostatik erfolgten an einer eigens dafür entwickelten Anlage. Diese Anlage ist in der Bauform vergleichbar mit einem Rohrelektrofilter, wobei zusätzlich zur elektrostatischen Staubabscheidung ein Katalysator integriert werden kann. Zur experimentellen Optimierung des Staubabscheidegrades wurden zwei unterschiedliche Elektrodenformen eingesetzt. Elektrode Nummer 1 bestand aus drei parallel angeordneten Edelstahldrähten mit einem Drahtdurchmesser von jeweils 0,17 mm und einer Gesamtlänge von 450 mm. Diese Drähte wurden sternförmig mit einem Elektrodenabstand von 80 mm in der Mitte der zylindrischen Abscheideelektrode angeordnet. Elektrode Nummer 2 bestand aus einer Zylinderbürste mit einem Besatzdrahtdurchmesser von 0,15 mm, einem Drehdrahtdurchmesser von 3 mm, einem Bürstendurchmesser von 15 mm und einer wirksamen Länge von 800 mm.

Die vorgestellten experimentellen Untersuchungen zeigen, dass eine gute Minderung sowohl von CO als auch von organischen Verbindungen durch katalytische Nachverbrennung möglich ist. Neben der Entwicklung speziell adaptierter Katalysatoren ist es aber notwendig, durch kombinierte Verfahren eine zusätzliche Staubabscheidung zu erzielen, da herkömmliche Katalysatoren nicht zur Abscheidung und Zurückhaltung von Feinstäuben geeignet sind bzw. ihre Aktivität durch Staubablagerungen auf der aktiven Oberfläche verlieren würden, wenn diese gleichzeitig als Filter fungieren würden. Um ausreichend hohe Reaktionstemperaturen und damit eine Totaloxidation der Schadstoffe zu ermöglichen, ist im Regelfall eine externe Beheizung, vorzugsweise über elektrische Verfahren, notwendig. Damit lassen sich die Schadgasemissionen vor allem in den kritischen An- und Ausbrandphasen weiter senken.

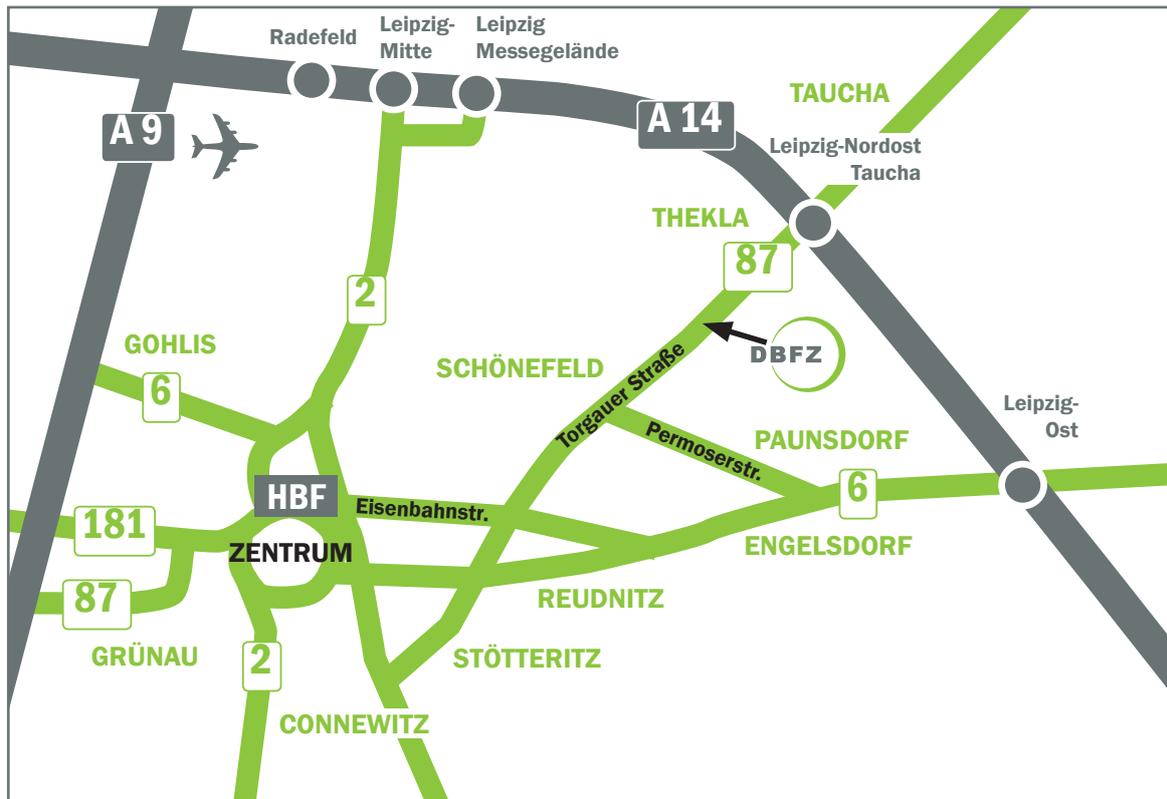
Die analysierten Feinstaubproben zeigten eine Bandbreite verschiedener organischer Kohlenstoffverbindungen, darunter Aliphaten, Benzolderivate und PAK. Der Feinstaub aus der Verbrennung von Fichtenholz zeigte deutlich höhere PAK-Gehalte und auch eine höhere Vielfalt an polyzyklischen aromatischen Verbindungen im Vergleich zum Buchenholz. Bei dem Vergleich der Proben aus Feuerungen mit und ohne Katalysator konnten keine signifikanten Unterschiede

festgestellt werden. Prinzipiell ist eine Behandlung mit Ozon für die Totaloxidation von Kohlenstoffverbindungen aus der Asche geeignet. Damit wäre auch eine Entfernung von an der mineralischen Asche sorbierten nichtflüchtigen organischen Verbindungen wie PAK oder Dioxinen bzw. deren Vorläuferverbindungen möglich. In den Untersuchungen wurde die Oxidation von organischen Verbindungen an Hand der Kohlenstoffdioxidbildung sowie der Kohlenstoffanalyse von Ascheproben vor und nach der Behandlung im mit Ozon beladenen Sauerstoffstrom bei Temperaturen bis 650 °C nachgewiesen. Da bei der eingesetzten Asche jedoch schon vor der Behandlung keine toxischen Verbindungen (wie z.B. PAK) detektiert wurden, konnte auch nicht deren Abbau untersucht werden. Zur Klärung des Potenzials dieses Prozesses sollten weitere Untersuchungen mit einer mit toxischen Verbindungen stärker belasteten Asche durchgeführt werden, um zu überprüfen, inwieweit und unter welchen Bedingungen eine Totaloxidation oder ein Abbau zu weniger toxischen Verbindungen möglich ist.

Die elektrostatische Vorabscheidung der Stäube kann die Staubbelastung des Katalysators deutlich reduzieren. Damit lässt sich eine Verblockung des freien Strömungsquerschnittes verhindern, wodurch die Standzeit erhöht und die Reinigungsintervalle verlängert werden können. Ein Einfluss der katalytischen Abgasnachbehandlung auf die Staubzusammensetzung konnte anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht eindeutig nachgewiesen werden, ein drastischer Einfluss kann aber auf Grund der Untersuchungen ausgeschlossen werden. Zur detaillierteren Untersuchung ist es jedoch notwendig, die Staubprobenahme auf Basis von speziellen Prüfverfahren in einer größeren Messreihe durchzuführen. Die größere Stichprobe ist dann auf Basis von GC/MS-Verfahren hinsichtlich der PAK- und PCDD/PCDF-Gehalte zu analysieren.

Um die Wirksamkeit des Katalysators für Kleinf Feuerungsanlagen während des gesamten Verbrennungsvorganges zu gewährleisten, muss dieser zu jedem Zeitpunkt der Verbrennung die für die katalytische Umsetzung erforderliche Mindesttemperatur aufweisen. Wie die durchgeführten Messungen ergeben haben, ist eine Beheizung des Katalysators in den Anfahr- und Abbrandphasen der Verbrennung bzw. beim Nachlegen notwendig. In der stationären Verbrennungsphase entstehen bei einer guten Verbrennungsluftregelung in der Regel nur geringe Emissionen und die Verbrennungswärme ist ausreichend für eine katalytische Umsetzung. Schließlich ist dies jedoch abhängig von der Positionierung des Katalysators und ebenso von der Qualität der Verbrennung. Weiterhin kann es bei längerem Betrieb zu einer Verblockung des Katalysators durch Ruß- und Aschebestandteile kommen. Daher sind ein Abbrandmodus, bei dem der Katalysator auf eine hohe Temperatur gebracht wird und Rußablagerungen oxidiert werden, sowie ein Reinigungsmechanismus, durch den die Aschebestandteile vom Katalysator abgetrennt werden, sinnvoll.

Eine Erwärmung der untersuchten Katalysatoren bis hin zu ausreichend hohen Temperaturen konnte bisher mit Hilfe sowohl der ohmschen als auch der dielektrischen Erwärmung erreicht werden. Im Mikrowellenfeld ließ sich der Hopcalitwabenkörperkatalysator stärker erwärmen, als der Edelmetallwabenkörperkatalysator. Durch Einbringung von zusätzlichem mikrowellenaktiven Material (z.B. CuO) in den Packungsaufbau konnte eine Steigerung der Erwärmbarkeit erzielt werden. Die Temperaturen die am Drahtgeflechtkatalysator durch Erwärmung mittels Mikrowellen erzielt werden konnten, erwiesen sich ebenfalls als sehr vielversprechend. Der Abbrand des Rußes auf dem Drahtgeflechtkatalysator im Mikrowellenfeld konnte nachgewiesen werden.



Anfahrt

... mit dem Zug:

Ankunft Leipzig Hauptbahnhof; Straßenbahn Linie 3/3E (Richtung Taucha/Sommerfeld) bis Haltestelle „Bautzner Straße“; Straße überqueren, Parkplatz rechts liegen lassen und geradeaus durch das Eingangstor Nr. 116, nach ca. 150 m links.

... mit dem Auto:

Über die Autobahn A 14; Abfahrt Leipzig Nord-Ost, Taucha; Richtung Leipzig; Richtung Zentrum, Innenstadt; nach Jet Tankstelle links einfahren (siehe „... mit dem Zug“).

... mit der Straßenbahn

Linie 3/3E Richtung Taucha/Sommerfeld bis zur Haltestelle „Bautzner Straße“ (siehe „... mit dem Zug“).

Impressum

Herausgeber

DBFZ Deutsches BiomasseForschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig, mit Förderung des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Kontakt

DBFZ Deutsches BiomasseForschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133
info@dbfz.de
www.dbfz.de

Geschäftsführung

Prof. Dr.-Ing. Frank Scholwin
(wissenschaftlicher Geschäftsführer)
Daniel Mayer
(administrativer Geschäftsführer)

DBFZ Report Nr. 6

ISSN: 2190-7943

Bilder: Deutsches BiomasseForschungszentrum (DBFZ)

Druck: Fischer Druck

DBFZ, Leipzig 2011

© Copyright: Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieser Broschüre darf ohne die schriftliche Genehmigung des Herausgebers vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere auch die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf CD-ROM.

