

Charakterisierung biogener Festbrennstoffe

von der Fakultät Maschinenbau
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Thore von Puttkamer
aus Hochheim am Main

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Klaus R.G. Hein

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Januar 2005

Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, IVD

Universität Stuttgart

2005

Vorwort

Die vorliegende Arbeit zum Thema der chemischen Charakterisierung biogener Festbrennstoffe entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart.

Für die wissenschaftliche Betreuung, freundliche Unterstützung und Übernahme des Hauptberichts möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Klaus R.G. Hein, herzlich danken. Herrn Prof. Dr. Hartmut Spliethoff von der TU Delft gilt mein Dank für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und das Verfassen des Mitberichts. Mein Abteilungsleiter Sven Unterberger hat mich mit fachlicher Anregung und konstruktiver Diskussion jederzeit freundschaftlich begleitet und den zügigen Abschluss meiner Promotion ermöglicht.

Der Ringversuch wurde mit Hilfe von Herrn Dr. Dirk Kauter vom Institut für Pflanzenbau und Grünland der Universität Hohenheim durchgeführt. Ohne diese Zusammenarbeit bei der Planung des Aufbaus und der Auswahl der Methodik und ohne die Mitarbeit der teilnehmenden Laboratorien wäre der Erfolg des Ringversuchs nicht möglich gewesen.

Die Forschungen zur chemischen Fraktionierung der biogenen Festbrennstoffe wurden zum Teil am Institut für Verbrennungsforschung der Universität Newcastle in Australien durchgeführt. Für die Unterstützung und die anregende Diskussion bin ich Prof. Terry Wall, Dr. Behdad Moghtaderi und Bart Buhre zu besonderem Dank verpflichtet; ebenso Dr. Rob Korbee, der durch sein fachliches Wissen sehr viel zum Gelingen dieses Teils der Dissertation beigetragen hat.

Ohne die hervorragende Mitarbeit des gesamten Laborteams des IVD wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Meine dankbare Anerkennung gilt allen, die mir mit viel Engagement geholfen haben, mein Wissen auf dem Gebiet der analytischen Chemie zu vertiefen und die umfangreichen chemischen Analysen zu bewältigen.

Danken möchte ich auch meiner Mutter, deren Unterstützung während meines Studiums diese Arbeit erst möglich gemacht hat, meinen Schwiegereltern, die das Manuskript durchgesehen haben, und meiner Frau Mechthild, die mit mir den Schritt nach Stuttgart gewagt und mich in allen Phasen des Arbeitsprozesses liebevoll begleitet hat.

Lenzburg (Schweiz), im Februar 2005

Abstract

The European Union is aiming at a reduction of CO₂ emission from fossil fuel combustion. Producing heat and power from biomass is considered CO₂ neutral as only CO₂ taken up during growth is released during its combustion. Therefore the European Union is aiming at an increase of the use of biomass as a fuel source to 90 million toe (tonnes of oil equivalent) by the year 2010.

Biomass has the potential to provide up to 6 % of the primary energy required in Germany. Up to now only 30% of this potential is used. The main obstacles for large scale implementation are the high costs associated with the biomass energy production and ash related operational problems.

The development of European Standards for biomass as a fuel could be a major incentive for the expansion of the market for solid biofuels. The basis of this European Standard is the design of a quality assurance system for biomass including reliable methods determining the chemical composition. This could reduce the cost of solid biofuels, improve their quality, and assist in optimising the combustion process and reduction of the emissions. Many thermal biomass conversion processes suffer from ash-related operational problems, caused by the reaction of the chemical components of the ash with other ash components and/or the waterwalls. The ash behaviour is determined by the chemical composition and the mode of occurrence (i.e. speciation and bonding) of the inorganic constituents in the biomass fuels. Standardised analytical methods are necessary to determine the chemical composition and the elemental speciation of solid biofuels.

The goal of the present work is to develop suitable methods to characterise biomass as a fuel. The focus will be a reproducible, comparable and precise determination of the inorganic compounds and the speciation of these elements. An international Round Robin was implemented to obtain an overview of the state of the art and the precision of analytical methods used by laboratories throughout Europe determining chemical properties of biomass. Up to 40 laboratories, with varying fields of technical expertise analysed a common straw and wood fuel for volatile matter, gross calorific value, ash fusion behaviour and ash, water, carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur and chlorine content.

Results indicated that the methods used for analysing biomass vary significantly between different laboratories and show very little precision and do not compare well. The methods used were often those originally developed for fossil fuels such as coal. Laboratories did not consider the differences between the biomass and the more traditional fossil fuels. In particular, the determination of nitrogen, sulphur and chlorine gave rise to significant problems. Based on the results of the Round Robin, recommendations for suitable chemical analysis methods for biomass were provided. The data and experience gained from this body of work will in part be used by the European Standardisation Organisation for the chemical analysis of biomass.

For the determination of the speciation of inorganic compounds in biomass fuels a chemical fractionation technique suggested in literature was investigated in more detail. Although this method was originally developed for fossil fuels, it could be used for biomass characterisation, due the nature of the technique. The procedure considers few aspects about the nature of biomass and possible factors influencing the results. Therefore the main focus of this part of the work was to analyse the parameters of the chemical fractionation procedure and consequentially develop a precise, reproducible and comparable method. The results indicate that chemical fractionation does not provide accurate results. It is shown that many parameters of the procedure influence the results and have not been considered in the original method suggested in literature. A chemical fractionation procedure that takes into account parameters such as temperature, pH-value, duration time, liquid-solid ration, mixing velocity, particle size, procedure flow and number of eluate steps is developed and presented.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung und Vorgehensweise	3
2	Analytik biogener Festbrennstoffe	6
2.1	Grundlagen der anorganischen Analytik	6
2.1.1	Probennahme	7
2.1.2	Probenvorbereitung	7
2.1.3	Messung	11
2.2	Aufbau und Analyse biogener Festbrennstoffe	12
2.2.1	Aufbau biogener Festbrennstoffe im Vergleich zu Kohle	12
2.2.1.1	Molekulare Strukturen	12
2.2.1.2	Chemische Zusammensetzung	15
2.2.1.3	Elementare Bindungsformen	17
2.2.2	Stand der Analytik biogener Festbrennstoffe	19
2.2.2.1	Allgemeine Ergebnisse und Empfehlungen durchgeführter Ringversuche	20
2.2.2.2	Ergebnisse und Empfehlungen durchgeführter Ringversuche für die Kurz- und Elementaranalyse	22
2.2.2.3	Ergebnisse und Empfehlungen für die Brennwertbestimmung und das Ascheschmelzverhalten	26
2.2.2.4	Fazit zum Stand der Analytik biogener Festbrennstoffe	27
2.2.3	Stand der chemischen Fraktionierung biogener Festbrennstoffe	28
2.2.3.1	Verfahren der chemischen Fraktionierung	28
2.2.3.2	Grundlagen der Elution	30
2.2.3.3	Fazit zum Stand der chemischen Fraktionierung	35
3	Methodik und Aufbau des Ringversuchs	36
3.1	Zielsetzung	36
3.2	Durchführung	37
3.2.1	Konzept	37
3.2.2	Untersuchte biogene Festbrennstoffe	37
3.2.3	Überprüfte Parameter	37
3.2.4	Probenvorbereitung und Homogenitätstest	38
3.2.5	Auswahl der Laboratorien	39

3.3	Auswertung	39
3.3.1	Statistische Auswertung	39
3.3.2	Bewertung der Ergebnisse	41
3.4	Ergebnisdarstellung	42
4	Ergebnisse und Diskussion des Ringversuchs	46
4.1	Variationskoeffizienten und Horrat-Werte	46
4.2	Überblick über verwendete Analysemethoden	48
4.3	Übergeordnete Ergebnisse	50
4.4	Elementspezifische Ergebnisse und Diskussion	51
4.4.1	Wassergehalt	52
4.4.2	Aschegehalt	54
4.4.3	Kohlenstoff (C)	57
4.4.4	Wasserstoff (H)	59
4.4.5	Stickstoff (N)	61
4.4.6	Schwefel (S)	64
4.4.7	Chlor (Cl)	68
4.4.8	Brennwert/Heizwert	71
4.4.9	Flüchtige	75
4.4.10	Ascheschmelzverhalten	77
5	Versuchsprogramm der chemischen Fraktionierung und eingesetzte biogene Festbrennstoffe	80
5.1	Zielsetzung	80
5.2	Versuchsprogramm	80
5.3	Eingesetzte Brennstoffe	84
6	Ergebnisse und Diskussion der chemischen Fraktionierung	86
6.1	Referenzverfahren	86
6.2	Ergebnisse und Diskussion der Parametervariationen	90
6.2.1	Einfluss der Temperatur	90
6.2.2	Einfluss des pH-Werts	92
6.2.3	Einfluss des Verfahrensablaufs	94
6.2.4	Einfluss der Elutionsdauer	96
6.2.5	Einfluss des Flüssigkeitsvolumens	97
6.2.6	Einfluss der Rührgeschwindigkeit	99

6.2.7	Einfluss der Korngröße des eingesetzten Brennstoffs	100
6.2.8	Einfluss der Anzahl der Verfahrensschritte	102
7	Zusammenfassung und Ausblick	104
7.1	Ringversuch	104
7.2	Chemische Fraktionierung	106
7.3	Ausblick	108
	Anhang	110
Anhang 1	Analysemethodenempfehlungen der Literatur	111
Anhang 2	Teilnehmende Laboratorien des Ringversuchs	117
Anhang 3	Übersicht über Methoden und Methodencodes des Ringversuchs	118
Anhang 4	Ergebnistabellen des Ringversuchs	122
Anhang 5	Fragebogen des Ringversuchs	143
Anhang 6	Materialien und Brennstoff der chemischen Fraktionierung	156
	Literaturverzeichnis	157

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
c	[kg m ⁻³]	Konzentration
D	[m ² s ⁻¹]	Diffusionskoeffizient
H _O	[MJ kg ⁻¹]	Brennwert
H _U	[MJ kg ⁻¹]	Heizwert
L	[kg m ⁻³]	Sättigungskonzentration
V	[m ³]	Flüssigkeitsvolumen
ΔG	[kJ kg ⁻¹]	Freie Enthalpie
δ	[m]	Dicke der Flüssigkeitsschicht
Φ	[m ²]	Festkörperoberfläche

Indizes

	Bedeutung
s	Fest (solid)
aq	Flüssig (aqueous)

Abkürzungen

	Bedeutung
AAS	Atom-Absorptions-Spektrometer
AOAC	Association of Analytical Communities
ASTM	American Society for Testing and Material
ATP	Adenosintriphosphat
CF	Chemische Fraktionierung
dest.	Destilliert
DIN	Deutsches Institut für Normung
F	Feststoff
GC	Gaschromatograph
Gew.	Gewicht
h	Stunden
IC	Ionenchromatograph
ICP	Induktiv gekoppeltes Hochfrequenz-Plasma
IEA	International Energy Agency
IR	Infrarot
ISO	International Standard Organisation

Symbolverzeichnis

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L	Lösungsmittel
LC	Flüssigkeitschromatograph
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsständergesetz
M	Molar
MS	Massen-Spektrometer
n.b.	Nicht bestimmbar
Önorm	Österreichisches Normungsinstitut
OES	Optisches-Atomemissions-Spektrometer
RDF	Residue Derived Fuel
RFA	Röntgen-Fluoreszenz-Analysator
S_r	Wiederholstandardabweichung
S_R	Vergleichsstandardabweichung
SKE	Steinkohleeinheiten
UV	Ultraviolett
VK_r	Wiederholvariationskoeffizient
VK_R	Vergleichvariationskoeffizient
wf	Wasserfrei

Chemische Formelzeichen

Chemische Formelzeichen	Bedeutung
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Calciumnitrat
CH_4	Methan
CO_2	Kohlendioxid
H_3BO_4	Borsäure
HCFs	teihalogenierte Flourkohlenwasserstoffe
HCl	Chlorwasserstoff
HClO_4	Perchlorsäure
HF	Flusssäure
HNO_3	Salpetersäure
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
H_2SO_4	Schwefelsäure
H_2PO_4	Phosphorige Säure
KCl	Kaliumchlorid
KNO_3	Kaliumnitrat

Symbolverzeichnis

K_2CO_3	Kaliumcarbonat
MnO_2	Manganoxid
$MgCl_2$	Magnesiumchlorid
$NaCl$	Natriumchlorid
Na_2CO_3	Natriumcarbonat
$NaOH$	Natronlauge
NH_4Ac	Natriumacetat
NH_4	Ammoniak
NO_3	Nitrat
N_2O	Distickstoffmonoxid
PFCs	Perfluorierte Kohlenwasserstoffe
SF_6	Schwefelhexafluorid
SO_2	Schwefeldioxid
SO_4	Sulfat

Chemische Elemente

Bedeutung

C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
Cl	Chlor
Co	Kobalt
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
H	Wasserstoff
K	Kalium
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
Na	Natrium
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
P	Phosphor
S	Schwefel
Si	Silizium
Zn	Zink

X

1 Einleitung

Der Bedarf an Energie ist Merkmal einer jeden Volkswirtschaft. Der Weltprimärenergieverbrauch ist von 4,7 Mrd t SKE¹ im Jahre 1960 (WORLD ENERGY COUNCIL 1993) auf 14,3 Mrd t SKE im Jahre 2001 angestiegen (IEA 2003). Dies entspricht einer Verdreifachung des Energiebedarfs in den letzten 40 Jahren. Grundlage der Energieversorgung bilden bis heute fossile Energieträger wie Öl, Kohle und Erdgas sowie Uran als nicht fossiler Brennstoff. In der öffentlichen Diskussion um die Energieversorgung fand in den letzten Jahren ein starker Wandel statt. Standen früher Fragen über den Ausbau der Energieversorgung und die Sicherung der zukünftigen Verfügbarkeit im Mittelpunkt, so rückt nach der zweiten UN-Umweltkonferenz von 1992 in Rio de Janeiro der globale Klimaschutz als wichtigstes Thema der Zukunft in den Vordergrund (DATENREPORT 2002). In diesem Zusammenhang verabschiedete die Vertragsstaatenkonferenz 1997 in Japan ein Klimaabkommen (sog. „Kyoto-Protokoll“), in dem sich die Industriestaaten verpflichten, bis zum Jahre 2012 den Ausstoß von klimarelevanten Gasen im Schnitt um 5,2% unter den Stand von 1990 zu senken. Für die Europäische Union wurde für die sechs „Kyoto-Gase“² in Kyoto ein Minderungsziel von 8% festgelegt. Dieses Ziel vor Augen beschloss die Europäische Kommission im Weißbuch (KOM 1997) als zentrales Element die Verdopplung des Anteils erneuerbarer Energien am Bruttoenergieverbrauch von etwa 6% (1995) auf 12% bis zum Jahr 2010. Erweitert wurde die energiepolitische Diskussion der Europäischen Union im Jahr 2000 durch das Grünbuch (KOM 2000). Die Erkenntnis, dass die Europäische Union erhebliche Schwächen in Bezug auf die Sicherung ihrer Energieversorgung aufweist, führte zu einem Maßnahmenkatalog, dessen Schwerpunkte vor allem auf der Reduktion der Energienachfrage und einer Diversifizierung des Spektrums der Energieträger beruht. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird der Energiebedarf der Union zu 50% aus eingeführten Produkten gedeckt. Prognosen gehen davon aus, dass sich dieser Anteil in 20 bis 30 Jahren auf über 70% ausweiten könnte (KOM 2000). Unter den gegebenen Umständen sind erneuerbare Energien die einzige Energiequelle, bei der die Europäische Union einen gewissen Handlungsspielraum zur Vergrößerung des Angebots besitzt (STAIB 2003).

Ein Blick auf die Entwicklung der Treibhausgasemissionen in der Europäischen Gemeinschaft stellt sich als durchaus zielkonform dar. Bis zum Jahr 2000 konnten die Emissionen um 3,5% gesenkt werden. Dabei ist zu beachten, dass einige wenige Länder wie Luxemburg, Deutschland und Großbritannien diesen positiven Trend bestimmen. Viele Länder konnten die nach dem „burden sharing“ festgelegten Reduktionsziele nicht erreichen oder haben, wie Italien und Spanien, die ihnen zugebilligte Mehremission zum Teil deutlich überschritten. Auch in Deutschland ist der Rückgang der Treibhausgasemissionen primär auf die wirtschaftliche Umstrukturierung sowie den verminderten Einsatz von Braunkohle, insbesondere in den neuen Bundesländern, zurückzuführen (DRITTER NATIONALBERICHT

¹ Eine Steinkohleeinheit SKE entspricht 29,308 MJ/kg

² Bei den sechs „Kyoto-Gasen“ handelt es sich um die direkt treibhausrelevanten Gase CO₂, CH₄, N₂O, PFCs, HCFs und SF₆.

2002). Um die im Kyoto-Protokol und im Weiß- bzw. Grünbuch festgelegten Ziele zu erreichen, müssen daher sowohl auf europäischer Ebene als auch in den einzelnen Mitgliedsstaaten noch weitere Maßnahmen ergriffen werden. Die Europäische Union setzt dabei neben dem Einsatz erneuerbarer Energien auf zusätzliche Maßnahmen wie eine europaweite Regelung zur Besteuerung von Energien, Handel mit Treibhausgaszertifikaten oder Energieeffizienzsteigerung von Gebäuden (EMISSIONSHANDEL 2001, WÄRMESCHUTZ 2001).

Betrachtet man den Bereich der erneuerbaren Energien in Deutschland, so liegen die technischen Nutzungspotentiale bei ca. 45% des Primärenergieverbrauchs. Die größten Potentiale zur Stromerzeugung besitzen Windenergie und Photovoltaik, bei der Wärmeerzeugung dominiert die Nutzung der Solarthermie und der Geothermie (vgl. Tabelle 1-1).

Tabelle 1-1: Technisches Nutzungspotential erneuerbarer Energien in der BRD (STAIB 2003)

	Potential zur Erzeugung von [TWh/a]		Bemerkungen
	Strom	Wärme	
Biomasse			
Feste Reststoffe	18	56	Resthölzer, Reststroh
Anpflanzungen	30	90	Anbaufläche 2,5 Mio. ha
Vergärung org. Stoffe	11	15	Bio-, Klär- und Deponiegase
Wasserkraft	25	-	Laufwasser und natürl. Zufluss zu Speichern
Windenergie	168	-	On- und Offshore Anlagen
Solarthermie	-	428	Vor. 450 kWh/m ² a
Photovoltaik	84	-	Insgesamt 700 km ² Modulfläche
Geothermie	66	700	
Stromerzeugung	402	-	
Wärmeerzeugung	-	1.289	
Anteil an Primärenergieverbrauch 2001	ca. 45%		

Biomasse deckt mit ihrem technischen Nutzungspotential knapp 6% des Primärenergiebedarfs ab. Attraktiv ist die Nutzung der Bioenergieträger nicht nur unter dem Gesichtspunkt einer kostengünstigen Erschließung dieser Potentiale, sondern auch durch die Weiterentwicklung ländlicher Räume und der Schaffung neuer Einkommensquellen in der Land- und Forstwirtschaft. Trotzdem ist der aktuelle Beitrag der Biomassen an der Deckung des Endenergiebedarfs in Deutschland mit 2% sehr gering. Dies liegt im Wesentlichen an den im Vergleich zu den fossilen Energieträgern hohen Energiebereitstellungskosten (STANDARDISIERUNG 2003), die z. B. durch eine Normierung der biogenen Brennstoffe deutlich reduziert werden können. Die dabei festgelegten verbrennungsrelevanten Eigenschaften der Biomassen ermöglichen die Entwicklung brennstoffoptimierter und damit kostengünstigeren Verbrennungsanlagen. In der Folge kann sich, ähnlich wie bei den fossilen Brennstoffen, sehr schnell ein Markt für den Handel mit biogenen Festbrennstoffen auf der Basis festgelegter Qualitätsmerkmale entwickeln. Der dadurch mögliche Wettbewerb führt zu weiteren Kostenreduktionen.

Der Handel mit dem Produkt „Biobrennstoff“ setzt aber eine Überprüfbarkeit der festgelegten Qualitätsmerkmale voraus. Grundlage dafür ist eine normierte und dadurch reproduzierbare und präzise Bestimmung der charakteristischen Eigenschaften des Brennstoffs, wie sie für fossile Brennstoffe bereits vorliegt. Auch die Verbrennungsforschung benötigt zur Lösung von emissions- und aschebedingten Problemen dringend verlässliche Daten über die eingesetzten Brennstoffe. Hauptursache für Stillstandszeiten der Verbrennungsanlagen sind häufig Betriebsprobleme, wie z. B. Verschmutzungen und Verschlackungen. Mit Hilfe einer Bestimmung der Bindungsformen der Aschebildner, d. h. eines weiterführenden Charakteristikums des Brennstoffs, kann das Verschmutzungsverhalten im Vorfeld abgeschätzt und dadurch Ausfälle der Feuerungsanlagen verhindert werden.

Eine Entwicklung von kostengünstigen Werkzeugen zur Charakterisierung von biogenen Festbrennstoffen ist somit Voraussetzung für die gesellschaftlich und politisch gewollte weitergehende Nutzung von Biomassen zur Energieerzeugung.

1.1 Zielsetzung und Vorgehensweise

Im Rahmen dieser Arbeit sollen geeignete Methoden für die Charakterisierung biogener Festbrennstoffe entwickelt werden. Dazu wird mit Hilfe eines international angelegten Ringversuchs ein Überblick über die zur Zeit in der Analyse biogener Festbrennstoffe verwendeten Verfahren erstellt und deren Präzision mittels statistischer Methoden bewertet. Aufbauend auf die Ergebnisse werden gezielte Methodenempfehlungen für die zu bestimmenden Eigenschaften der Biomassen vorgestellt, um diese in standardisierte und normierte Verfahren überführen zu können.

Das Europäische Institut für Normung (CEN) stellt das internationale Äquivalent zu den jeweiligen nationalen Normungsinstituten dar. Im Rahmen der Standardisierung von Analyseverfahren für biogene Festbrennstoffe hat die europäische Normierungskommission ihre Arbeit im Jahre 2001 begonnen. Durch die eigene Mitarbeit in diesem Normierungsgremium fließen die Ergebnisse dieser Arbeit direkt in das europäische Normierungsverfahren ein. Entscheidungen für zukünftige Normen auf dem Gebiet der Analyseverfahren für biogene Festbrennstoffe werden somit mit Hilfe der Ergebnisse des durchgeführten Ringversuchs unterstützt und ermöglicht. Ziel einer Normierung der Analyseverfahren für biogene Festbrennstoffe ist es, die Qualitätsmerkmale eines normierten Biobrennstoffs verlässlich überprüfen und damit verifizieren zu können. Der Handel mit biogenen Brennstoffen erhält ein Werkzeug der Qualitätssicherung wie es für fossile Brennstoffe seit langer Zeit zur Verfügung steht. Aufbauend auf überprüfbare und dadurch gesicherten Qualitätskriterien wird der Handel mit biogenen Brennstoffen transparenter. Diese Handelserleichterung sowohl für den Käufer wie den Verkäufer reduziert den Preis der Ware Biobrennstoff erheblich und trägt damit zur weiteren Verbreitung der energetischen Nutzung biogener Festbrennstoffe bei.

Neben der elementaren Charakterisierung der biogenen Festbrennstoffe, deren Analysewerkzeuge durch den Ringversuch betrachtet werden, wird die Bindungsform der Aschebildner als weiterer wichtiger Bestandteil der Brennstoffcharakterisierung untersucht. Die Kenntnis der chemischen Bindungsformen der Aschebildner ermöglicht es, Aussagen über

deren Freisetzung bei der Verbrennung zu formulieren. Versuche mit einem aus der Literatur entnommenen Verfahren zur chemischen Fraktionierung stellen Einflussfaktoren auf das Analyseergebnis zusammen. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht das Analyseverfahren aus dem ein standardisiertes Verfahren entwickelt werden soll.

Im Rahmen der Arbeit werden folgende Kernfragen beantwortet:

- Welche Verfahren werden zur Zeit in der Analytik biogener Festbrennstoffe verwendet und wie hoch ist deren Präzision?
- Welche Methoden eignen sich für eine präzise und wiederholbare Bestimmung der anorganischen Elemente in biogenen Festbrennstoffen?
- Welche Empfehlungen für eine Normierung können aufbauend auf den Ergebnissen vorgeschlagen werden?
- Wie lassen sich die chemischen Bindungsformen der Aschebildner der Biomassen und damit deren Verschmutzungsverhalten bestimmen und welche verfahrenstechnischen Größen müssen im gewählten Verfahren beachtet werden, um eine vergleich- und wiederholbare Methode zu gewährleisten?

Um die vorgestellte Zielsetzung zu erreichen, wird in der vorliegenden Arbeit wie folgt vorgegangen:

In Kapitel zwei werden wichtige Schritte und Werkzeuge der Analytik vorgestellt und der Unterschied des Aufbaus der biogenen Festbrennstoffe im Vergleich zur Kohle anhand der molekularen Strukturen, der chemischen Zusammensetzung und der elementaren Bindungsformen erläutert. Um den Stand der anorganischen Analytik von Biomassen zu diskutieren, werden Ergebnisse aus vorangegangenen Ringversuchen dargestellt. Abschließend wird ein über die rein anorganische Analyse der Elemente hinausgehendes Verfahren vorgestellt und mögliche Einflussfaktoren auf das Endergebnis untersucht. Die Bestimmung der chemischen Bindungsformen der Elemente stellt eine wichtige Erweiterung der bisher beschriebenen Analytikverfahren dar.

Aufbauend auf den Grundlagen der chemischen Analytik wird in Kapitel drei die Methodik und der Aufbau des durchzuführenden Ringversuchs erläutert. Ein speziell hierfür erarbeiteter detaillierter Fragebogen, ausgehändigt an alle Teilnehmer des Versuchs, gibt Auskunft über die verwendeten Methoden des jeweiligen Labors. Wichtige Fragen wie die Auswahl der zu untersuchenden Brennstoffe, die zu überprüfenden Parameter, die Probenvorbereitung und die Festlegung der teilnehmenden Labors werden beantwortet. Es folgen die Auswahl der statistischen Methoden zur Auswertung und die Grundlagen für eine Bewertung der Ergebnisse. Hieraus ergeben sich Konsequenzen für die grafischen Formen der jeweiligen Ergebnisdarstellung.

Zu Beginn des vierten Kapitels werden die Bewertungsbasis für eine statistische Auswertung der Ergebnisse des durchgeführten Ringversuchs definiert, die statistischen Ergebnisse dargestellt und ein Vergleich mit Ergebnissen aus Ringversuchen zur Kohleanalytik präsentiert. Dieser Vergleich ermöglicht eine Einordnung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse in normierte und standardisierte Analysemethoden um daraus einen Handlungs-

bedarf zur Vereinheitlichung der Verfahren bei der Bestimmung von Biomassen abzuleiten. Die Auswertung der Fragebögen zum Ringversuch ermöglicht einen Überblick über zur Zeit im Bereich biogener Festbrennstoffe verwendeter Analysemethoden. Im Anschluss daran werden übergeordnete Ergebnisse des Ringversuchs präsentiert. Eine elementspezifische Auswertung der Ergebnisse wird durch detaillierte grafische Darstellungen veranschaulicht. So wird der Einfluss der einzelnen Analysemethoden auf das Ergebnis herausgearbeitet und eine Diskussion über geeignete Methoden für die Analytik von Biomassen ermöglicht.

Eine weiterführende Charakterisierung der Biomassen erfordert eine zusätzliche Bestimmung der chemischen Bindungsformen dieser Elemente. In Kapitel fünf wird ein zur Analyse der chemischen Verbindungen der Element verwendetes Verfahren vorgestellt. Aufbauend auf den in Kapitel zwei beschriebenen Einflussfaktoren wird ein Versuchsprogramm zur chemischen Fraktionierung erarbeitet und ein Referenzverfahren zur Beurteilung der Ergebnisse der durchzuführenden Versuche definiert.

Kapitel sechs befasst sich mit den Untersuchungen zur chemischen Fraktionierung von biogenen Festbrennstoffen. Es werden die Einflüsse der Versuchsparameter Temperatur, pH-Wert, Versuchsdauer, Lösungsmittelmenge, Rührgeschwindigkeit und Korngröße der Biomasse sowie verfahrenstechnischer Größen auf das Ergebnis analysiert. Hierfür werden, basierend auf dem in Kapitel fünf entwickelten Referenzverfahren, die oben genannten Parameter einzeln variiert und deren Einfluss auf das Ergebnis bestimmt.

Kapitel sieben fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und diskutiert die Auswirkungen der Ergebnisse auf die Praxis. Es werden Empfehlungen für eine Normierung der Bestimmung der anorganischen Elemente von Biomassen gegeben und ein präzises und vergleichbares Verfahren zur Analyse der Bindungsformen der Elemente vorgestellt.

2 Analytik biogener Festbrennstoffe

2.1 Grundlagen der anorganischen Analytik

In der klassischen Chemie hat die Analytik die Aufgabe, die Zusammensetzung von Stoffen und Stoffgemischen zu ermitteln. Hierbei wird, je nach Aufgabe der Analyse, zwischen verschiedenen Gruppen der Analytik unterschieden.

Die **Gehalts- oder Konzentrationsanalyse** beinhaltet die klassische qualitative und quantitative Analyse (SCHWEDT 1995). Als „qualitative Analyse“ wird die Ermittlung der Zusammensetzung einer Probe nach der Art eines chemischen Individuums bezeichnet. Dabei wird nur über die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Stoffes innerhalb der zu untersuchenden Probe entschieden. Die „quantitative Analyse“ hingegen bestimmt die Menge eines Stoffes in einem stofflichen System, auch Matrix genannt. Neben der Menge sind Konzentrationen in Lösungen oder auch Gehalte in Feststoffen von Interesse.

Ist das Ziel der Analyse eine Differenzierung der Gesamtgehalte nach physikalischen und chemischen Zustandsformen der Elemente, spricht man von **Elementespeziesanalytik** (SCHWEDT 1995). Um die Mobilität z. B. von Nährstoffen oder Schwermetallen, deren Pflanzenverfügbarkeit oder die allgemeine toxische Wirkung beurteilen zu können, sind neben dem Gesamtgehalt weitergehende Kenntnisse über die Bindungsform des Elementes in der jeweiligen Matrix erforderlich. Die Elementespeziesanalyse liefert hierzu die erforderlichen Daten.

Ist neben dem Gesamtgehalt oder der Speziation einer Probe auch die Verteilung der Elemente auf einer Oberfläche oder im gesamten Volumen des Festkörpers von Interesse, so erschließt die **Verteilungsanalyse** die notwendigen analytischen Informationen. Das geometrische Auflösungsvermögen ist die charakteristische Kenngröße der Verteilungsanalyse. Dieses liegt in der heutigen Praxis im Mikrometerbereich.

Jeder analytische Prozess besteht aus einer Vielzahl von Teilschritten, an dessen Ende analytische Informationen über das zu untersuchende Objekt stehen.

In Abbildung 2-1 ist der generelle schematische Ablauf von Analysen dargestellt (OTTO 1995). Das Analysenprinzip beschreibt den naturwissenschaftliche Vorgang, mit dessen Hilfe die analytischen Informationen gewonnen werden. Typische Analyseprinzipien sind die Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit einer Probe (Spektroskopie) oder die Trennungen von Verbindungen in der Chromatographie. Das Analyseprinzip umfasst daher nur den eigentlichen Messvorgang und keine vor- oder nachbereitenden Schritte.

Die Analysemethode beinhaltet darüber hinaus Teilschritte des analytischen Gesamtverfahrens. Unter Einbeziehung der Probenaufbereitung und der Auswertung werden hier wesentliche Teile des Ablaufes einer Analyse erfasst.

Ein komplettes Analyseverfahren ist durch eine Analysenvorschrift charakterisiert und festgelegt. Hier werden alle Einzelheiten - von der Probennahme über die Messanordnung, evtl. Kalibrierfunktionen bis hin zur Berichterstattung - vorgeschrieben.

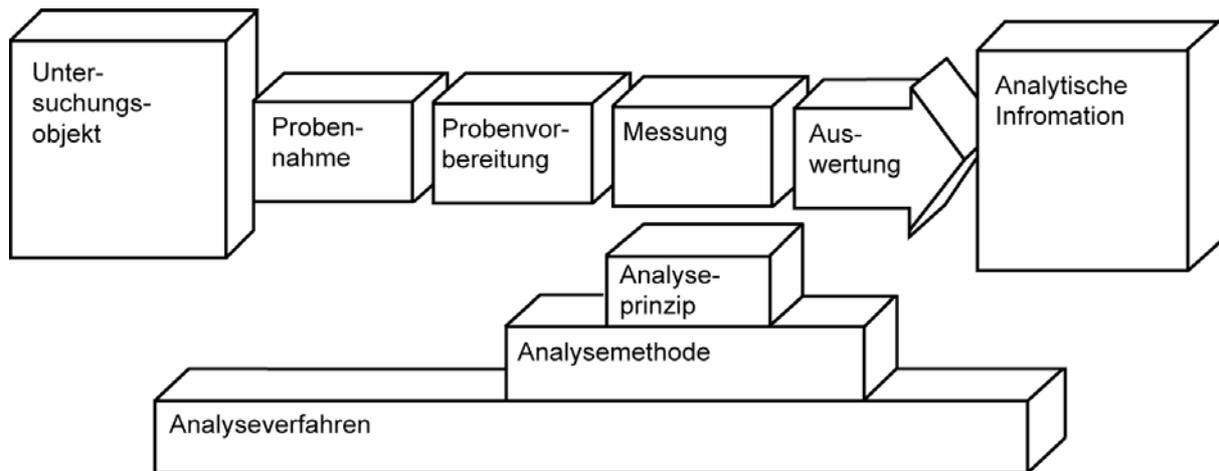


Abbildung 2-1: Der analytische Prozess

Im Folgenden sollen die wichtigsten Phasen des analytischen Prozesses – die Probenahme, Probenvorbereitung und Messung – näher betrachtet werden.

2.1.1 Probenahme

Das wesentliche Ziel einer Probenahme besteht darin, Proben zu gewinnen die repräsentativ für die Ursprungprobe bzw. für das Untersuchungsobjekt sind. Im Rahmen der Analyse biogener Festbrennstoffe beschränkt sich die Entnahme von Proben auf Feststoffe. Diese zeichnen sich vor allem durch eine sehr inhomogene Verteilung der Inhaltstoffe aus. Dies hat zur Folge, dass die Größe der zu entnehmenden Probenmenge in Abhängigkeit von der Inhomogenität und der Partikelgröße der Probe ansteigt.

2.1.2 Probenvorbereitung

Der nächste Schritt des analytischen Prozesses ist die Vorbereitung der Probe zur eigentlichen Messung. Hierbei muss zwischen physikalischen Techniken wie dem Aufmahlen der Probe und dem Überführen der Probe in eine Lösung, dem sogenannten „Aufschluss“, unterschieden werden. Durch wiederholtes Aufmahlen, Sieben und Verjüngen der Probe entsteht aus den Teilproben die eigentliche Analyseprobe. Um Kontaminationen der Analyseproben mit Fremdstoffen zu vermeiden bestehen die verwendeten Mühlen und Siebe häufig aus abriebfesten Materialien, die nicht aus den nachfolgend zu bestimmenden Elementen in den Proben bestehen.

Der Aufschluss der Analysenprobe bezeichnet die Zersetzung der Matrix bei erhöhten Temperaturen (BOCK 1972). Hierbei werden schwerlösliche Substanzen in säure- oder wasserlösliche Verbindungen überführt. Das Ergebnis eines Aufschlusses ist häufig eine Lösung, in der ein Element direkt oder nach weiteren Probenvorbereitungsschritten, wie z. B. die Abtrennung störender Stoffe, analysiert werden kann. Aus dem Phasenzustand des Aufschlussmittels ergibt sich eine Einteilung in Schmelzaufschlüsse, Nassaufschlüsse und Aufschlüsse durch Verbrennung. In Tabelle 2-1 sind die Aufschlussmethoden und eine Auswahl zugehöriger Verfahrensarten dargestellt.

Tabelle 2-1 : Systematik der Aufschlussmethoden nach SCHWEDT (1995)

Aufschlussmethode	Art der Technik
Schmelzaufschlüsse	offen oder im Druckgefäß
Nassaufschlüsse	offene Systeme, z. B. Kjeldahl Druckaufschlüsse: - Hochdruckverascher - mit Mikrowellenanregung UV-Aufschluss
Trockenveraschung	im offenen Gefäß in Bombe
Verbrennungsverfahren	im Sauerstoffstrom kalorimetrische Bombe Wickbold-Apparatur Schöniger-Kolben Kalt-Plasma-Veraschung

Im Folgenden werden die einzelnen Methoden kurz vorgestellt und für diese Arbeit bedeutsame Verfahren genauer erläutert.

Schmelzaufschlüsse werden für die Analyse mineralischer Proben herangezogen (BOCK 1972). Je nach Anwendungsfall werden alkalische, saure, oxidierende oder reduzierende Aufschlusssubstanzen verwendet. Die Probleme des Schmelzaufschlusses liegen häufig in der ungenügenden Reinheit der Aufschlussmittel (SCHWEDT 1995). Sie lassen sich meist nicht oder nur umständlich reinigen. Für Spurenanalysen wird man daher Schmelzaufschlüsse nach Möglichkeit vermeiden (BOCK 1972).

Nassaufschlüsse finden in der heutigen Routineanalytik einen sehr großen Anwendungsbereich (NAUMER & HELLER 1997, LATSCHA & KLEIN 1995). Unterscheidungsmerkmal dieser Aufschlussgruppe ist häufig der Systemdruck. Offene Systeme arbeiten bei atmosphärischem Druck und zeichnen sich durch einfache Geräte wie Kolben (Kjeldahl, Kohlrausch) und Heizplatten aus (BRADSTREET 1965). Der nötige hohe Überschuss an Aufschlussmitteln bedingt besondere Anforderungen an die Reinheit der Reagenzien (OTTO 1995). Sich daraus ergebende Nachteile des Verfahrens sind mögliche Kontamination der Aufschlusslösung durch die Aufschlussmittel und Verluste durch Verflüchtigung einiger Elemente. Hier muss vor allem die Aufschlusstemperatur den Eigenschaften der zu untersuchenden Elemente angepasst werden. Kontamination und Verlust bei Nassaufschlüssen können bei der Verwendung von Druckaufschlüssen weitgehend vermieden werden (SCHWEDT 1995). Die Vorteile des Druckaufschlusses liegen bei geringen Einwaagen von häufig <1g und bei den erhöhten Aufschlusstemperaturen. Schwierig aufschliessbare Substanzen können bei

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes der Lösungsmittel unter Druck in Lösung gebracht werden. Je nach verwendetem Material der Aufschlussbombe sind Temperaturen bis 300°C realisierbar. Der Nachteil der Aufschlüsse mit thermischer Anregung liegt in deren langer Aufheizdauer. Autoklave und Probengefäß müssen erst aufgeheizt werden bevor die eigentliche Probe und das Aufschlussmittel erwärmt werden können. Dadurch ist mit Aufschlusszeiten von acht oder mehr Stunden zu rechnen. Dieser große Zeitraum kann durch die Verwendung von Mikrowellenanregung auf 15-20 Minuten verkürzt werden. Die Wärme wird hierbei direkt im Aufschlussgut erzeugt und muss nicht erst durch Konvektion über die Gefäßwand zugeführt werden. Mikrowellenstrahlung wird von Materie teils reflektiert, hindurchgelassen oder absorbiert. Metalle reflektieren sie praktisch vollständig. Glas, Porzellan und zahlreiche Kunststoffe sind weitgehend transparent und Flüssigkeiten mit hohem Dipolmoment wie Wasser, sowie wässrige Lösungen von Säuren oder Salzen absorbieren die Strahlung stark.

Für die Zerstörung der organischen Matrix der Biomassen ist beim Nassaufschluss der Einsatz oxidierender Reagenzien erforderlich. Salpetersäure (HNO_3) eignet sich hierfür sehr gut. Ihr Einsatz birgt mehrere Vorteile: Sie ist einfach hochrein darzustellen, besitzt ein hohes Oxidationsvermögen, hat auf die meisten Messverfahren keinen störenden Einfluss, organische Substanzen werden durch Nitrierung und Oxidation weitgehend vollständig in klare Lösungen umgesetzt und es findet keine Bildung von Komplexen statt (BOCK 1972; KUNZE & SCHWEDT 2001). Die oxidierende Wirkung von HNO_3 beruht auf der Bildung von NO_2 und NO aus den Nitrationen. Ihre Nachteile liegen in einem niedrigen Siedepunkt und der Gefahr von Schwefelverlusten. Weiterhin werden Silikate nicht angegriffen und einige Elemente, die als Oxidhydrate ausfallen, absorbieren andere Ionen stark. Die Siedetemperatur von Salpetersäure beträgt etwa 120°C. Für einen vollständigen Aufschluss sind aber bei vielen Materialien Temperaturen von wenigstens 300°C erforderlich. Dies kann nur unter Druck erreicht werden. Dabei muss der Nachteil des Einsatzes sehr geringer Probeneinwaagen in Kauf genommen werden. Durch die Gasentwicklung während des Aufschlusses und den daraus resultierenden Druckanstieg ist die Probeneinwaage auf etwa 300 mg begrenzt. Die Lösung schwerlöslicher Metalle lässt sich durch die Zugabe von Komplexbildnern wie Salzsäure (in Königswasser) oder Flusssäure erhöhen (PANHOLZER 1994, 1995; BOCK 1972).

Weitere Aufschlussreagenzien mit der erforderlichen oxidierenden Wirkung sind Schwefelsäure (H_2SO_4), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Perchlorsäure (HClO_4). Die Reaktion organischer Verbindungen mit konzentrierter H_2SO_4 wird zum Auflösen von organischen Materialien verwendet. Häufig bereitet die langsame Umsetzung nach Bildung von kohligen Massen Schwierigkeiten. Man versucht daher die Reaktion durch Erhöhen der Temperatur oder durch Zugabe von Katalysatoren zu beschleunigen (Bock 1972). H_2O_2 hingegen wird selten ohne weitere Oxidationsmittel für die Zerstörung der organischen Matrix eingesetzt. Eine Kombination mit H_2SO_4 oder HNO_3 hingegen vermag auch schwerlösliche organische Materialien zu zerstören. Der Einsatz von HClO_4 beschränkt sich auf eine Kombination mit anderen Oxidanten. Vor allem beim Einsatz von HNO_3 wird HClO_4 verwendet, um die letzten Reste von organischem Material nach dem eigentlichen Salpetersäureaufschluss zu beseitigen. Bei der Verwendung von Perchlorsäure für den Aufschluss von Biomassen muss jedoch auf

eine mögliche Explosionsgefahr hingewiesen werden (PANHOLZER 1994, 1995; OBERNBERGER & al. 1994; VDLUFA-Methodenhandbuch, Bd. VII).

Eine Möglichkeit, um Silikate bei Nassaufschlussverfahren in Lösung zu bringen und damit einen Totalaufschluss zu erreichen, ist der Einsatz von Flusssäure (HF). Problematisch ist dabei, dass Quarzgefäße und -gerätschaften nicht eingesetzt werden können, da diese angegriffen werden. Die ersatzweise verwendeten Gefäßmaterialien weisen jedoch einen Schmelzpunkt im Bereich zwischen 305° bis 320°C auf. Daher muss mit Temperaturen deutlich unter 300°C gearbeitet werden, wodurch die Gefahr besteht, dass kein vollständiger Aufschluss erreicht wird (PANHOLZER 1994; OBERNBERGER & al. 1994). Die eingesetzte Flusssäure muss in vielen Fällen nach dem Aufschluss ausgetrieben oder maskiert werden, um zu verhindern, dass sich schwerlösliche Fluoride bilden oder um im weiteren Analysengang mit Quarzgerätschaften arbeiten zu können. Bei Druckaufschlüssen wird überschüssige Flusssäure nach dem Aufschluss durch Zugabe von Borsäure (H_3BO_4) maskiert.

Unter **Trockener Veraschung** wird ein Aufschluss durch Verbrennung in einem offenen Gefäß, wie z. B. einem Muffelofen, verstanden (SCHWEDT 1995). Die Nachteile liegen in dem sehr uneinheitlichen Veraschungsvorgang. Verluste treten sowohl durch Verflüchtigung und Einbrennen von Aschebestandteilen in die Gefäßwand als auch durch unvollständiges Auflösen der Aschen auf.

Die Verbrennung organischer Stoffe mit Hilfe von Sauerstoff unter erhöhtem Druck in einer kalorimetrischen Bombe gehört zu den wichtigsten **Verbrennungsverfahren**. Die Analysesubstanz wird in ein Schälchen eingebracht, das am Deckel der Bombe befestigt ist. Nach dem Verschließen der Bombe wird Sauerstoff bis zu einem bestimmten Druck zugeführt und die Probe elektrisch über Elektroden gezündet. Die Verbrennungsprodukte werden in der Absorptionslösung gelöst und können dann analysiert werden. Ein sehr einfaches geschlossenes System zur Verbrennung organischer Stoffe stellt der Sauerstoff-Kolben nach Schöniger dar (SCHÖNIGER 1961). Die zu analysierende feste Probe wird hierbei in einem mit Sauerstoff unter Normaldruck gefüllten Kolben verbrannt. Beim Verfahren nach Wickbold hingegen können gasförmige, flüssige und feste Proben in einer Knallgasflamme aufgeschlossen werden (WICKBOLD 1952). Nach BOCK (1972) handelt es sich hierbei um eine der schnellsten und wirkungsvollsten Methoden zur Zerstörung organischer Materialien aller Art. Auch hier werden die Verbrennungsprodukte in einer Absorptionslösung aufgefangen. Die Art der Absorptionslösung richtet sich nach dem zu bestimmenden Element. Für die Bestimmung von Schwefel und Chlor werden von BOCK (1972) in Abhängigkeit vom eingesetzten Probenmaterial Wasser (H_2O) und Natronlauge (NaOH) mit und ohne Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Absorptionsmittel vorgeschlagen.

Zu einer der neuesten Methoden zählt die Kalt-Plasma-Veraschung. Der Aufschluss erfolgt mit Hilfe von angeregtem Sauerstoff (Plasma) bei niedrigen Temperaturen bis 150°C. Reaktive kurzlebige Radikale oxidieren die organische Matrix, was zu einem sehr vollständigen und nahezu kontaminationsfreien Aufschluss führt (SCHWEDT 1995).

2.1.3 Messung

Der Teilschritt Messung kann trotz seiner außerordentlichen Vielfalt in zwei Analyseprinzipien, basierend auf chemischen Reaktionen oder physikalischen Wechselwirkungen eingeteilt werden (OTTO 1995). Schwedt (1995) beschreibt eine etwas andere Einteilung nach klassischen nasschemischen und modernen instrumentellen Methoden. In Abbildung 2-2 ist eine mögliche Einteilung der Analyseprinzipien dargestellt.

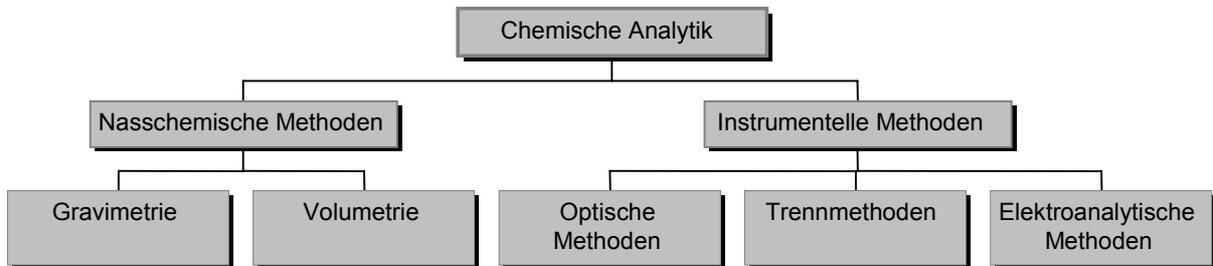


Abbildung 2-2: Systematik der Analyseprinzipien

Von den historischen Analysemethoden haben bis heute die **Gravimetrie** und die **Volumetrie** ihren Stellenwert als einfache, aber zuverlässige Methode erhalten (SCHWEDT 1995). Die Gravimetrie benutzt zur quantitativen Bestimmung die Massenbestimmung der Reaktionsprodukte von Fällungsreaktionen (LATSCHA & KLEIN 1995). Dabei wird der zu bestimmende Bestandteil des Analyten in eine schwerlösliche Verbindung überführt. Bei der Volumetrie (Maßanalyse) hingegen ermittelt man die Masse des zu bestimmenden Elementes durch eine Volumenmessung. Es wird die Lösungsmenge eines geeigneten Reaktionspartners bestimmt, die bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung einer ablaufenden Reaktion verbraucht wird.

Die instrumentellen Methoden lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen (siehe Abbildung 2-2). Die **optischen Methoden** beruhen auf den Analyseprinzipien der Absorption und Emission. Bestrahlt man eine Analysenprobe durch eine kontinuierliche Strahlenquelle mit konstantem Spektrum, kommt es für die Frequenzen, welche mit bestimmten Eigenfrequenzen von Atomen oder Molekülen übereinstimmen, zur Resonanz. Dies führt zur Absorption, d. h. Energieaufnahme, von probenspezifischen Anteilen eines Spektrums. Aus der Wellenlänge der absorbierten Strahlung kann auf die Art der sie verursachenden Analysenbestandteile und aus der Intensität auf die jeweilige Konzentration geschlossen werden (HOFFMANN 1999). Das Prinzip der Emission beruht auf der Anregung einer Analyseprobe, so dass es zur Strahlungsemission, d. h. Energieabgabe kommt. Aus der Wellenlänge der von der Probe emittierten Strahlung kann auf die Art der sie verursachenden Analysenbestandteile bzw. aus der Intensität auf die jeweilige Konzentration geschlossen werden. Wichtige Vertreter der Gruppe der optischen atomspektrometrischen Methoden sind die Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS), die Atomemissions-Spektrometrie (optische Emissionsspektrometrie, OES genannt) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Zu den molekülspektrometrischen Methoden zählen u. a. die Spektralphotometrie, Infrarotspektroskopie (IR) und die Massenspektrometrie (MS).

Chromatographische Verfahren stellen eine große Gruppe innerhalb der **Trennmethoden** dar. Sie benötigen als Ergänzung zu einem vollständigen Analyseverfahren eine Detektionsmethode, die meist aus dem Bereich der spektrometrischen Methoden stammt. Das Prinzip der Chromatographie beruht auf dem Übergang der zu trennenden Komponente zwischen zwei nicht mischbaren Phasen (OTTO 1995). Die in der mobilen Phase gelöste Probe wird über die stationäre Phase bewegt, wobei es aufgrund der Wechselwirkung der Komponenten mit der stationären Phase zu deren Trennung kommt. Die Verweilzeiten in der stationären Phase sind typisch für jede einzelne chemische Spezies. Die nacheinander die stationäre Phase verlassenden Elemente verändern die Eigenschaften der mobilen Phase, was mit Hilfe der nachgeschalteten Detektionsmethoden zur Bestimmung genutzt wird. Wichtige Vertreter dieser Trennmethoden sind Gas (GC)- und Flüssigkeitschromatographie (LC) sowie die Ionenchromatographie (IC).

Elektroanalytische Methoden nutzen die Konzentrationsabhängigkeit von Vorgängen an Elektroden und zwischen Elektroden für analytische Zwecke (LATSCHA & KLEIN 1995). Die große Gruppe elektroanalytischer Methoden lässt sich in Verfahren mit und ohne Stromfluss einteilen. Stromlose Messungen von Zellspannungen führen zu den Methoden der Potentiometrie. Diese können dabei durch Direktmessungen, wie z. B. die pH-Messung, oder indirekt durch potentiometrische Titration ausgeführt werden (OTTO 1995). Fließt in der elektrochemischen Zelle hingegen ein Strom, so ergeben sich Methoden zur Auswertung von Strom-Spannungskurven. Wichtige Vertreter dieser Verfahren sind die Voltametrie, Konduktometrie, Elektrogravimetrie und Coulometrie. Nähere Erläuterungen zu den einzelnen Verfahren finden sich in einschlägigen Lehrbücher der analytischen Chemie.

2.2 Aufbau und Analyse biogener Festbrennstoffe

Um die Eigenschaften von biogenen Festbrennstoffen im Vergleich zu fossilen Brennstoffen zu verdeutlichen, werden deren Unterschiede im molekularen Aufbau, der chemischen Zusammensetzung und der Bindungsformen der Elemente kurz skizziert.

2.2.1 Aufbau biogener Festbrennstoffen im Vergleich zu Kohle

2.2.1.1 Molekulare Strukturen

Pflanzenzellen bestehen aus der Zellwand, dem Zellkern und einer wässrigen Füllsubstanz dem sogenannten Cytoplasma (KUTSCHERA 1995). Hauptbestandteile dieser Zellen sind neben Wasser nieder- und makromolekulare Substanzen (STRASBURGER 2002). FENGER & WEGENER (1984) unterteilen die niedermolekularen Substanzen in lösliche organische Komponenten und anorganische Bestandteile, die bei einer thermischen Nutzung der Biomassen als Asche übrig bleiben. Die makromolekularen Komponenten bestehen zum Hauptteil aus Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Die hochmolekularen Polymere Zellulose und Hemizellulose gehören zur Gruppe der Polysaccharide.

Die **Zellulose** bildet das Hauptgerüst der Zellwände und ist aus D-Glukose Molekülen zusammengesetzt, welche durch β 1,4-Bindungen kovalent miteinander verknüpft sind und

dadurch lange Ketten bilden (siehe Abbildung 2-3). Etwa 40-70 dieser linearen unverzweigten Polysaccharide sind über Wasserstoffbrücken verbunden und bilden eine kristalline Struktur (KUTSCHERA 1995).

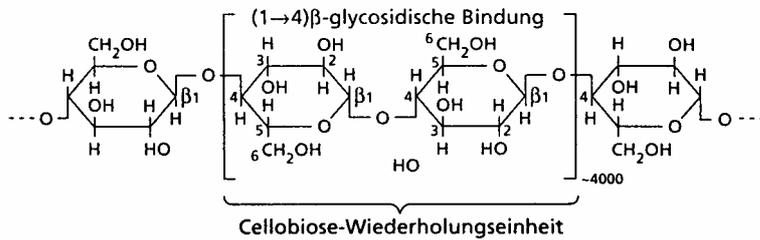


Abbildung 2-3: Struktur der Zellulose
(TAIZ&ZEIGER 2000)

Abbildung 2-4 sind die drei letztgenannten Zuckerpolymeren beispielhaft skizziert. Die einzelnen Saccharide sind zu linearen Ketten polymerisiert, wobei sie im Gegensatz zur Zellulose deutlich kürzer, aber dafür stärker verzweigt sind.

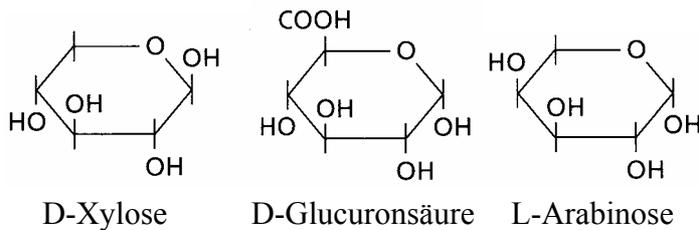


Abbildung 2-4: Hauptbestandteile der Hemizellulose

gruppen, die über Kohlenstoff- oder Sauerstoffbrücken aufgebaut sind. Diese dreidimensionale, stark verzweigte und komplexe Struktur ist für die mechanische Festigkeit der Zellwände verantwortlich. In Abbildung 2-5 ist die hypothetische Struktur des Lignins der Buche als Beispiel eines typischen Lignins dargestellt (KUTSCHERA 1995).

Hemizellulosen sind flexible Polysaccharide, die sich an der Zelluloseoberfläche anlagern und somit zur Stabilisierung der Zellstruktur beitragen. Hemizellulosen enthalten als Hauptbestandteile die 4 Zuckerpolymeren D-Glucose, D-Xylose, L-Arabinose und D-Glucuronsäure (TAIZ & ZAIGER 2000). In

Lignin stellt durch seine kovalenten Verknüpfungen mit Zellulose und anderen Polysacchariden der Zellwand ein strukturbildendes Verbindungselement dar. Es ist ein stark verzweigtes Polymer aus drei verschiedenen Phenylpropan-

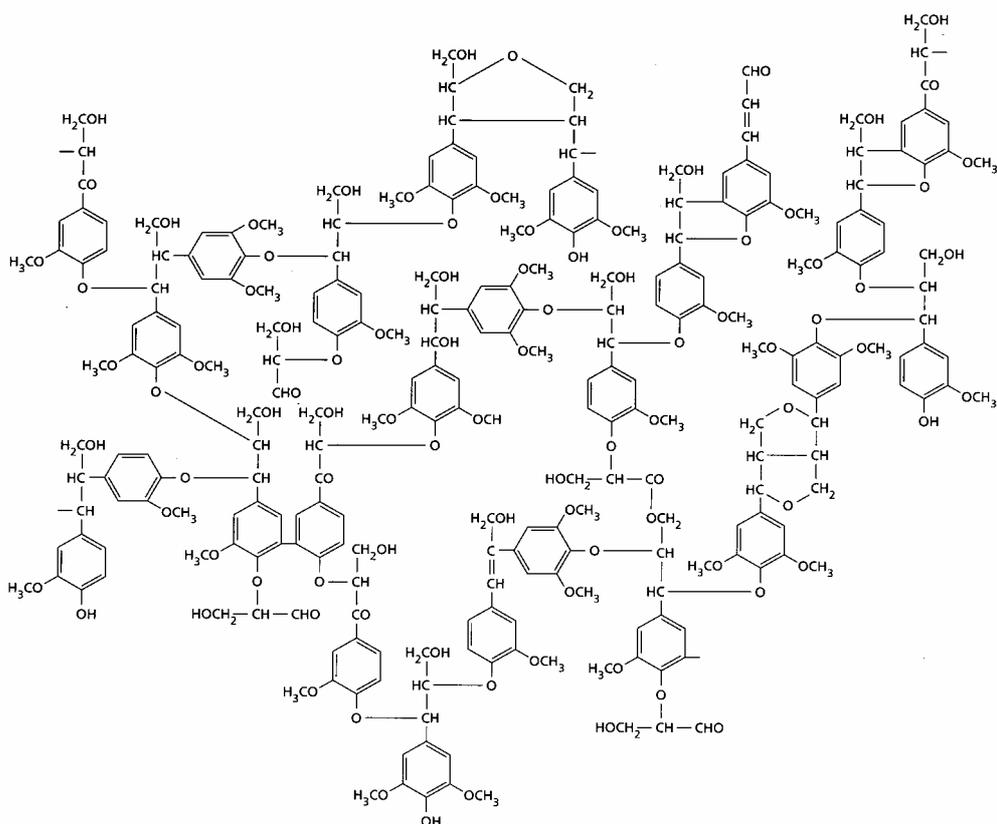


Abbildung 2-5: Teilstruktur eines Ligninmoleküls der Rotbuche (NIMZ 1974)

Tabelle 2-2 zeigt die Hauptkomponenten von Biomassen, wie sie in verschiedenen Veröffentlichungen aufgeführt wurden.

Tabelle 2-2: Hauptbestandteile der Biomassen [Gew%]
(FENGER & WEGENER 1984, KICHERER 1996)

Biomasse		Zellulose	Hemizellulose	Lignin
Nadelholz	Fichte	43	27	29
	Kiefer	40	25	28
Laubholz	Buche	46	30	23
	Eiche	41	23	22
Halm- gewächse	Weizenstroh	32	37	18
	Miscanthus	40	34	18

Der steigende Verholungsgrad der Biomassen von Miscanthus über Stroh und Laubholz hin zum Nadelholz wird durch die Zunahme des Ligningehaltes deutlich. Der Anteil von Zellulose ist bei den Hölzern ebenfalls höher als bei den Halmgewächsen, jedoch ist der Grad der Polymerisation z. B. von Miscanthus deutlich größer (KICHERER 1996).

Der molekulare Aufbau der Kohle ist durch das geologische Alter bestimmt. Mit zunehmendem Inkohlungsgrad weicht der strukturelle Aufbau der Kohle immer stärker von dem des pflanzlichen Ausgangsmaterials ab. Im Laufe des Inkohlungsprozesses homogenisiert

sich die morphologische und chemische Struktur der Kohle. Die Kohlematrix geht immer mehr in die Form eines dreidimensional vernetzten Makromoleküls mit aromatischen Ringstrukturen (Cluster) über. Diese Cluster sind über aliphatische Ketten, über Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft (AUTORENKOLLEKTIV 1986). Beispielhaft ist ein Strukturmodell einer Steinkohle nach WISER 1975 in Abbildung 2-6 aufgeführt.

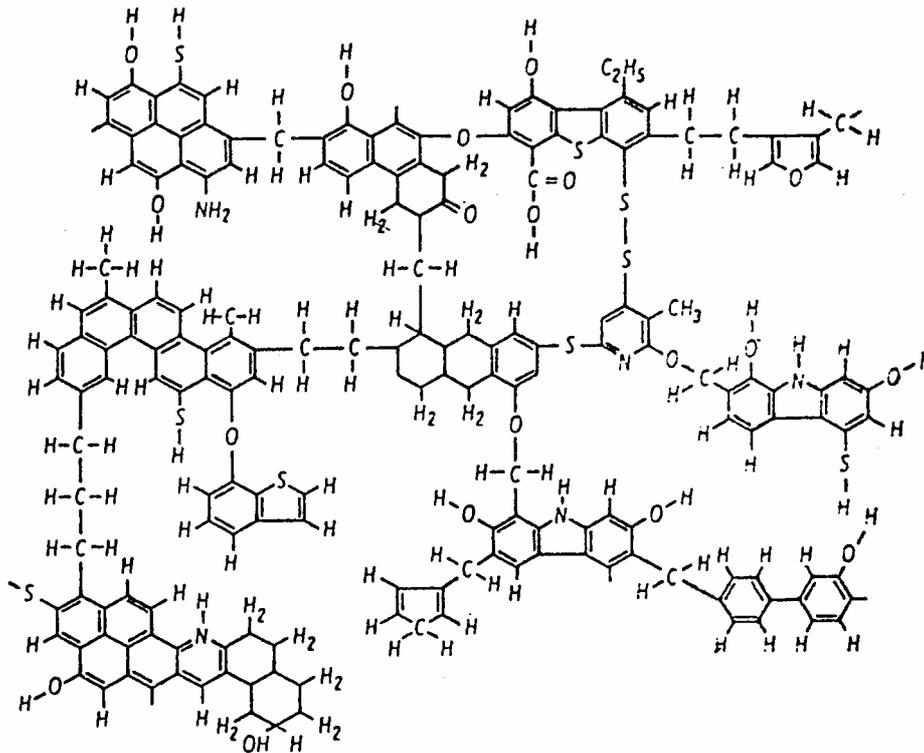


Abbildung 2-6: Strukturmodell einer Steinkohle (WISER 1975)

Auffallend im Gegensatz zur Biomasse (Abbildung 2-5) sind die vielen kondensierten aromatischen Verbindungen und eine verringerte Anzahl an Substituenten. Die Steinkohlestruktur weist deutlich weniger Sauerstoffatome als die vorgestellten Biomassen auf, wobei Stickstoff- und Schwefelatome weiterhin in die Struktur eingebunden sind.

2.2.1.2 Chemische Zusammensetzung

Die Betrachtung der chemischen Zusammensetzung von biogenen und fossilen Festbrennstoffen soll, sich dem Schwerpunkt der Arbeit folgend, auf die Kurz- und Elementaranalyse und die Heizwertbestimmung beschränken.

In Tabelle 2-3 sind die chemischen Inhaltsstoffe für die thermische Verwertung typischer Festbrennstoffe dargestellt.

Biogene Festbrennstoffe weisen im Vergleich zur Kohle deutlich geringere Gehalte an Kohlenstoff bei gleichzeitig vielfachem Gehalt an Sauerstoff auf. Der Wasserstoffgehalt liegt etwas über dem der Kohle. Die Teiloxidation von Brennstoffmolekülen aufgrund des hohen Sauerstoffanteils und eine Verminderung der Kondensationswärme bei der Verbrennung durch den höheren Wasserstoffanteil bedingt einen im Vergleich zur Kohle deutlich geringeren

Heizwert der wasserfreien Substanz. Die Braunkohle stellt hier, aufgrund ihres im Vergleich zur Steinkohle geringen geologischen Alters, den Übergang von Biomasse zu Kohle dar.

Tabelle 2-3: Chemische Zusammensetzung typischer Festbrennstoffe [Gew. % wf]

	Nadelholz		Laubholz		Halmgewächse		Kohlen	
	Fichte ¹	Kiefer ¹	Buche ²	Eiche ²	WStroh ²	Miscant ²	Stein- ³	Braun- ⁴
C	49,7	53,2	49,0	50,7	52,7	51,5	77,1	62,8
H	6,3	5,9	6,1	6,2	6,4	6,0	4,2	4,0
O	43,3	40,3	43,9	42,1	32,3	45,5	6,7	23,1
N	0,1	0,1	0,29	0,21	0,83	0,54	1,28	0,5
S	0,02	0,06	0,03	0,09	0,18	0,08	1,14	0,50
Cl	0,01	0,01	0,01	0,02	0,58	0,22	0,20	0,10
Wasser*	17,3	15,1	12,9	13,4	10,4	14,1	3,0	55,0
Flüchtige	82,9	81,3	83,8	84,9	87,4	85,7	33,6	53,0
Asche	0,6	0,4	0,7	1,0	7,0	3,6	9,4	9,0
Fixed-C	16,5	18,3	15,5	14,0	5,6	10,7	56,7	38
Hu [#]	18,80	19,20	17,89	18,64	16,89	17,81	29,66	20,20

[1] Leitfaden Bioenergie (2000)

* [lfr]

[2] Phyllis Database

[MJ/kg]

[3] Kicherer (1996)

[4] Spliethof (2000)

Die Stickstoffgehalte der Biomassen steigen von den Nadelhölzern über die Laubhölzer zu den Halmgewächsen hin an. Die mehrjährigen Holzgewächse weisen mit 0,1-0,2% einen sehr niedrigen Anteil an Stickstoff auf, wohingegen einjähriges Miscanthus oder Weizenstroh den Werten der Kohle schon sehr nahe kommen bzw. diese übertreffen.

Im Vergleich zur Kohle zeichnen sich alle Biomassen durch einen wesentlich geringeren Schwefelgehalt aus. Selbst Weizenstroh liegt, mit für Biomassen sehr hohen Werten an Schwefel von 0,2%, deutlich unterhalb der Gehalte von Braun- oder Steinkohle.

Der Gehalt an Chlor in der Biomasse ist von Art und Anbau des Brennstoffes abhängig. Während Holz nur sehr geringe Gehalte an Chlor aufweist, liegen die Werte von Miscanthus im Bereich von Kohle und die des Weizenstrohs deutlich darüber. Chlor gehört zu den essentiellen Nährelementen einer Pflanze (MARSCHNER 1986) und wird aus dem Boden aufgenommen. Chlor als bedeutender Begleitstoff im Düngemittel (KCl) kommt in Biomassen aus gedüngten Feldkulturen in deutlich höheren Anteilen vor als im Holz, da im Waldbau keine Düngemittel eingesetzt werden.

Der Wassergehalt von Biomassen ist großen Schwankungen unterworfen. Waldfrisches Holz besitzt je nach Baumart, Alter und Jahreszeit zwischen 40 und 65%, wohingegen Stroh und Miscanthus direkt nach der Ernte bis zu 40% aufweisen können. Luftgetrocknete Biomassen liegen mit bis zu 17% Wasseranteil deutlich über dem der Steinkohle.

Ein für die Verbrennung sehr gravierender Unterschied zwischen Biomassen und fossilen Brennstoffen liegt im Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Der sehr hohe Wert bei den Biomassen ermöglicht eine starke Freisetzung von brennbaren Gasen und damit eine schnelle

Zündung. Dadurch bleibt nur ein geringer Restkoksanteil zurück, der einen hohen Porenanteil aufweist und dadurch sehr reaktiv ist (SPLIETHOF 2000).

Den geringsten Aschegehalt von biogenen Festbrennstoffen besitzt Holz mit ca. 0,5% der Trockenmasse. Größere Überschreitungen dieses Wertes sind meist auf Sekundärverunreinigungen (wie anhaftende Erde) zurückzuführen (STANDARDISIERUNG 2003). Halmgüter liegen mit bis zu 7% Ascheanteil deutlich höher als Hölzer und damit noch geringfügig unterhalb den Werten von Kohle.

Holzbrennstoffe zeigen insgesamt einen durchschnittlich höheren Heizwert als Halmgüter. Der Vergleich der Hölzer zeigt, dass aufgrund der höheren Ligningehalte und häufig erhöhten Gehalten an Holzextraktstoffen (z. B. Harze) die Heizwerte von Nadelhölzern über denen der Laubhölzer liegen. Der Heizwert der Biomassen liegt in etwa bei 60% von dem der Steinkohle und ca. 90% von dem der Braunkohle.

2.2.1.3 Elementare Bindungsformen

Die in den Biomassen vorkommenden elementaren Bindungsformen oder Spezien sind sehr stark von der Funktion des jeweiligen Elementes für die Pflanze bestimmt. MARSCHNER 1986 beschreibt N, S, P, K, Mg und Ca als Makronährstoffe (Gehalt größer als 0,1% der Trockenmasse) und Fe, Mn, Cl, Zn, Cu, B, Mo und Ni als Mikronährstoffe (Gehalt kleiner als 0,1% der Trockenmasse) in Pflanzen. Eine Zuordnung von Na, Si und Co zu den Mikronährstoffen kann nicht mit Bestimmtheit erfolgen, jedoch sind sie zumindest für die Pflanze von Bedeutung.

Mikroelemente haben vor allem enzymatische Funktionen, wo hingegen Makronährstoffe entweder osmotische Funktionen besitzen oder Bestandteile organischer Verbindungen sind.

Nachfolgend wird die funktionelle Bedeutung einiger essentieller Mineralstoffe und die sich daraus ergebende Hauptbindungsform der jeweiligen Elemente erörtert.

Makronährstoffe

Stickstoff ist das von den Pflanzen am häufigsten benötigte mineralische Nährelement. Es ist Bestandteil vieler pflanzlicher Zellkomponenten, darunter der Amino- und Nucleinsäuren (DNA, RNA) (TAIZ & ZEIGER 2000). Mit Ausnahme von O, C und H werden alle Nährelemente als Ionen über die Wurzeln der Pflanze aufgenommen (KUTSCHERA 1995). Dementsprechend erfolgt die Assimilation von Stickstoff über Nitrate (NO_3^-) oder Ammoniak (NH_4^+).

Die Aufnahme von **Schwefel** in die Pflanze erfolgt zum Großteil über die Wurzeln in Form von Sulfaten (SO_4^{2-}) und in einem deutlich geringeren Maße durch SO_2 aus der Atmosphäre. Sulfate werden als freie zweiwertige Anionen in der Pflanze gespeichert und sind dort an veresterte organische Strukturen gebunden (MARSCHNER 1986).

Phosphor wird von der Pflanze hauptsächlich als H_2PO_4^- aufgenommen. Dort ist es Bestandteil von Nucleinsäuren und übernimmt wichtige Funktionen im Energiehaushalt der Pflanze (ATP-Kreislauf). Phosphor wird jedoch im Gegensatz zu C, N, oder S in der Zelle nicht reduziert und liegt somit in der Pflanze als Phosphat-Ion vor (KUTSCHERA 1995).

Kalium wird als einwertiges Kation der Pflanze zugeführt und ist auch als dieses in den Zellen präsent. Das K^+ -Ion spielt eine wichtige Rolle bei den osmotischen Funktionen der Pflanzenzelle und im Stoffwechsel der gesamten Pflanze. Als Gegenion werden von MARSCHNER 1986 Nitrat (NO_3^-), Chlorid (Cl^-) oder organische Säuren (COO^-) genannt.

Magnesium liegt in der Pflanze hauptsächlich als an Phosphorgruppen gebundenes zweiwertiges Kation vor. Die bekannteste Bindungsform von Magnesium ist kovalent in Chlorophyllmolekülen. Das zentrale Mg^{2+} -Ion ist dort ein Strukturelement des Blattgrüns.

Calciumionen Ca^{2+} spielen eine wichtige Rolle in der Regulierung der Kationen/Anionen Balance, der Osmoseregulation und der Membran- und Zellwand-Stabilisierung der Pflanze. In letzterer Funktion ist Calcium als zweiwertiges Kation an organische Makromoleküle mit COO^- Gruppen in mehr oder weniger austauschbarer Form gebunden (MARSCHNER 1986). In den Vacuolen mancher Zellen sind Calciumoxalat-Kristalle ($Ca(COO^-)_2$) zu beobachten (KUTSCHERA 1995), deren Anteil sich bei Steigerung der Calciumzufuhr in vielen Pflanzenarten deutlich erhöht.

Mikronährstoffe

Pflanzen nehmen **Eisen** vor allem in Form von Fe^{3+} und Fe^{2+} auf. Innerhalb der Pflanze ist Eisen vornehmlich an organische Komplexverbindungen oder an organische Sulfate gebunden.

Mangan bildet hauptsächlich in Form von Mn^{2+} und in geringerem Maße auch als Mn^{3+} und Mn^{4+} schwache Bindungen mit organischen Strukturen wie Enzymen, Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden (KORBEE & al. 2000). Ähnlich wie Eisen spielt Mangan eine wichtige Rolle bei den Redox-Prozessen der Pflanze.

Chlor wird von der Pflanze als einwertiges Chloridion aufgenommen und auch in dieser Form eingebunden. Die Vakuolenflüssigkeit enthält neben K^+ -Ionen auch Chloridionen (Cl^-), womit es eine wichtige Rolle als Osmoticum in der Pflanzenzelle spielt (KUTSCHERA 1995).

Nützliche Elemente

Natrium wird in Form von Salzen aus dem Boden aufgenommen und liegt in kleineren Mengen gebunden an organische Strukturen vor. Es kann die osmotischen Aufgaben von Kalium innerhalb der Pflanze übernehmen.

Die Aufnahme von **Silizium** aus dem Boden erfolgt in Form von Kieselsäure ($Si(OH)_4$). Silizium lagert sich häufig innerhalb der Zellwände in amorpher Form oder als kristallines Phytolit ($Si \cdot nH_2O$) ab (ILER 1979) und wirkt dort stabilisierend und schützend gegen Krankheitserreger.

Speziellquantifizierung

Aufbauend auf den Bindungsformen und der Funktion der Elemente innerhalb der Pflanzen ist in Tabelle 2-4 eine Quantifizierung der Bindungsformen der oben dargestellten Makro- und Mikronährstoffe sowie der nützlichen Elemente dargestellt. Die verwendeten Daten stammen aus MARSCHNER (1986) und KORBEE & al. (2000), wobei drei verschiedene Klassen definiert

wurden, die den Typ der Verbindung des anorganischen Elementes in der Pflanzenzelle beschreiben.

Tabelle 2-4: Anorganische Spezies in Pflanzen eingeteilt nach Gruppen „wasserlöslich“, „organisch gebunden“ und „säurelöslich“.

Element	Spezies	Chemische Formel	Anteil an elementarer Gesamtmenge
G1- wasserlösliche (freie Ionenform)			
K	K-nitrate, chloride	KNO_3 , KCl	> 90%
Mg	Mg-nitrate, chloride, phosphate	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	60-90%
Ca	Ca-nitrate, chloride, phosphate	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	20-60%
Na	Na-nitrate, chloride	NaNO_3 , NaCl	> 90%
Si	Si-hydroxide	$\text{Si}(\text{OH})_4$	< 5%
Cl	Chloride	Cl^-	> 90%
P	Phosphate	PO_4^{3-}	> 80 %
S	Sulfate	SO_4^{2-}	> 90%
G2- organisch gebunden (Atom- oder Ionenbindung mit dem Pflanzengewebe)			
Mg	Mg-Pektat, Chlorophyll	Makromoleküle, $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{MgN}_4\text{O}_5$	8-35%
Ca	Ca-Pektat	Makromoleküle	1-3%
Mn	Versch. organische Verbind.	Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}	> 90%
Fe	Org. Sulfate und Komplexverb.	Fe^{3+} , Fe^{2+}	> 80%
S	Lipide, Aminosäure, Proteine	SO_4^{2-} , S	
P	Nucleinsäure	PO_4^{3-}	
G3- säurelösliche (Reine Komponenten, amorphe oder kristalline Strukturen)			
Ca	Calciumoxalat	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$	30-80%
Fe	Phytoferritin	$(\text{FeO OH})_8 \times (\text{FeO OPO}_3\text{H}_2)$	Bis 50% in Blättern
P	Phytate	Salze von $\text{C}_6\text{H}_6[\text{OPO}(\text{OH})_2]_6$	50-86% im Samen
Si	Phytolite	$\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$	70-90%

Tabelle 2-4 gibt einen groben, aber dennoch quantitativen Überblick über die in Pflanzen hauptsächlich vorkommenden anorganischen Verbindungsformen. Obwohl die Mengenangaben zwischen den verschiedenen Pflanzenarten deutlich variieren können, kann mit Hilfe der dargestellten Werte bei gegebener elementarer Zusammensetzung eine erste Abschätzung der Verteilung der Elemente vorgenommen werden.

2.2.2 Stand der Analytik biogener Festbrennstoffe

Aus Abschnitt 2.2.1 geht deutlich hervor, dass Eigenschaften und Zusammensetzung von Kohlen und biogenen Festbrennstoffe sehr unterschiedlich sind. Es ist daher generell fraglich, ob Analyseverfahren, die zur Kohleanalytik geeignet sind, auch für Biomassen präzise und reproduzierbare Ergebnisse liefern können. In der Literatur finden sich einige wenige Untersuchungen zur Eignung von Verfahren der Kohleanalytik und daraus entwickelter spezieller Verfahren für biogene Festbrennstoffe. Grundlage für eine Beurteilung von quantitativen Analysemethoden sind Ringversuche zwischen verschiedenen Laboratorien. Hierbei werden homogene Proben an die teilnehmenden Laboratorien verteilt und von ihnen auf die vorher festgelegten Inhaltsstoffe untersucht.

Basierend auf den allgemeinen Grundlagen der analytischen Chemie werden Ergebnisse und Empfehlungen aus bereits durchgeführten Ringversuchen vorgestellt, um den aktuellen Stand der Analytik biogener Festbrennstoffe zu verdeutlichen und daraus den weiteren Forschungsbedarf abzuleiten.

Für die Schritte der Probennahme, Probenvorbereitung und Messung werden zuerst allgemeine, d. h. für viele Elemente und Eigenschaften der Biomasse zutreffende Ergebnisse und Empfehlungen dargestellt. Anschließend fokussiert sich die Literaturrecherche auf die Bestimmung von Wasser-, Asche-, Fluchtigengehalt (Kurzanalyse) und Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N), Schwefel (S) und Chlor (Cl) (Elementaranalyse).

2.2.2.1 Allgemeine Ergebnisse und Empfehlungen durchgeführter Ringversuche

Probennahme

Die Probennahme ist nicht Teil der Untersuchungen dieser Arbeit. Der Vollständigkeit halber sollen dennoch die Ergebnisse und Empfehlungen aus der Literatur zu diesem Thema kurz dargestellt werden.

Beim Vergleich der Untersuchungsschritte untereinander geht nach FINBIO (1998) von der Probenahme der größte Einfluss auf die Exaktheit der Ergebnisse von Brennstoffuntersuchungen aus. Die Probennahme stellt sich bei biogenen Festbrennstoffen aufgrund ihrer typischen Inhomogenität als schwierig dar. Daher lassen sich einschlägige Normen aus dem Bereich fossiler Festbrennstoffe nicht anwenden (CURVERS & GIGLER 1996). Die Inhomogenität beruht unter anderem auf ungleichmäßiger Verteilung in verschiedenen Pflanzenarten ungleichmäßigen Partikelgrößen, und mineralischen Verunreinigungen, so dass nach OBERNBERGER & al. (1998) zur Entwicklung von Normen für die Beprobung von biogenen Festbrennstoffe eine Erweiterung des Kenntnisstandes über die typische Verteilung untersuchter Elemente in verschiedenen Brennstofftypen erforderlich ist.

Bei den Empfehlungen zur Probennahme von Biomassen gehen außer FINBIO (1998) alle Autoren von der Funktionalität der bestehenden Normen aus. Die vorgestellten Normen basieren dabei häufig auf nicht biogene Stoffen.

HEEMSKERK (1998) empfiehlt ein Vorgehen nach NVN 7301 für die Probenahme und -behandlung und nach NEN 7310 für die Bereitstellung von Analyseproben. Die Normen stammen aus dem Bereich der Untersuchung von erdigen Baumaterialien und Abfallstoffen. OBERNBERGER 1998 und OBERNBERGER & al. (1998) empfehlen hingegen DIN 51701 und andere einschlägige Normen wie ÖNORM M 7133, SS 187112 und SCAN-CM 41, wobei sich ÖNORM M 7133 und SS 187112 auf biogene Festbrennstoffe, vor allem Holz, SCAN-CM 41 auf Holzhackschnitzel und DIN 51701 auf fossile Brennstoffe beziehen.

Probenvorbereitung

Dieser Schritt des analytischen Prozesses umfasst neben dem Aufmahlen der Probe auch deren Aufschluss.

Eines der Hauptprobleme bei der Analytik biogener Brennstoffe besteht darin, dass sie in ihrer Zusammensetzung häufig sehr inhomogen sind (PANHOLZER 1995; HEEMSKERK 1998). Ein Grund dafür sind die ungleichmäßig verteilten mineralischen Verunreinigungen, wie z. B. Erd- oder Sandpartikel, die mitunter in erheblichen Anteilen zu den Gehalten an einzelnen Elementen beitragen können. Diese Problematik verstärkt sich dadurch, dass bei vielen Bestimmungsverfahren, vor allem bei automatischen Verfahren und Druckaufschlüssen, nur minimale Probenmengen eingesetzt werden (PANHOLZER 1995; HEEMSKERK 1998). Damit wächst die Möglichkeit, dass die Proben nicht repräsentativ abgebildet werden und damit keine reproduzierbaren Ergebnisse zwischen verschiedenen Proben der gleichen Ausgangsstoffe erlangt werden können.

Ziel der Probenvorbereitung im Labor ist es, die Proben für die Analyse bzw. den Aufschluss vorzubereiten und aliquote Teilproben für die Analyse zu gewinnen. Die Reduzierung der Partikelgrößen, die Konzentration des Analyten in der Probe oder die Homogenisierung der Proben sind dabei die Hauptaufgaben. Proben mit großen Korngrößen haben eine geringe Reaktionsoberfläche und eine entsprechend langsame Umsetzung beim Probenaufschluss zur Folge (PANHOLZER 1994). Der Einfluss der Beschaffenheit der Analysenprobe auf die Analyseergebnisse ist entsprechend groß (WESTBORG & NIELSEN 1994; CURVERS & GIGLER 1996). Durch eine Reduzierung der Partikelgröße wird die Partikeloberfläche vergrößert und begünstigt dadurch die Wirkung des Aufschlusses. Inhomogenitäten der Probe können durch Verkleinerung der Partikel deutlich minimiert werden.

Systematische Untersuchungen zur Einflussnahme der Partikelgröße auf die Analysenergebnisse fehlen jedoch bislang. Allgemeine Ergebnisse zeigen, dass bei Bestimmungen aus fein aufgemahlten Proben geringere Standardabweichungen als bei größeren Korngrößen erzielt werden (WESTBORG & NIELSEN 1994; CURVERS & GIGLER 1996; BioNorm 2003).

Auf die Gefahr der Kontamination mit Spurenelementen weisen Ergebnisse von VAN DER DRIFT & SCHAKELAAR (1997) hin. Ein Labor berichtete überhöhte Werte für Schwermetalle (Blei, Cadmium, Kupfer und Zink) bei den Proben, die das Labor ungemahlen erhielt, im Gegensatz zu durchschnittlichen Werten bei der zentral aufgemahlten Probe. Dies wird auf eine Kontamination der Probe bei der Aufmahlung im Labor zurückgeführt.

Als Empfehlung schlagen WESTBORG & NIELSEN (1994) eine schrittweise Zerkleinerung der Proben auf eine maximale Korngröße von 1 mm oder besser sogar 0,25 mm vor. Eine Ausnahme davon stellt die Bestimmung des Wassergehaltes dar. Durch die Wärmeentwicklung während des Aufmahls wird die Probe getrocknet, was zu fehlerhaften Bestimmungen des Wassergehaltes führen kann. Daher wird hier empfohlen mit gröberen Partikeln zu arbeiten.

Nach der Aufmahlung der Probe folgt als weiterer Analyseschritt der Aufschluss. Hierbei werden die schwerlöslichen Teile der Probe in säure- oder basenhaltige Lösungen überführt. Je nach zu bestimmender Brennstoffeigenschaft ergeben sich jedoch große Verfahrensunterschiede. Bei der Bestimmung des Wasser-, Asche-, und Flüchtigengehaltes (Kurzanalyse) fällt ein Aufschlussschritt weg, da diese Eigenschaften direkt in den jeweiligen Geräten aus der aufgemahlten Probe heraus bestimmt werden können. Die Bestimmung von C, H, N, S

und Cl (Elementaranalyse) erfordert hingegen einen Aufschluss der Probe vor der eigentlichen Messung. Einige Methoden zur C-, H-, N-, S-Bestimmung vereinigen den Aufschlussschritt und die eigentliche Messung in einem Gerät, so dass hier kein Einfluss des bearbeitenden Labors auf den Aufschluss ausgeübt werden kann. Bei anderen Bestimmungsmethoden für N, S und Cl erfolgt jedoch eine klassische Trennung zwischen Aufschluss und Messung.

Das Hauptproblem beim Aufschluss ergibt sich durch die spezifische Charakteristika der Biomassen. Diese setzen sich typischerweise aus einem vorherrschenden Anteil organischer Matrix und einem unterschiedlich großem Anteil anorganischer Verunreinigungen zusammen. Der Umstand, dass die zu untersuchenden Elemente sowohl in der organischen als auch der anorganischen Matrix gebunden sein können, erfordert ein sogenanntes Totalaufschlussverfahren, bei dem beide Matrices zerstört werden.

Messung

Im Gegensatz zu den Bereichen der Probennahme und der Probenvorbereitung gibt es bei der eigentlichen Messung wenig Probleme, die direkt auf den Einsatz von Biomassen zurückzuführen sind. Es treten allgemeine Probleme bei der Messung aus Aufschlusslösungen auf, die zahlreiche Elemente in niedrigen Konzentrationsbereichen enthalten. Um den Einfluss der unter diesen Bedingungen häufig auftretenden Matrixeffekte auszuschließen, sollen standardmäßig Mehrfachbestimmungen durchgeführt und/oder die Standardadditionsmethode angewandt werden (HEEMSKERK 1998; VDLUFA-Methodenhandbücher). Werden Aufschlussmethoden verwendet, die den Einsatz von Borsäure (H_3BO_4) zum Austreiben zugegebener Flusssäure erforderlich machen, führt dies in vielen Laboratorien zu Problemen bei der Messung. OBERNBERGER & al. (1998) beobachteten hohe Standardabweichungen bei der Messung der Konzentrationen der Spurenelemente aus der allen Laboratorien zugeteilten Strohaufschlusslösung. Diese Abweichungen erklären die Autoren mit den niedrigen Konzentrationen der Analyten nahe an der Bestimmungsgrenze vieler Messverfahren und mit den hohen Blindwerten der Borsäure.

2.2.2.2 Ergebnisse und Empfehlungen durchgeführter Ringversuche für die Kurz- und Elementaranalyse

Wassergehalt

WESTBORG & NIELSEN (1994) sehen die grundsätzlichen Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung des Wassergehaltes in einer ungenügenden Trocknungszeit, einer möglichen Oxidation der Probe während der Trocknung und einer zu langen Abkühlzeit der Probe vor der Gewichtsbestimmung. Die Verdampfungsrate des Wassers in Biomassen ist im Vergleich zu Kohle deutlich geringer. Dies führt dazu, dass die nötigen Trocknungszeiten für die Biomassen oft unterschätzt werden. Vor allem bei automatischen Geräten hat sich gezeigt, dass das Kriterium der Gewichtskonstanz der Probe, welches als Endpunkt der Messung gilt, häufig zu kurze Trocknungszeiten verursacht (WESTBORG & NIELSEN 1994). Wird die Probe in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre getrocknet, kann dies zur Oxidation und somit zur Gewichtszunahme der Probe führen. Dies würde das Ergebnis der Wassergehaltsbestimmung ebenfalls verfälschen. Die stark hygroskopische Eigenschaft von einigen Biomassen kann bei

zu langen Abkühlzeiten nach der Trocknung eine Wasseraufnahme der Probe vor der eigentlichen Gewichtsmessung bedingen.

In Tabelle A1-1 im Anhang sind weitere Methoden zur Wassergehaltbestimmung, die in der Literatur vorgegeben bzw. empfohlenen werden, zusammengefasst.

Aschegehalt

Der Aschegehalt eines Brennstoffes ist eng mit der verwendeten Veraschungstemperatur verbunden. Mit steigender Temperatur werden Prozesse wie Verflüchtigung und Ausgasung immer bedeutender, wodurch die verbleibende Aschenmenge sinkt (NIELSEN & WESTBORG 1992). Ab etwa 500°C treten Verluste bei leichtflüchtigen Elementen wie Natrium und Kalium auf und ab 600°C setzt die Austreibung von CO₂ aus Carbonaten ein. Nach WESTBORG & NIELSEN (1994) finden sich bei Veraschungstemperaturen von 815°C keine Carbonate mehr in der Asche. Auch OBERNBERGER & al. (1998) weisen auf die Gefahr einer Verflüchtigung von Alkalien und Chloriden und die Ausgasung der Carbonate bei höheren Temperaturen hin. Nach HEEMSKERK (1998) kommt es bei hohen Veraschungstemperaturen (815°C), wie sie in der Kohleanalytik gebräuchlich sind, zu Substanzverlusten durch Austreiben von Wasser aus Silikaten, von CO₂ aus Carbonaten, von Cl aus Chloriden und von SO₂ aus Metallsulfiden (durch Oxidation). Gleichzeitig besteht jedoch bei niedrigen Veraschungstemperaturen (550°C) die Gefahr, aufgrund von Inkohlungsprozessen zu hohe Aschengehalte zu finden. WILÉN & al. (1992) weisen darauf hin, dass bei der in Normverfahren vorgegebenen Veraschungstemperatur von 815°C Biomasseaschen teilweise bereits in Schmelze übergehen.

Im VDLUFA Methodenhandbuch, Bd. III (Die chemische Untersuchung von Futtermitteln) ist als amtliche Methode zur Bestimmung der Rohasche eine Veraschungstemperatur von 550°C vorgesehen.

Aufgrund des geschilderten Zusammenhanges zwischen Veraschungstemperatur und daraus resultierendem Aschegehalt stellt sich die Frage, welche Veraschungstemperatur gewählt werden soll. OBERNBERGER & al. (1998) weisen darauf hin, dass sich leichtflüchtige Elemente bei der Verbrennung von Biomassen in den Flugaschenfraktionen wiederfinden und damit zur Gesamtaschemenge gehören. Sie schlagen daher eine niedrige Veraschungstemperatur von 550°C vor. NIELSEN & WESTBORG 1992 führen als Vorteil einer höheren Veraschungstemperatur eine bessere Vergleichbarkeit mit Daten für fossile Brennstoffe an.

Die Ergebnisse von VAN DER DRIFT & SCHAKELAAR (1997) deuten darauf hin, dass die Lagerzeit einen Einfluss auf den Aschegehalt hat. Durch biologischen Abbau der organischen Substanz fand sich bei den gelagerten Proben ein erhöhter Aschegehalt.

Bei der Veraschung bis zur Gewichtskonstanz bei einer Temperatur von 550°C sind nach den Erfahrungen aus der Ringuntersuchung von NIELSEN & WESTBORG (1994) fünf bis sechs Stunden erforderlich. Der Einfluss der Temperatur auf den Aschegehalt zeigt sich aus den Ergebnissen der Ringuntersuchung von OBERNBERGER & al. (1998). Bei einer Veraschungstemperatur von 815°C gegenüber 550°C lagen die Gehalte in Rinde 15% und in Stroh 20% niedriger.

In Tabelle A1-2 im Anhang sind zusammenfassend weitere Empfehlungen bzw. Vorgaben der Literatur zur Bestimmung des Aschegehalts aufgelistet.

Flüchtigengehalt

Im Allgemeinen werden die für fossile Festbrennstoffe inhaltlich identischen Normen ASTM D3175-82 und ISO 562 empfohlen (PARKIH & al. 1994; HEEMSKERK 1998). Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass eine genaue Überwachung der Aufheizrate, der Endtemperatur und der Gesamtdauer sehr wichtig für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist.

Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (C, H)

Bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff werden von den meisten beteiligten Laboratorien automatische Verfahren (Elementaranalysator) verwendet. Der Vorteil liegt in der einfachen Durchführung der Messung und der Möglichkeit, neben Kohlenstoff noch Wasserstoff, Stickstoff und bei manchen Geräten auch Schwefel in einem Analyseschritt bestimmen zu können. OBERNBERGER (1998) und HEMSKERK (1998) empfehlen daher die Verwendung eines Elementaranalysators zur Analyse. WESTBORG & NIELSEN (1994) geben hingegen keine Empfehlung für eine bestimmte Methode. Sie halten neben dem Elementaranalysator die Hochtemperaturverbrennung (ISO 609) und das Verfahren von Liebig (ISO 625) für gleichwertig geeignet.

In Tabelle A1-3 im Anhang sind weitere empfohlene bzw. vorgegebene Methoden zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in biogenen Festbrennstoffen zusammengefasst.

Stickstoffgehalt (N)

WESTBERG & NIELSEN (1994) und FINBIO (1998) schlagen für die Stickstoffbestimmung in Biomassen unter anderem das Verfahren nach Kjeldahl vor. Dieses in ISO 333 normierte Verfahren beschreibt ein Nassaufschlussverfahren mit konzentrierter Schwefelsäure. OBERNBERGER & al. (1998) und HEEMSKERK (1998) beschränken sich hingegen nur auf die oben genannten Messgeräte (Elementaranalysatoren) in denen ein Verbrennungsaufschluss und die Messung im Gerät untrennbar voneinander ablaufen.

Weitere Methodenempfehlungen zum Stickstoffgehalt sind im Anhang in Tabelle A1-4 zu finden.

Schwefelgehalt (S)

Im Ringversuch von HARTMANN & al. (2000) wurde bei Stroh die Bestimmungsgrenze der Messgeräte in zwei von fünf Fällen unterschritten. Sowohl von den Laboratorien, die oberhalb, als auch von den Laboratorien, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, wurden IC und ICP-OES nach Verbrennungs- bzw. Salpetersäureaufschluss angewandt. Auch im Ringversuch mit Stroh von NIELSEN & WESTBORG (1992) liegen die Ergebnisse von zwei der sechs teilnehmenden Laboratorien unterhalb der Bestimmungsgrenze. Diese Laboratorien wählten eine Bestimmung mittels Aufschluss in der kalorimetrischen Bombe und nephelometrische Bestimmung bzw. eine Hochtemperaturverbrennung und Titration mit BaClO₄. Im Ringversuch von OBERNBERGER & al. (1998) verwendeten die Laboratorien für den

Aufschlussschritt HNO_3/HF -Druckaufschluss, offenen $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Aufschluss, Verbrennungsaufschluss (kalorimetrische Bombe) in O_2 und Verbrennung im O_2 -Strom in Verbindung mit IR-Bestimmung. Für die Messung kamen folgende Methoden (bzw. Geräte) zur Anwendung: ICP-OES, IC, Trübungsmessung, Elementaranalysator, IR-Detektor und RFA. Je nach verwendeten Aufschluss- und Bestimmungsmethoden zeigen die in der Ringuntersuchung von OBERNBERGER & al. (1998) erzielten Ergebnisse erhebliche Abweichungen. Beim Einsatz des ICP-OES fanden sich nach einem $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_3\text{BO}_4$ -Druckaufschluss höhere Werte als nach offenem $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Aufschluss. Die niedrigsten Werte ergaben sich bei einem Verbrennungsaufschluss (kalorimetrische Bombe) in Kombination mit IC-Bestimmung. Bei den Kombinationen eines Aufschlusses in der kalorimetrischen Bombe mit nachfolgender IR-Bestimmung oder Bestimmung nach dem Prinzip der Trübungsmessung fanden sich mittlere Werte. Insgesamt fallen die Ergebnisse bei Verwendung von ICP-OES höher aus als bei Verwendung des klassischen Verfahrens mit kalorimetrischer Bombe und IC. Bei VAN DER DRIFT & SCHAKELAAR (1997) ergab die Kombination aus kalorimetrischer Bombe und IC bei Strohproben zu niedrige Messwerte (zum Teil nur 5% des Gehaltes). Bessere Erfahrungen wurden dagegen mit einem $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelzaufschluß und anschließender IC-Bestimmung gemacht.

Bei der Analyse der Stroh-Aufschlusslösung zeigen die erzielten Werte keine eindeutige Akkumulation um den Median was darauf hindeutet, dass die Laboratorien bei der Bestimmung Schwierigkeiten hatten, die vermutlich in der Matrix begründet sind und in einigen Fällen Verdünnungsschritte erforderlich machten (OBERNBERGER & al 1998, VAN DER DRIFT & SCHAKELAAR 1997).

Im Anhang (Tabelle A1-5) finden sich weitere Empfehlungen bzw. Vorgaben für die Bestimmung von Schwefel in biogenen Festbrennstoffen.

Chlorgehalt (Cl)

Grundlegend für die Bestimmung der Chlorkonzentration in biogenen Festbrennstoffen ist die Entscheidung, ob ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamtchlors oder des wasserlöslichen Chlorids gewählt wird. Organisch gebundenes Chlor wird bei einer wässrigen Lösung nicht erfasst. Dies scheint jedoch im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen für Biomassen nicht relevant zu sein, da Chlor dort hauptsächlich als wasserlösliches Chlorid vorliegt (NIELSEN & WESTBORG 1992; WESTBORG & NIELSEN 1994; OBERNBERGER & al. 1998).

In der Mehrzahl der abgeschlossenen Ringuntersuchungen wird von einer guten Übereinstimmung zwischen den Werten berichtet, die mit Methoden erzielt wurden, die den Gesamtchlorgehalt oder den wasserlöslichen Chloridgehalt bestimmen (NIELSEN & WESTBORG 1992; OBERNBERGER & al. 1998). WESTBORG & NIELSEN (1994) verweisen auf eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse, die mit einem offenen Salpetersäureaufschluss oder mit Methoden auf Gesamtchlor erzielt wurden. Bei HARTMANN & al. (2000) wurde die Bestimmungsgrenze bei Holz in einem von fünf Fällen unterschritten. Alle Laboratorien, die mittels IC nach Verbrennungsaufschluss bestimmten, nennen Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze. Das Laboratorium, das Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze berichtet, verwendete einen offenen Salpetersäureaufschluss. In der Ringuntersuchung von

NIELSEN & WESTBORG (1992) wurde in einem Fall die Chlorkonzentration mittels RFA bestimmt. Die so ermittelten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Mittelwert. Bei OBERNBERGER & al. (1998) kamen neben der wässrigen Lösung die kalorimetrische Bombe und die Eschka-Methode zur Anwendung. Die niedrigsten Werte fanden sich bei der Eschka-Methode und mittlere bis hohe Werte nach Verbrennungsaufschluss (kalorimetrische Bombe). VAN DER DRIFT & SCHAKELAAR (1997) berichten von guten Erfahrungen mit einem $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelzaufschluß bei guter Übereinstimmungen mit Werten, die bei OBERNBERGER & al. (1998) an gleichen Proben erzielt wurden. Bei Verwendung der kalorimetrischen Bombe fanden sie dagegen keine gute Vergleichbarkeit mit diesen Werten.

Weitere in der Literatur empfohlene bzw. vorgeschriebene Methoden zur Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes in biogenen Festbrennstoffen sind im Anhang in Tabelle A1-6 dargestellt.

2.2.2.3 Ergebnisse und Empfehlungen für die Brennwertbestimmung und das Ascheschmelzverhalten

Neben der Charakterisierung der Biomassen durch die Kurz- und Elementaranalyse sind für den thermischen Einsatz Informationen über den Brennwert und das Ascheschmelzverhalten wichtig. Die Brennwertbestimmung gehört zu den thermischen Analysemethoden. Hierbei wird die Probe in einer kalorimetrischen Bombe unter Druck verbrannt. Die Bombe steht dabei in einem Wasserbad mit bekannter Wärmekapazität. Nach dem Temperatúrausgleich zwischen Verbrennungsbombe und Wasserbad kann über die Temperaturzunahme der Brennwert der Probe ermittelt werden.

Bei der Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens werden im Labor veraschte Proben zu geometrischen Körpern geformt und in einem Muffelofen mit einer definierten Aufheizrate bis ca. 1500°C erhitzt. Die Verformung des Körpers in Abhängigkeit von der Ofentemperatur wird dokumentiert und entsprechend den angewendeten Vorschriften ausgewertet.

Brennwert

Die Bestimmung des Brennwertes wurde nur von einem der durchgeführten Ringversuche berücksichtigt. HEEMSKERK (1998) empfiehlt dabei für sehr inhomogene Proben ein Makro-Kalorimeter zu verwenden. Hier können Proben bis zu einem Gewicht von 25 kg eingebracht werden. Die in der Kohleanalytik verwendete ISO 1928 von 1995 ist nach HEEMSKERK (1998) auch für Biomassen geeignet. Die ÖNorm M 7132 für Holzbrennstoffe verweist bei der Brennwertbestimmung auf ÖNorm C 1138, die sich ausschließlich mit Kohleanalytik befasst. In der amerikanischen ASTM E 870-82 für Holz hingegen wird ein Verfahren nach ASTM E 711 vorgeschlagen, welches die Brennwertbestimmung von Müll (RDF) beschreibt.

Ascheschmelzverhalten

Nur im Ringversuch von WESTBORG & NIELSEN (1994) wurden Verfahren zum Ascheschmelzverhalten untersucht. Es zeigte sich, dass Ergebnisse des Ascheschmelzverhaltens nach ISO 540 für Laboraschen aus Kohle (815°C) mit Aschen aus Kraftwerken der entsprechenden Kohlen gut vergleichbar sind. Laborveraschung von Stroh bei 815°C führt zu

Verlusten an anorganischen Elementen wie z. B. Alkalimetalle, d. h. die Zusammensetzung der Asche verändert sich während der Veraschung kontinuierlich. Außerdem kann es bei Temperaturen unterhalb von 815°C schon zu Erweichungen der Asche kommen. Asche, die aus Biomassen bei 500-600°C hergestellt wurde kann jedoch nicht mit Aschen aus kommerziellen Verbrennungsanlagen verglichen werden. Je nach Temperatur verflüchtigen sich in den Anlagen anorganische Elemente und setzen sich an den Wärmetauscherflächen oder in der Flugasche ab. Experimente haben gezeigt, dass Flugaschen aus kommerziell betriebenen Anlagen eine um 300°C geringere Deformationstemperatur aufwiesen als die im Labor hergestellten Aschen.

Phänomene wie das Aufblähen der Proben während der Analyse führen zu deutlich schlechter reproduzierbaren Werten als bei Kohle.

In der ÖNorm M 7132 für Holz wird bei der Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens auf die DIN 51730 für Kohlen verwiesen. Diese ist identisch mit ISO 540.

2.2.2.4 Fazit zum Stand der Analytik biogener Festbrennstoffe

Die Ergebnisse und Empfehlungen der im Bereich biogener Festbrennstoffe durchgeführten Ringversuche weichen zum Teil stark voneinander ab oder widersprechen sich.

Bei der Bestimmung des Brennwertes, Flüchtigengehaltes und Ascheschmelzverhaltens wird in den meisten Empfehlungen auf bestehende Normen aus der Kohleanalytik verwiesen. Die Ermittlung des Wasser- und Aschegehaltes wird auch durch bestehende Normen abgedeckt, jedoch herrscht bei der Wahl der geeigneten Temperaturen große Uneinigkeit. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff, die mittels Elementaranalysator bestimmt werden sollen, sind die Empfehlungen zur Bestimmung von Stickstoff, Schwefel und Chlor sehr unterschiedlich. Es werden, neben den einschlägigen Normen zur Kohleanalytik, eigene Verfahren oder andere Normen aus der Müll-, Abwasseranalytik und anderen Bereichen vorgeschlagen.

Auffällig bei Normen speziell zur Analytik biogener Festbrennstoffe ist der häufige Verweis auf Normen der Kohleanalytik. Dem speziellen Charakter der Biomassen im Gegensatz zur Kohle, wie in Kapitel 2.2.1 dargelegt, wird damit nicht Rechnung getragen.

Die momentane Lage der Analytik biogener Festbrennstoffe ist somit als nicht befriedigend zu bezeichnen, da sie durch eine fehlende Normung bzw. Standardisierung charakterisiert ist. Der Bedarf an standardisierten Verfahren zur Biomasseanalytik ist dementsprechend groß. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein internationaler Ringversuch mit einer deutlich größeren Anzahl an Teilnehmern als in den vorangegangenen Erhebungen und mit Laboratorien aus verschiedenen Sparten der Analytik durchgeführt werden, um die Vergleichbarkeit der zur Zeit verwendeten Analyseverfahren zu ermitteln. In einem zweiten Schritt werden dann prinzipiell geeignete Analyseverfahren vorgestellt, die durch stetige Weiterentwicklung in standardisierte Verfahren überführt werden können¹.

¹ Im Rahmen der notwendigen Standardisierung von Analyseverfahren für biogene Festbrennstoffe hat die europäische Normierungskommission CEN ihre Arbeit im Jahre 2001 begonnen. Die Ergebnisse des durchzuführenden Ringversuchs dienen als Grundlage der Arbeiten der Normierungsgruppe des CEN TC 335.

2.2.3 Stand der chemischen Fraktionierung biogener Festbrennstoffe

Die zur Bestimmung anorganischer Elemente in Biomassen gebräuchlichen Methoden basieren häufig auf der Analyse veraschter, aufgeschlossener oder falls möglich direkter Proben (siehe Abschnitt 2.1.2). Wichtige Informationen über die Struktur oder die Bindungsform der Elemente gehen jedoch bei der Analyse verloren. Um Aussagen vor allem im Hinblick auf eine Vorhersage des Verbrennungsverhaltens der Biomassen machen zu können, sind aber gerade diese Informationen von entscheidender Bedeutung. Um das Reaktionsverhalten der einzelnen Elemente vorbestimmen zu können, reichen somit herkömmliche Analysemethoden, wie sie in Kapitel 2.2.2 beschrieben werden, nicht aus. Die chemische Fraktionierung (CF) wird von verschiedenen Autoren (MILES & al. 1996; ZEVENHOVEN 2001; KORBEE & al. 2000) genannt, um wichtige Teile der fehlenden Informationen über die chemischen und physikalischen anorganischen Brennstoffeigenschaften zu erhalten. Die chemische Fraktionierung des Brennstoffes wird verwendet, um die Bindungsformen der atomar verteilten anorganischen Elemente bestimmen zu können. Neben der geeigneten Analyse der anorganischen Elemente in den Biomassen, wie sie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wird, soll in diesem Abschnitt daher auf die Bestimmung der chemischen Bindungsformen dieser anorganischen Elemente als weiterer wichtiger Baustein bei der Charakterisierung von Biomassen eingegangen werden.

2.2.3.1 Verfahren zur chemische Fraktionierung

Bei der chemischen Fraktionierung wird der Brennstoff in aufeinander folgenden Schritten mit verschiedenen Eluenten beaufschlagt, um die Hauptaschebildner (K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Ti, Si, P, S, Cl) aus der Biomasse zu eluieren. In Abhängigkeit von ihrer Selektivität werden so die Brennstoffkomponenten in Lösung gebracht. Mit Hilfe der Löslichkeiten der verschiedenen Spezies in den Lösungsmitteln können nun sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die Bindungsformen der jeweiligen Elemente in den Brennstoffen getroffen werden. Diese Methode wurde ursprünglich von BENSON & al. (1985) für die Charakterisierung von Kohle entwickelt. BAXTER (1994) und ZEVENHOVEN (2001) haben in ersten Schritten die Fraktionierung für die Untersuchung von Biomassen weiterentwickelt. Die hierbei verwendeten Lösungen sind destilliertes Wasser, 1M Ammoniumacetat (NH_4Ac) und 1M Chlorwasserstoff (HCl). In dem ersten Schritt des Verfahrens werden mit destilliertem Wasser einfache Ionensalze wie z. B. Alkalichloride, -sulfate und -karbonate oder Erdalkalichloride sehr leicht in Lösung gebracht. Im zweiten Schritt dient NH_4Ac als Ionenaustauscher, d. h. Ionenbindungen der Hauptascheelemente mit der organischen Struktur der Biomasse werden in diesem Schritt durch das NH_4Ac ausgetauscht. Die 1M HCl-Lösung löst typischerweise Erdalkalikarbonate, Eisensulfate und -sulfide. Der nichtlösliche Rest des Brennstoffes enthält meist Mineralien die aus verschiedensten Formen von Silikaten bestehen oder durch Atombindung an die organische Matrix gebundene Schwefel- und Chlorverbindungen (KORBEE & al. 2000).

Abbildung 2-7 zeigt eine schematische Darstellung des Fraktionierungsprozesses.

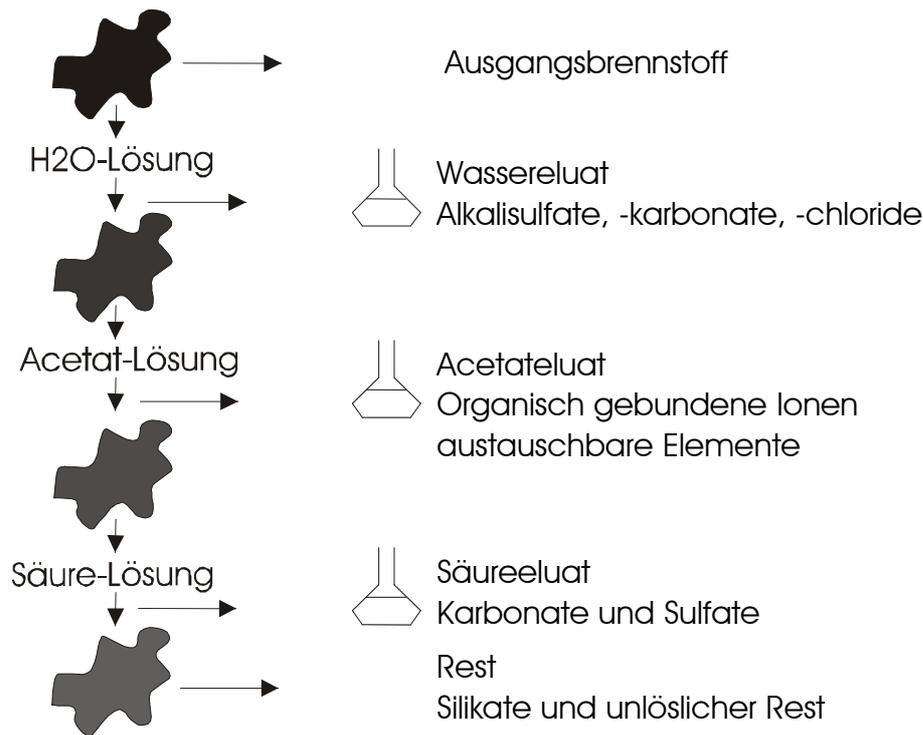


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der chemischen Fraktionierung (CF)

Die Ergebnisse der CF bilden eine sehr wertvolle Basis für die Verbrennungsmodellierung, da viel differenziertere Elementedaten zur Verfügung stehen als die, die durch Standardanalysen zu erreichen sind. (KORBEE & al. 2000).

Die Elutionsergebnisse können jedoch auch direkt verwendet werden, um frühe Anzeichen über das mögliche Ascheverhalten der biogenen Brennstoffe zu erhalten. Bei diesem Ansatz geht man davon aus, dass sich die leicht zu eluierenden Elemente (wasser- und acetatlösliche) bei der Verbrennung schnell verflüchtigen und somit in die Gasphase übergehen. Diese Elemente bilden daher die Basis der späteren Feinaschen. Diese Aschefraktion stellt einen potentiellen Grund für feuerseitige Verschmutzungs- und Verschlackungseigenschaften eines Brennstoffes dar und ist daher als sehr reaktiv einzuschätzen (BAXTER 1996).

Falls dieser Anteil der Aschemenge sehr groß ist und signifikante Mengen an Alkalien, Chloriden und Sulfate enthält, birgt dies potentielle Verschmutzungs- und Verschlackungsgefahren im Feuerraum. Um das Gefahrenpotential abschätzen zu können wurden thermodynamische Multiphasen- und Multielement- Gleichgewichtsberechnungen entwickelt, welche z. B. die 'Klebrigkeit' einer Aschefraktion bestimmen können (SKRIFVARS & al. 2001, BACKMAN & al. 1999; ZEVENHOVEN & al. 2001; PELTOLA & al. 1999).

Die Aschebildner, welche entweder säurelöslich oder sogar unlöslich sind bilden eine eher grobe und wenig reaktive Aschefraktion. Die verschiedenen Autoren gehen dabei davon aus, dass diese Elemente die Basis der Grobasche in einer Feuerung darstellen (BAXTER 1996; ZEVENHOVEN 2001; KORBEE 2000). Die inerten Eigenschaften der Grobasche lassen den Schluss zu, dass diese Fraktion als eher unproblematisch im Hinblick auf aschebedingte Feuerungsprobleme anzusehen ist. Sollte man jedoch, basierend auf der Zusammensetzung der

Grobasche zu dem Ergebnis kommen, dass bei gegebener Feuerraumtemperatur eine Schmelze entstehen könnte, so ist auch diese Aschefraktion als problematisch einzustufen.

Die CF von biogenen Festbrennstoffen wurde, wie oben angedeutet von BAXTER & al. (1996) und ZEVENHOVEN (2001), basierend auf dem Verfahren von BENSON (1985), weiterentwickelt. BENSON (1985) verwendete ursprünglich nur einen Ammoniumacetat- und einen Chlorwasserstoffschritt. Die Elutionen wurden jeweils bei 70°C Eluattemperatur und einem Verhältnis von 5ml Eluent pro g Brennstoff durchgeführt. Die Lösungen wurden 24 Stunden gerührt und je Eluent einmal wiederholt. BAXTER & al. (1996) erweiterte die Prozedur um einen vorangestellten Wasserschritt, der bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Die Elution mit Ammoniumacetat wurde nun dreifach wiederholt, wobei die Eluattemperatur wie im Wasserschritt auf Raumtemperatur abgesenkt wurde. Das Verhältnis von Eluenten- zu Brennstoffmenge wurde auf 3 ml Eluent pro g Brennstoff reduziert, wohingegen die Dauer der Elution bei jeweils 24 Stunden belassen wurde. ZEVENHOVEN (2001) untersuchte den Einfluss der Elutionsdauer und des Verhältnis von Eluenten- zu Brennstoffmenge auf die jeweilige Konzentration der Komponenten im Eluat des Ammoniumacetat- und Chlorwasserstoffschrittes. Für den Brennstoff Holz zeigte sich keine ausgeprägte Abhängigkeit der Konzentration von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium von der Elutionsdauer, die im Bereich von sechs bis 48 Stunden variiert wurde. Für den Ammoniumacetatschritt zeigte sich ebenfalls keine Abhängigkeit der Elementkonzentration der Alkali- und Erdalkalimetalle von dem gewählten Flüssig/Feststoff Verhältnis. Beim Chlorwasserstoffschritt zeichnete sich hingegen eine Zunahme der Natriumkonzentrationen im Eluat mit steigendem Verhältnis von Flüssig/Feststoff ab. Die endgültige Bewertung der Ergebnisse von ZEVENHOVEN (2001) erweist sich jedoch als schwierig, da keine Angaben zur Wiederholbarkeit der Elutionsversuche gemacht wurden. Eine Einschätzung, welche Veränderung der Konzentration im Eluat durch die Parametervariation und welche allein auf der Wiederholbarkeit der Methode beruht, kann daher nicht vorgenommen werden.

Wie sich gezeigt hat, ist das Verfahren zur chemischen Fraktionierung von Biomassen aus einer Vorschrift für Kohlen hervorgegangen und wurde ohne grundlegende Überprüfung der Einflussfaktoren auf die Ergebnisse der Elution auf Biomassen angepasst. Mögliche Einflüsse von Temperatur, pH-Wert, Anzahl der Elutionsschritte und Dauer der Elution wurden nicht oder nur im geringen Maße berücksichtigt. Im folgenden sollen daher kurz die Vorgänge bei einer Fest/Flüssig-Elution dargestellt und die Einflussfaktoren auf den Lösevorgang beschrieben werden.

2.2.3.2 Grundlagen der Elution

Als Elution wird die Auswaschung eines Stoffes mit einem Elutionsmittel (Eluent) aus einem festen Absorbens bezeichnet. Dabei wird ein Stoffübergang aus der Festphase in die flüssige Phase angestrebt, die das Eluat darstellt (FÖRSTER & HIRSCHMANN 1997).

Wird ein Festkörper in ein Lösungsmittel gebracht so laufen die heterogenen chemischen Reaktionen an der Phasengrenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit ab (WATKINS & BERAN 1996). Somit ist die Elution eines Feststoffes als ein Oberflächenprozess anzusehen,

der maßgeblich von den Eigenschaften der beiden Reaktionspartner (Feststoff/Lösungsmittel) bestimmt wird.

Der Lösungsvorgang

Ein Feststoff löst sich in einer Flüssigkeit nur dann, wenn die zwischenmolekularen Anziehungskräfte, die den Zusammenhalt in den reinen Verbindungen bewirken, durch die in der Lösung auftretenden Kräfte zwischen Feststoff und Eluenten überwunden werden. Das Lösungsmittel in einer flüssigen Lösung verhält sich hierbei gegenüber gelösten Ionen, Molekülen oder Atomen nicht als indifferentes Medium, in das der zu lösende Stoff lediglich hineindiffundiert. Es treten vielmehr zwischen den Solvensmolekülen und den gelösten Teilchen schwache oder starke chemische Bindungen auf, deren Art von den beteiligten Partikeln abhängt. Diese Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen und dem Lösungsmittel, die dazu führt, dass sich jedes gelöste Ion oder Molekül mit einer mehr oder weniger fest gebundenen Hülle von Solvensmolekülen umgibt, wird allgemein Solvation genannt, bei wässrigen Lösungen auch Hydratation (BLASCHETTE 1993). Besonders stark sind diese Wechselwirkungen bei der Auflösung von Ionenkristallen. In wässrigen Lösungen lagern sich an der Kristalloberfläche Wasserdipole an. Die dabei frei werdende Energie ermöglicht den Übergang einzelner Ionen in die wässrige Phase, in der diese sogleich weitere Wassermoleküle binden und dadurch von ihnen ebenfalls umhüllt werden. Ist die Gitterenergie des Salzes nicht zu groß, bewirkt die dabei frei werdende Hydrationsenergie, dass sich weitere Ionen aus dem Kristall herauslösen, bis dieser schließlich ganz aufgelöst ist. Die um die Ionen angeordneten Wasserdipole schwächen die Anziehungskräfte zwischen diesen so stark ab, dass sich die hydratisierten Ionen einzeln in der Lösung bewegen können (CHRISTEN 1972).

Kinetik des Lösungsvorganges

Wie beschrieben handelt es sich bei der Bildung einer Lösung aus reinen Komponenten immer um einen heterogenen Vorgang, dessen Ablauf durch das Diffusionsgesetz von Fick beschrieben wird. Beim Lösevorgang eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit löst sich der Feststoff zunächst auf, bis die an seiner Oberfläche unmittelbar angrenzende Flüssigkeitsschicht die Sättigungskonzentration erreicht hat. Die Molekularbewegung der gelösten Teilchen bewirkt nun, dass fortwährend Moleküle oder Ionen aus der gesättigten Schicht in die angrenzenden Flüssigkeitsschichten abwandern. Zur Aufrechterhaltung der Sättigungskonzentration in der Grenzschicht lösen sich somit weitere Anteile des Feststoffes. Kräftiges Rühren beschleunigt die Verteilung der gelösten Teilchen und damit den Lösevorgang. Eine dünne Flüssigkeitsschicht bleibt jedoch auch bei starkem Rühren an der Oberfläche des Feststoffes haften, so dass das Diffusionsgesetz weiterhin maßgebend und damit geschwindigkeitsbestimmend bleibt (BLASCHETTE 1993).

Abbildung 2-8 macht den Konzentrationsverlauf bei einem Lösungsvorgang deutlich. In der dargestellten Lösung ist die durch Rühren ausgeglichene Konzentration c des Gelösten deutlich geringer als die Sättigungskonzentration L . In der anhaftenden Flüssigkeitsschicht mit der Dicke δ bildet sich der Konzentrationsgradient $(L-c)/\delta$ aus, wobei sich dann die in der Zeit dt von der Kristalloberfläche Φ in Lösung gehende Teilchenmenge dn bzw. die Konzentrationszunahme dc im Flüssigkeitsvolumen V zu

$$dc = D \cdot (\Phi / V) \cdot [(L-c) / \delta] \cdot dt \quad (\text{Gleichung 2-1})$$

ergibt. Der Proportionalitätsfaktor (Diffusionskoeffizient) D ist hierbei eine Materialkonstante. Gleichung 2-1 zeigt sehr deutlich, wovon die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme bei der Elution von Feststoffen in einer Flüssigkeit abhängt bzw. welche Faktoren diese beeinflussen können:

- Die Oberfläche Φ des Festkörpers wird durch dessen Korngröße bestimmt.
- Das Flüssigkeitsvolumen V wird durch das gewählte Verhältnis von Feststoff zu Flüssigkeit vorgegeben.
- Die Sättigungskonzentration L entspricht der Löslichkeit und ist abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung.
- Die Dicke δ der nicht bewegten Schicht wird durch die Stärke des Rührens beeinflusst.

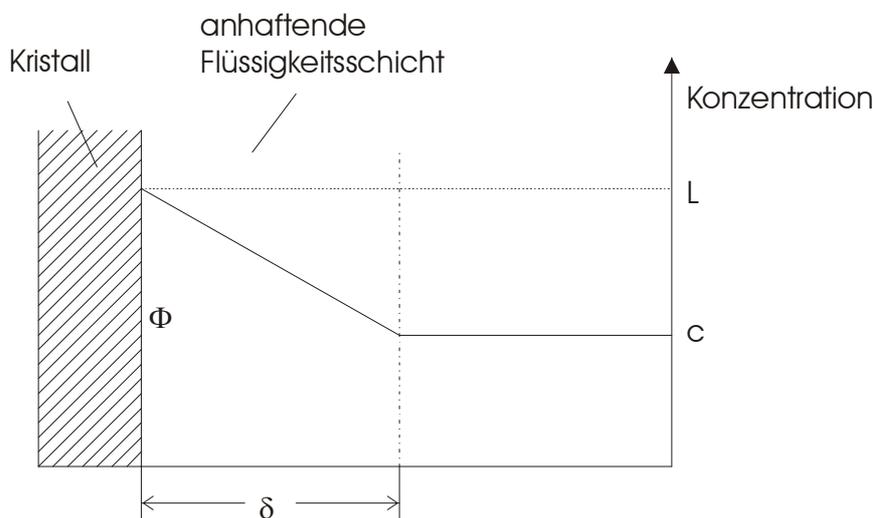


Abbildung 2-8: Konzentrationsverlauf beim Lösungsvorgang (BLASCHETTE 1993)

Thermodynamik des Lösungsvorganges

Die Auflösung eines Feststoffes in einem Lösungsmittel ist wie jeder spontane Vorgang mit einer Abnahme der Freien Enthalpie verbunden ($\Delta G < 0$). Bei einer gesättigten Lösung hingegen sind gelöste und ungelöste Substanz im dynamischen Gleichgewicht ($\Delta G = 0$). Die Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel hat daher den Charakter einer Gleichgewichtskonstanten.

Die Menge eines Feststoffes, die sich in einer Lösung gerade noch lösen lässt (seine Löslichkeit), hängt sowohl von der Natur der Substanz und dem betreffenden Lösungsmittel als auch von der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung ab (CHRISTEN 1973; SIGG & STUMM 1991). Eine hohe Löslichkeit ist z. B. dann zu erwarten, wenn die Teilchen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel in bezug auf Struktur und elektrische Eigenschaften von ähnlichem Charakter sind. Dipomoleküle zeigen untereinander relative starke Anziehungs-

kräfte, so dass polare Substanzen in der Regel gute Lösungsmittel für polare Stoffe sind, unpolare Stoffe sich hingegen schlecht oder gar nicht lösen (CHRISTEN 1973).

Salze verhalten sich in dieser Hinsicht wie extrem polare Moleküle und sind stets wasserlöslich, wenn auch in manchen Fällen in sehr geringem Maße. Die Löslichkeit der Salze wird in entscheidender Form durch ihre Gitterenergie und die Hydrationsenthalpie ihrer Ionen bestimmt. Die Gitterenergie wächst mit zunehmender Ladung und abnehmender Größe der Ionen, wobei jedoch auch die Hydrationsenthalpie ansteigt. Entscheidend für die Löslichkeit ist demnach, welche der beiden Größen jeweils stärker zu- oder abnimmt. Hierbei spielt das Größenverhältnis zwischen den an der Bindung beteiligten Anionen und Kationen eine zentrale Rolle. Sind Kat- und Anionen von vergleichbarer Größenordnung, so nimmt die Löslichkeit mit wachsender Größe des Kat- bzw. Anions der jeweiligen Bindung zu. Bei Bindungen mit relativ großen Anionen ändert sich jedoch die Gitterenergie bei sich verändernder Größe der Kationen nur wenig, so dass dann die Hydrationsenthalpie den Haupteinfluss auf die Löslichkeit hat. Nimmt z. B. der Radius des positiven Ions der Bindung zu, sinkt die Hydrationsenthalpie und damit bei gleichbleibender Gitterenergie die Löslichkeit.

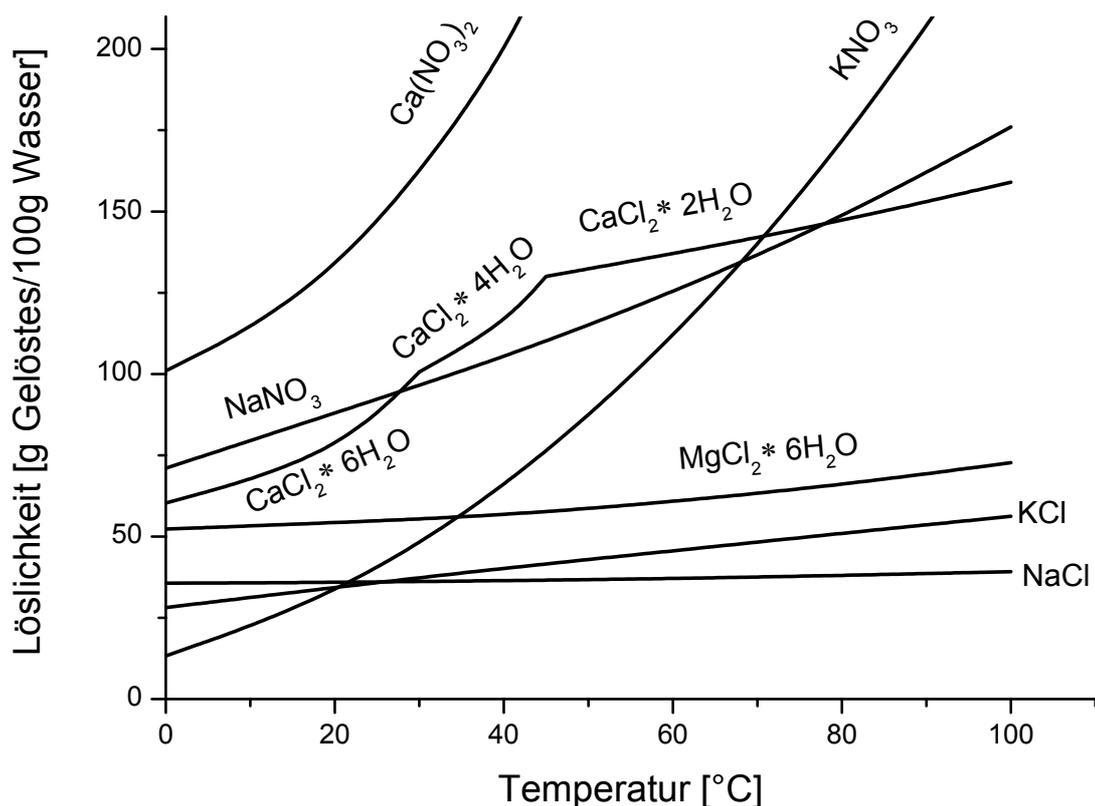


Abbildung 2-9: Löslichkeiten anorganischer Stoffe in Wasser

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit beruht auf dem ‘Le Chatelierschen‘ Prinzip (ATKINS & BERAN 1996). Demnach löst sich mit steigender Temperatur des Lösungsmittels mehr Substanz des Feststoffes, wenn Wärme absorbiert wird (endotherme Reaktion), während

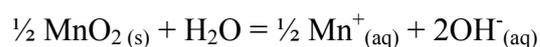
die Substanz sich löst. Wird andererseits Wärme beim Lösen frei (exotherme Reaktion), so erhöht sich die Löslichkeit, wenn die Lösungsmitteltemperatur erniedrigt wird. Beispiele für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger der in Tabelle 2-4 dargestellten anorganischen Pflanzenspezien in Wasser sind in Abbildung 2-9 dargestellt.

Die Verläufe der Kurven weisen für alle aufgetragenen anorganischen Pflanzenspezien auf einen endothermen Lösevorgang hin. Die Gradienten der Löslichkeitskurven unterscheiden sich jedoch gravierend. Während die Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur für NaCl, KCl und MgCl₂ sehr gering ausfällt, nimmt die Löslichkeit von KNO₃ und Ca(NO₃)₂ über der Temperatur stark zu.

Der Einfluss des pH-Wertes eines Lösungsmittels auf die Löslichkeit von Feststoffen lässt sich über die Aktivität der an der Reaktion beteiligten Wasserstoffionen erläutern. Als Beispiel dient Mn, welches in älteren Pflanzenteilen zum Teil als MnO₂ vorliegt (MARSCHNER 1986). Die Lösung von MnO₂ in Wasser erfolgt nach der Reaktionsgleichung



Unter Einbeziehung der Dissoziationsgleichung von Wasser kann Gleichung 2-2 umgeformt werden in



Solange MnO₂ in fester Form vorhanden ist, bleibt seine Konzentration konstant. Ebenso ist die Konzentration von H₂O als konstant anzusehen, wodurch in Gleichung 2-3 nur [$\frac{1}{2} \text{Mn}^+_{(\text{aq})}$] und [$2\text{H}^+_{(\text{aq})}$] als Variablen verbleiben. Die Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich zu

$$K = [\text{Mn}^+]^{1/2} [\text{H}^+]^{-2}$$

bzw.

$$\lg K = \frac{1}{2} \lg [\text{Mn}^+] - 2 \lg [\text{H}^+] \quad (\text{Gleichung 2-4}).$$

Mit der Definition des pH-Wertes $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ verändert sich Gleichung 2-4 zu

$$\lg K = \frac{1}{2} \lg [\text{Mn}^+] + 2 \text{pH}.$$

D. h. die Löslichkeit von MnO₂ in einer wässrigen Lösung ist linear vom pH-Wert des Eluats abhängig.

2.2.3.3 Fazit zum Stand der chemischen Fraktionierung

Wie gezeigt wird für die chemische Fraktionierung von biogenen Festbrennstoffen im Allgemeinen auf das Verfahren von BAXTER (1996) und ZEVENHOVEN (2001) zurückgegriffen. Der Verfahrensablauf, der durch Zeitangaben, Anzahl von Eluatschritten und Eluattemperaturen vorgegeben ist, wurde dabei nicht entwickelt, sondern entweder vom Kohleverfahren von BENSON (1985) übernommen oder ohne Untersuchungen festgeschrieben. Da die beschriebenen Einflussfaktoren keine Berücksichtigung in dem zur Zeit verwendeten Verfahren finden ist davon auszugehen, dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen verschiedenen Laboratorien nicht gegeben ist. Des weiteren ist der Zeitbedarf mit sechs mal 24 Stunden sehr hoch, wodurch ein Einsatz im Bereich der Standardanalyse von Biomassen als viel zu aufwändig und kostenintensiv einzustufen ist.

In dieser Arbeit werden daher in Kapitel sechs Untersuchungen zum Ablauf des Verfahrens und möglicher Einflussgrößen auf das Ergebnis durchgeführt. Diese sollen dazu beitragen, ein möglichst zeiteffizientes und vergleichbares Verfahren zu entwickeln.

3 Methodik und Aufbau des Ringversuchs

3.1 Zielsetzung

Ziel eines Ringversuchs ist es, Aussagen über die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit einer analytischen Methode zu finden (DIN 55350; NIGEL 1993; WEGSCHEIDER 1994). Dabei kann je nach Aufbau des Ringversuchs zwischen drei verschiedenen Typen unterschieden werden.

Bei einem **Methodenvergleich** werden von drei oder mehr Laboratorien alle zur Untersuchung stehenden Analyseverfahren verwendet, um daraus die bevorzugte Methode abzuleiten.

Die **Methodenprüfung** dient ausschließlich der abschließenden Beurteilung einer Analysenmethode durch eine größere Anzahl von Laboratorien.

Um festzustellen, wie gut Analyseresultate verschiedener Laboratorien unabhängig von der gewählten Methode übereinstimmen, wird ein **Laborvergleich** durchgeführt.

Wie in Kapitel 2.2.2 verdeutlicht, fehlen im Bereich der biogenen Brennstoffanalytik standardisierte Verfahren oder Vorschriften. Vorliegende Untersuchungen, die vorwiegend auf Ringversuche basieren, weisen Ergebnisse und Empfehlungen auf, die sehr stark voneinander abweichen oder sich widersprechen. Häufig werden Verfahren empfohlen, die bestehenden Normen zur Analyse von Kohlen entsprechen und damit dem speziellen Charakter der Biomassen im Vergleich zur Kohle nicht gerecht werden. Die Datengrundlage der Ringversuche ist durch die geringe Anzahl teilnehmender Laboratorien häufig sehr klein. Zielsetzung dieser Arbeit ist es daher, durch einen Ringversuch, basierend auf dem Prinzip des Laborvergleichs, in einem ersten Schritt eine Übersicht über zur Zeit in der Praxis übliche Analanalyseverfahren zu erstellen und deren Vergleichbarkeit zu bestimmen. Durch eine große Anzahl teilnehmender Laboratorien aus verschiedenen Bereichen der Analytik, (z.B. Umwelt, Brennstoff oder Landwirtschaft) wird eine breite und repräsentative Datenmenge erlangt. Unter Berücksichtigung der besonderen chemischen Eigenschaften von biogenen Festbrennstoffen im Vergleich zur Kohle werden in einem zweiten Schritt geeignete Analyseverfahren identifiziert.

Zusammenfassend werden folgende Ziele verfolgt:

- Erarbeitung einer Übersicht praxisüblicher Analyseverfahren, zur Ableitung eines Handlungsbedarfs für die Erstellung von normierten Verfahren
- Bewertung der mit verschiedenen Analyseverfahren erzielten Ergebnisse anhand der ermittelten Vergleichbarkeit
- Identifizierung geeigneter Analyseverfahren
- Eingrenzung bestehender Problembereiche und Aufzeigen des weiteren Forschungsbedarfs.

3.2 Durchführung

3.2.1 Konzept

Aufbauend auf der Zielsetzung des Ringversuches wurde ein 15seitiger detaillierter Fragebogen (Anhang A5) für die teilnehmenden Laboratorien erarbeitet. Hierbei musste sichergestellt werden, dass alle Daten für eine methodenspezifische Auswertung erfasst werden und dass damit genügend Details für die spätere Beurteilung eventueller Ergebnisabweichungen zwischen den Methoden zur Verfügung stehen. Im Fragebogen wurde analog zu den Grundlagen der analytischen Chemie (Kapitel 2.1) zwischen den Schritten der Probenvorbereitung (Aufmahlung und Aufschluss) und der eigentlichen Messung unterschieden. Dies ermöglicht in der späteren Auswertung, detailliert auf die einzelnen Verfahrensschritte einzugehen und daraus mögliche Schlussfolgerungen für die Praxis zu ziehen.

Um den Laboratorien Entscheidungshilfen bei der Wahl der geeigneten Analysemethoden an die Hand zu geben, sind dem Fragebogen eine Übersichtstabelle mit typischen Konzentrationen der zu untersuchenden Elemente in vergleichbaren Brennstoffproben und eine Zusammenfassung von analytischen Problemen nach Erkenntnissen abgeschlossener Ringversuche beigelegt.

3.2.2 Untersuchte biogene Festbrennstoffe

Biogene Festbrennstoffe werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften in holzartige und halmgutartige Biomassen unterschieden (LEITFADEN BIOENERGIE 2000). Dementsprechend wurden bei der Auswahl der zu untersuchenden Stoffe diese beiden Brennstoffgruppen berücksichtigt. Für die holzartigen Biomassen wurden Fichtenholzhackschnitzel und für die halmgutartigen Biomassen Winterweizenstroh ausgewählt.

3.2.3 Überprüfte Parameter

Die teilnehmenden Laboratorien sollten im Bereich ihrer Möglichkeiten und nach üblicher Praxis die versendeten Brennstoffproben auf Wasser-, Asche-, Flüchtigens- und Restkoksgehalt (Kurzanalyse) sowie Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N), Schwefel (S) und Chlor (Cl) (Elementaranalyse) hin untersuchen. Für Labore aus dem Bereich der Brennstoffanalytik wurde die Liste an Brennstoffeigenschaften um den Brennwert und das Ascheschmelzverhalten erweitert. Wie bei den Zielen zum Ringversuch angedeutet, wurden den Laboratorien keine Vorgaben für die zu wählende Untersuchungsmethode gemacht. Die Laboratorien waren hingegen aufgefordert, mindestens vier Wiederholungen des gesamten Analysevorganges für jeden Parameter mit einer von ihnen als am geeignetsten angesehene Methode durchzuführen. Nach Möglichkeit sollten sogar die gleichen Parameter mit verschiedenen geeigneten Methoden analysiert werden.

Neben den oben aufgeführten Parametern der Brennstoffe wurden noch weitere Haupt- und Nebenelemente untersucht. Die Ergebnisse sind vom Institut für Pflanzenbau der Universität Hohenheim ausgewertet worden und können im Endbericht STANDARDISIERUNG (2003) nachgelesen werden.

3.2.4 Probenvorbereitung und Homogenitätstest

Die Fichtenholzhackschnitzel und das Winterweizenstroh wurden mit Hilfe einer Schlagrotormühle in mehreren Schritten aufgemahlen. Dabei wurde der Sieblochdurchmesser der Mühle schrittweise bis auf 1 mm verkleinert, so dass die maximale Partikelgröße der gewonnenen Proben kleiner als 1 mm war. Die Aufmahlung von biogenen Festbrennstoffen beinhaltet immer die Gefahr der Kontamination der Proben mit dem Mühlenmaterial (PANHOLZER 1995; OBERNBERGER & al. 1998). Daher empfiehlt sich die Arbeit mit kontaminationsfreien Mühlen, falls das Mühlenmaterial Elemente enthält, die in den späteren Proben bestimmt werden sollen. Aus Kostengründen musste jedoch auf den Einsatz von kontaminationsfreien Mühlen verzichtet werden, wobei mögliche Auswirkungen in der späteren Auswertung berücksichtigt bzw. in vorgeschalteten Homogenitätstest überprüft wurden. Das gewonnene Material wurde anschließend homogenisiert und mit Hilfe eines Riffelteilers zu Laborproben á 500 g aufgeteilt. Die Homogenisierung erfolgte durch Rollen und Kneten eines mit dem Probenmaterial gefüllten Sackes.

Um zu gewährleisten, dass die so erzeugten Laborproben repräsentative Teile der Ausgangsprobe darstellen wurde vor dem Versand ein Homogenitätstest durchgeführt. Hierzu wurde von jeder Probe eine Stichprobe entnommen und auf vorher festgelegte Leitparameter (Fe, K, N, C, S) hin untersucht. Dabei wurde die Annahme zugrundegelegt, dass eine homogene Verteilung dieser Leitelemente zwischen den Proben gleichzeitig auf eine homogene Verteilung aller Elemente hinweist (OBERNBERGER & al. 1998; NOGER & al. 1998). Fe wurde als Leitelement aufgrund der oben angeführten Kontaminationsproblematik ausgewählt, da klassische Mahlwerkzeuge häufig aus einer Legierung von Fe, Cr und Ni bestehen. Die anderen Leitelemente decken einen Großteil des Konzentrationsbereiches der zu ermittelnden Elemente (außer Spurenelemente) ab, womit davon auszugehen ist, dass die Homogenität der restlichen Elemente gleich oder besser als die der Leitelemente ist.

In Tabelle 3-1 sind die bestimmten Mittelwerte und Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung) des Homogenitätstests dargestellt.

Tabelle 3-1: Kennwerte des Homogenitätstests

	Fe	K	N	C	S
Stroh Anzahl (n)	22	43	44	44	44
Mittelwert	63,9 mg kg ⁻¹	9399 mg kg ⁻¹	0,589 %	43,05 %	0,101 %
Variationskoeffizient	8,0 %	2,0 %	3,1 %	0,3 %	6,1 %
Holz Anzahl (n)	44	44	44	42	44
Mittelwert	161,4 mg kg ⁻¹	782 mg kg ⁻¹	0,093 %	47,17 %	0,041 %
Variationskoeffizient	9,2 %	3,8 %	11,7 %	0,4 %	19,5 %

Es zeigt sich, dass die Variationskoeffizienten der Elemente unter 12% bzw. für S in Holz unter 20% und damit deutlich unter den in anderen Ringversuchen mit biogenen Festbrennstoffen gefundenen Werten (Anhang A1-7) liegen. Mit Ausnahme von zwei Fällen, wiederum S in Holz, konnten keine Ausreißerwerte in den gewonnenen Datenmengen festgestellt werden. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Laboratoriumsproben

eine repräsentative Teilmenge der Ausgangsprobe darstellen und untereinander homogen sind. Am Leitelement Fe zeigt sich, falls eine Kontamination des Probenmaterials durch die Aufmahlung stattgefunden haben sollte, diese sich sehr homogen auf die erstellten Laboratoriumsproben verteilt hat.

Die Probenvorbereitung und der Test auf Homogenität wurde an der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie, Abteilung Boden und Düngemitteluntersuchung an der Universität Hohenheim durchgeführt.

3.2.5 Auswahl der Laboratorien

Bei der Auswahl der teilnehmenden Laboratorien wurde darauf geachtet, ein möglichst großes Spektrum an Bereichen der Analytik abzudecken. Neben Laboratorien, die sich intensiv mit der Brennstoffanalytik, vor allem auf dem Gebiet der Biomassen befassen, wurden Teilnehmer aus den Bereichen der landwirtschaftlichen Analytik und Umweltanalytik akquiriert. Es wurde eine große Anzahl an teilnehmenden Laboratorien angestrebt, um ein möglichst umfangreiches Bild über die zur Zeit gängigen Verfahren zu erhalten. Die Datenbasis sollte sehr breit sein, um die statistische Auswertbarkeit des Ringversuches zu gewährleisten. ASTM E 691 fordert hier mindestens sechs teilnehmende Laboratorien, DIN ISO 5725 spricht von einer Mindestanzahl von fünf Laboratorien, die AOAC (Association of Official Analytical Chemists) geht von mindestens acht Laboratorien aus.

Insgesamt konnten 38 Laboratorien aus Deutschland und dem europäischen Ausland für den Ringversuch gewonnen werden (Tabelle A2-1 Anhang). Bei der Auswertung des Ringversuchs wurden die verschiedenen Laboratorien durch Zahlen anonymisiert. Wurden von einem Laboratorium verschiedene Analysemethoden zur Bestimmung eines Elementes durchgeführt, so sind die zusätzlichen Datensätze als eigenständige „Laboratorien“ aufgeführt. Daher ergibt sich bei der Auswertung eine Anzahl von 61 „Laboratorien“, die mit den Nummern 11 bis 71 versehen wurden.

3.3 Auswertung

Die Auswertung der Ringversuchsdaten erfolgte auf der Basis der vorgestellten detaillierten Fragebögen. Aufgrund der sehr großen Datenmengen wurden die Daten nach Parametergruppen getrennt ausgewertet. Die Gruppe der Haupt- und Nebenelemente wurde vom Institut für Pflanzenbau und Grünland der Universität Hohenheim ausgewertet. Diese Ergebnisse sind nicht Bestandteil dieser Arbeit und können bei KAUTER & al. (2000) und im Endbericht STANDARDISIERUNGSPROJEKT (2003) nachgelesen werden.

3.3.1 Statistische Auswertung

Eines der Hauptziele der statistischen Auswertung des Ringversuches ist es zu klären, wie gut die routinemäßig ermittelten Resultate übereinstimmen, die von verschiedenen Laboratorien mit unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden. Neben der Streuung der einzelnen Ergebnisse ist der statistisch zu ermittelnde wahre Wert der Probe für die Beurteilung der Eignung verschiedener Analysemethoden ausschlaggebend.

Die statistischen Verfahren nach der Deutschen Industrie Norm (DIN 38402-42), der Internationalen Standardisierungs-Organisation (ISO 5725-6) und dem Lebensmittel- und Bedarfsstoffgesetz (§35 LMBG) sind die derzeit national bzw. international gültigen Vorschriften für die Auswertung von Ringversuchen. Grundlage aller dieser statistischen Verfahren ist eine Normalverteilung der Versuchsdaten. Für das Zustandekommen einer Normalverteilung sind zufällige Fehler verantwortlich, die um den wahren Wert streuen. Davon ist jedoch bei einem Ringversuch mit freier Methodenwahl, wie er in dieser Arbeit durchgeführt wurde, nur für die Werte innerhalb eines Labors auszugehen, da zwischen den Labors die systematischen Fehler bei weitem überwiegen (MÄDER 1996). Eine Normalverteilung der Messwerte ist in diesem Ringversuch auch deshalb nicht zu erwarten, da mehrere Laboratorien für einzelne Elemente mehrere Datensätze berichteten, die mit verschiedenen Methoden erzielt wurden. Dabei kann nicht von voneinander unabhängigen Daten im Vergleich zu Ergebnissen verschiedener Laboratorien ausgegangen werden.

Ein weiterer zentraler Punkt bei der statistischen Auswertung von Ringversuchen ist die Identifizierung und Eliminierung von Ausreißern. Dies sind Laboreinzel- oder auch Labormittelwerte mit überdurchschnittlich hohen Abweichungen von den Erwartungswerten. Ausreißerwerte haben bei den klassischen Verfahren der Statistik (DIN, ISO, LMBG) einen sehr großen Einfluss auf die Schätzer der Lage (arithmetischen Mittelwert) und die Schätzer der Variabilität (Standardabweichung) (GOTTSCHALK 1976). Selbst eine geringe Anzahl an Ausreißern kann den arithmetischen Mittelwert einer Datenmenge völlig unbrauchbar machen. Für Datenmengen mit häufiger auftretenden größeren Abweichungen vom Mittelwert (wie z. B. analytische Daten) als nach der Normalverteilung zu erwarten wäre, ist der arithmetische Mittelwert als Schätzer der Lage der Daten nicht mehr geeignet (TUKEY 1960). Von einer guten Schätzfunktion erwartet man jedoch, dass sie auch bei einem größeren Anteil von groben Fehlern (Abweichungen vom Schätzer der Lage) noch sinnvolle Resultate ergibt (SCHWEIZER LEBENSMITTELBUCH). Ausreißer werden daher mit Hilfe von sogenannten Ausreißertests ermittelt und eliminiert. Der Prozess der Identifizierung von Ausreißern ist stets bis zu einem gewissen Grad subjektiv (DAVIES 1988). Ausreißer fallen aus der weiteren Auswertung des Ringversuches heraus, auch wenn die Ergebnisse „wahrer“ sind als die um den klassischen Schätzer (Mittelwert) akkumulierten Werte.

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme bei der Verwendung von klassischen Methoden bei der Auswertung von Ringversuchen wurde für diese Arbeit ein Verfahren der robusten Statistik gewählt. Diese robusten Methoden haben den Vorteil, dass statistische Kennwerte (Schätzer der Lage und Variabilität) sehr unempfindlich gegenüber Abweichungen von statistischen Annahmen (Normalverteilung der Daten) sind (DANZER 1989). Das Ziel der robusten Schätzer ist es, dass sie bei geringen Abweichungen vom idealen Verteilungsmodell nur wenig an Effizienz verlieren und bei größeren Abweichungen keine katastrophalen Werte liefern. Umfangreiche Beschreibungen und Berechnungen von robusten Schätzern sind bei MÄDER (1996) aufgeführt.

Das Problem der ausreißerkontaminierten Datensätze kann bei den robusten Methoden durch unterschiedliche Wichtung der auffälligen Daten in Abhängigkeit der Abweichung vom robusten Schätzer behoben werden. Das gewählte Verfahren nach dem SCHWEIZER LEBENS-

MITTELBUCH, das auf den Grundlagen von HAMPEL (1980) beruht, verzichtet hierbei völlig auf die Eliminierung von Ausreißern. Die „auffälligen“ Werte werden hierbei mit einem vom Grad der Abweichung vom Schätzer (robuster Mittelwert) abhängigen Faktor kleiner als eins multipliziert und gehen dadurch nur noch gewichtet in die Auswertung mit ein. Durch den vollständigen Verzicht der Eliminierung von Ausreißern sind subjektive Entscheidungen bei der statistischen Auswertung ausgeschlossen und es wird damit ein stetiger Übergang zwischen vollständiger Annahme und vollständiger Verwerfung von auffälligen Messwerten geschaffen (DANZER 1989; SCHWEIZER LEBENSMITTELBUCH). Die sonst nach klassischen Ausreißertests eliminierten Werte tauchen somit in allen Schaubildern und Ergebnistabellen dieser Arbeit auf. Dies verbessert die Auswertungsmöglichkeit im Hinblick auf methodische Fragen stark. Es wird auch der Tatsache Rechnung getragen, dass der wahre Wert für den jeweiligen Elementgehalt nicht bekannt ist. Für biogene Festbrennstoffe steht zur Zeit kein zertifiziertes Referenzmaterial zur Verfügung. Eine Näherung an den jeweiligen wahren Wert musste daher mittels statistischer Methoden (robuster Mittelwert) erfolgen. Dabei stellt der Nachweis der Richtigkeit ein weiteres Problem der Auswertung dar (DAVIES 1988; MÄDER 1996).

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem entsprechenden Modul aus der Software Ring, Version 4.1, das auf den Berechnungsvorschriften des Schweizer Lebensmittelbuches beruht (UHLIG 1996). Bei allen aus dem Ringversuch angegebenen Mittelwerten handelt es sich daher um robuste Mittelwerte, die auf gegebenenfalls gewichteten Laborwerten basieren und dann vom arithmetischen Mittel aus den von den Laboratorien berichteten Werten abweichen (vgl. Tabelle A4-1 bis Tabelle A4-32 im Anhang).

3.3.2 Bewertung der Ergebnisse

Für die Analyse von biogenen Festbrennstoffen existieren zur Zeit noch keine geeigneten normierten Verfahren. Vorhandene Normen basieren größtenteils auf Vorschriften zur Analyse von Kohlen. Daher fehlen bislang auch verbindliche Vorgaben für die Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit der Analyseergebnisse von Biomassen. Als Diskussionsgrundlage bei der Bewertung der Ergebnisse des Ringversuchs wird daher auf in der Literatur formulierten Anforderungen zurückgegriffen. OBERNBERGER & al. (1998) geben als Voraussetzung zur mathematischen Nachbildung von Stoffflüssen und zur Evaluierung verschiedenster Einflussgrößen bei der Verbrennung eine maximal tolerierbare Abweichung von $\pm 20\%$ vom Median an. Dieser „Grenzwert“ wird für den durchzuführenden Ringversuch als Bewertungsgrundlage der maximal zu tolerierenden Abweichung der erzielten Werte vom robusten Mittelwert herangezogen. Dies bedeutet, dass Elementbestimmungen, bei denen die Variationskoeffizienten größer als 20% sind, nicht als ausreichend im Sinne einer qualitätsbewussten Analytik bewertet werden können.

Bei der Bewertung wurde weiterhin der Tatsache Rechnung getragen, dass Konzentration und Präzision bei der Analytik voneinander abhängig sind. HORWITZ & ALBERT (1995) verweisen auf einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Konzentration des Analyten und dem Vergleichsvariationskoeffizienten. Letzterer steigt mit sinkender Konzentration. Sie schlagen deshalb als objektiven Vergleichsmaßstab die Bildung eines Quotienten aus erwartetem (aus

der Konzentration berechnetem) und beobachtetem Vergleichsvariationskoeffizienten vor, den dimensionslosen Horrat-Wert. Ist dieser Wert größer als zwei, ist dies ein Hinweis für eine schlechte Präzision der zugrundeliegenden Messwerte. Zur Auswertung des Ringversuchs wurden ebenfalls solche Horrat-Werte gebildet. Allerdings beruhen diese abweichend von HORWITZ & ALBERT (1995) nicht auf Vergleichsvariationskoeffizienten nach dem IUPAC-1987-Protokoll (HORWITZ 1988; AOAC 1989), sondern nach der robusten Auswertung basierend auf dem SCHWEIZER LEBENSMITTELBUCH.

Ergebnisse, die als „unterhalb der Bestimmungsgrenze“ angegeben werden, können in der statistischen Auswertung keine Berücksichtigung finden. In der tabellarischen Darstellung der Ergebnisse im Anhang (Tabelle A4-1 bis Tabelle A4-32) werden die Laboratorien mit ihren Ergebnissen n.b. aufgeführt und die verwendeten Methoden beschrieben.

3.4 Ergebnisdarstellung

Die ermittelten robusten Mittelwerte, Variationskoeffizienten und Horrat-Werte sind als Übersicht in der Tabelle 4-1 dargestellt. Die jeweiligen Einzelergebnisse der statistischen Auswertung sind tabellarisch im Anhang zu finden (Tabelle A4-1 bis Tabelle A4-32). Gewichtete Werte sind gekennzeichnet und Methoden der Laboratorien, die Werte unterhalb der Nachweisgrenze berichtet haben, codiert (Codeschlüssel Tabelle 3-2) aufgeführt.

Der Schwerpunkt der Auswertung bei Ringversuchen mit freier Methodenwahl liegt auf der grafischen Darstellung der Resultate (SCHWEIZER LEBENSMITTELBUCH). Die Grafiken des Ergebnisteils (Abbildung 4-1 bis Abbildung 4-22) visualisieren die Ergebnisse getrennt nach jeweiligen Parametern und Brennstofftypen. In einer Beispielgrafik (Abbildung 3-1) wird der Aufbau der visuellen Darstellungen erläutert. Die Laboratorien sind durch zweistellige Nummern anonymisiert auf der Abzisse nach steigenden robusten Mittelwerten angeordnet. Die statistischen Daten wie robuster Mittelwert, Vergleichs- und Wiederholstandardabweichung werden entsprechend gekennzeichnet. Bei nicht vollständige Angaben der Laboratorien zu den verwendeten Methoden steht ein „x“ im Methodencode für die fehlende Information. Bei der farblichen Codierung ist in diesem Fall für den Bestimmungsschritt schwarz und für die Aufschlussmethode ein weißer Kasten mit schwarzem Rand gewählt worden.

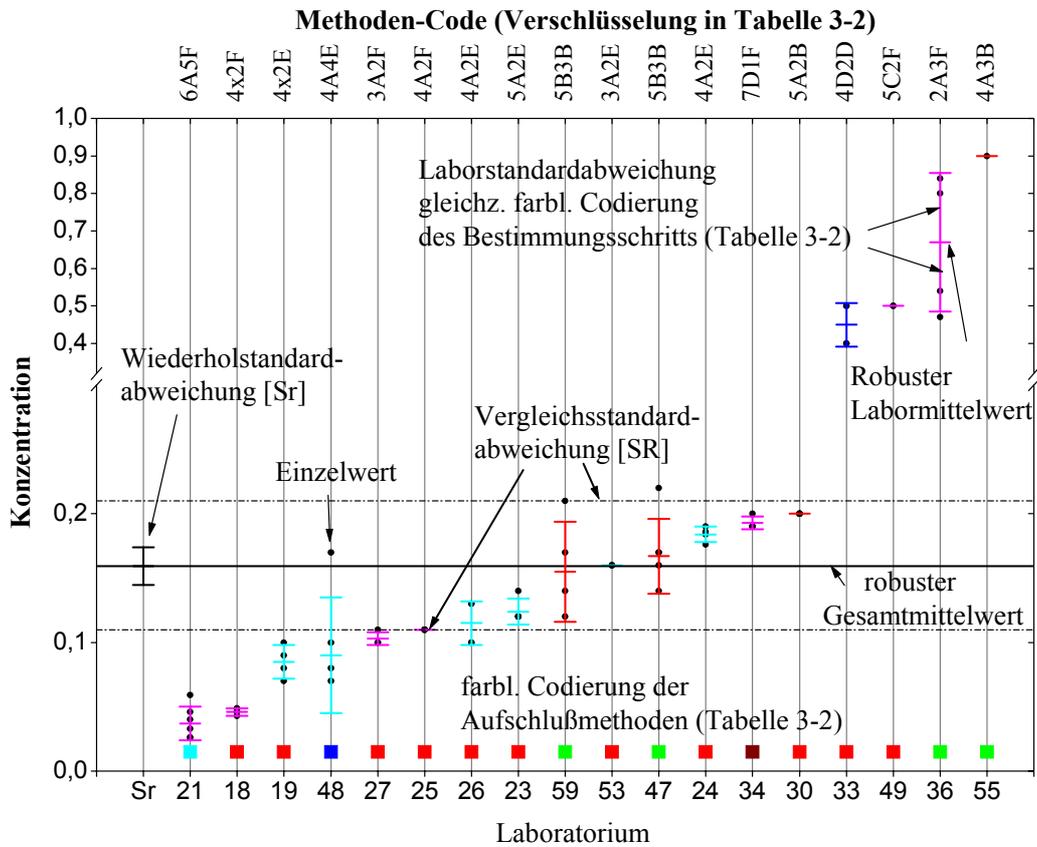


Abbildung 3-1: Beispielgrafik

Da vor allem von den Schritten der Probenvorbereitung und Messung ein großer Einfluss auf das Ergebnis erwartet wird, wurde bei der Auswertung und Darstellung der Ergebnisse großer Wert auf diese Daten gelegt. Detaillierte Informationen zu den jeweiligen eingesetzten Analyseverfahren sind oberhalb der Ergebnisgrafiken durch einen vierstelligen Methoden-Code dargestellt (Code nach Tabelle 3-2).

Für jedes Laboratorium erfolgt damit die Angabe der verwendeten Analysemethode getrennt nach Einwaage, Aufmahlung, Aufschluss und Messung. Für Bestimmungsverfahren, bei denen eine Trennung zwischen den einzelnen Analyseschritten nicht möglich ist oder manche Schritte nicht vorhanden sind (Wasser-, Asche-, Brennwert-, Flüchtigengehaltsbestimmung und Ascheschmelzverhalten), wurden abweichend von Tabelle 3-2 Codierungen eingesetzt, die im Ergebnisteil des jeweiligen Parameters gesondert erläutert sind.

Tabelle 3-2: Vierstelliger Methoden-Code für die Abbildungen 4-1 bis 4-22 des Ergebnisteils

1. Zahl (Xxxx): Probeneinwaage

1	bis 50 mg	8	größer 5000 mg bis 10000 mg
2	größer 50 mg bis 100 mg	9	größer 10000 mg
3	größer 100 mg bis 250 mg	0	100 mg Asche
4	größer 250 mg bis 500 mg		
5	größer 500 mg bis 1000 mg		
6	größer 1000 mg bis 2500 mg		
7	größer 2500 mg bis 5000 mg		

1. Buchstabe (xXxx): Aufmahlung

A	luftgetrocknet, keine Aufmahlung
B	luftgetrocknet, Aufmahlung
C	vorgetrocknet, keine Aufmahlung
D	getrocknet, Aufmahlung

2. Zahl (xxXx): Aufschluss

-  Nassaufschluss mit Rückflussapparatur (1)
-  Druckaufschluss (Nass- und Verbrennungsaufschluss) ohne Zugabe von HF (2)
-  Druckaufschluss (Nass- und Verbrennungsaufschluss) unter Zugabe von HF (3)
-  Sonstige Nassaufschlüsse, ohne Zugabe von HF (4)
-  Trockenveraschung (5)
-  Schmelzaufschluss (7)
-  Druckloser Verbrennungsaufschluss (8)
-  Eluieren mit Wasser (9)
-  Bestimmung aus der Originalsubstanz (0)

2. Buchstabe (xxxX): Bestimmungsschritt

-  Induktiv gekoppeltes Hochfrequenz-Plasma, ICP-OES (D)
-  Röntgen-Fluoreszenz-Analysator, RFA (G)
-  Spektralphotometrie (I)
-  Gravimetrie (K)
-  Trocknung bei 95°C (L)
-  Trocknung oberhalb von 100°C (M)
-  Karl-Fischer-Methode (N)
-  Muffelofen bei 550°C (O)
-  Muffelofen bei 600°C-800 °C (P)
-  Muffelofen bei ≥ 815°C (Q)
-  Elementaranalysator (R)
-  Ionenchromatograph, IC (S)
-  Titration (T)
-  Ionenselektive Elektrode (U)
-  Nephelometrie (V)
-  Gasvolumetrie (W)

Aufgrund der häufig zentralen Bedeutung von Aufschluss und Messung für das Analyseergebnis und um einen guten Überblick über eventuelle Gemeinsamkeiten bei der Analysemethoden verschiedener Laboratorien zu erhalten, sind die jeweiligen Aufschluss- und Messverfahren zusätzlich farblich dargestellt.

Durch die freie Wahl der Analysemethoden sind von den Laboratorien sehr unterschiedliche Verfahren zum Einsatz gekommen. Um die Auswertung etwas zu erleichtern, wurden ähnliche Methoden zu Gruppen zusammengefasst (siehe Tabelle 3-2). Bei der Einteilung der Gruppen flossen verstärkt auch Ergebnisse aus abgeschlossenen Ringversuchen ein. So waren bei den Aufschlussmethoden der Einsatz von Systemen unter Druck und die Verwendung von Flusssäure ausschlaggebende Faktoren für die Gruppierung.

Eine Einteilung in Gruppen zur Vereinfachung der Auswertung birgt immer die Gefahr des Verlustes an wichtigen Informationen. Da die Unterschiede innerhalb der Methoden vor allem beim Aufschluss sehr groß waren, wurden alle verfügbaren Informationen codiert, um für spezielle Fragen bei der Auswertung der Ergebnisse zusätzliche Informationen zur Verfügung zu haben. Eine detaillierte Übersicht über die verwendeten Methoden und die dazugehörigen Codierungen sind im Anhang in Tabelle A3-1 bis Tabelle A3-6 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion des Ringversuchs

Aufbauend auf der in Kapitel drei vorgestellten Methodik wurde ein Ringversuch im Bereich biogener Festbrennstoffe durchgeführt.

Im Folgenden soll zuerst ein Überblick über die ermittelten Variationskoeffizienten und Horrat-Werte gegeben werden. Neben der Streuung der Ergebnisse um den robusten Mittelwert sind die verwendeten Analysemethoden für die Auswertung von zentraler Bedeutung. Eine Zusammenfassung der im Ringversuch eingesetzten Analysemethoden schließt sich daher der statistischen Auswertung an.

Im Anschluss an die Beschreibung übergeordneter Resultate des Ringversuches folgt eine detaillierte elementspezifische Darstellung der Ergebnisse.

4.1 Variationskoeffizienten und Horrat-Werte

Die Bewertung der Ergebnisse einzelner Elemente basiert auf der Streuung der einzelnen Labordaten oder Labormittelwerte um den ermittelten robusten Mittelwert. Statistische Bewertungsgrundlage ist hierbei der jeweilige Variationskoeffizient, welcher der relativen Standardabweichung entspricht. Ergebnisvergleiche innerhalb eines Laboratoriums werden durch den Wiederholvariationskoeffizienten beschrieben, Datenvergleiche zwischen verschiedenen Laboratorien durch den Vergleichsvariationskoeffizienten bewertet.

Eine Maßzahl für die Unabhängigkeit der einzelnen Laborwerte voneinander ist das Verhältnis von Wiederhol- zu Vergleichsvariationskoeffizienten. Ein typischer Wert bei Ringversuchen ist ein Verhältnis von eins zu drei bis eins zu fünf (BREUER 2001). Weite Verhältnisse zwischen den Variationskoeffizienten können darauf hinweisen, dass einzelne Laboratorien versucht haben, ihre Ergebnisse durch gezielte Ausreißerelimination zu verbessern. Ein Verwerfen von vermeintlichen Ausreißern führt in erster Linie zur Abnahme des Wiederholvariationskoeffizienten, das Verhältnis zum Vergleichsvariationskoeffizienten wird größer. Tabelle 4-1 zeigt, dass das Verhältnis von Wiederhol- zu Vergleichsvariationskoeffizient den Wert von eins zu fünf nur bei Kohlenstoff, Schwefel und Chlor leicht übersteigt. Dies spricht dafür, dass einzelne Laboratorien ihre Ergebnisse nicht durch Ausreißerelimination verbessert haben.

Wird als Maßstab für den im Ringversuch ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten der 20%-Grenzwert nach OBERNBERGER & al. (1998) zugrundegelegt, so zeigen sich teilweise deutlich höhere Abweichungen vom robusten Mittelwert. Je nach untersuchtem Parameter und Brennstoff erreicht der Vergleichsvariationskoeffizient Werte bis zu 65% (siehe Tabelle 4-1). Dabei besteht ein Zusammenhang zur jeweiligen Konzentration in der Probe. Es wird deutlich, dass generell hohe Vergleichsvariationskoeffizienten bei niedrigen Probenkonzentrationen erreicht werden.

Probleme bei der Präzision (fette Markierung in der Tabelle 4-1) der Analyse bereiten Stickstoff und Chlor in Holz sowie Schwefel in Holz und Stroh; für die Bestimmung des Wasser-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Flüchtigehaltes werden gute Ergebnisse erzielt.

Um den Einfluss der Konzentration des Analyten auf den Vergleichskoeffizienten zu eliminieren, wurde zur weiteren Beurteilung der Präzision der Horrat-Wert gebildet und ebenfalls in Tabelle 4-1 dargestellt. Für die Elemente Wasser, Asche, Stickstoff, Schwefel und Chlor tauchen Werte oberhalb des kritischen Horrat-Werts von zwei auf (in der Tabelle ebenfalls fett markiert). Dies bedeutet, dass der ermittelte Vergleichskoeffizient doppelt so hoch ist wie der nach der Konzentration des Analyten zu erwartende. Somit liegt für diese Elemente eine nicht ausreichende Präzision der erlangten Messwerte vor.

Tabelle 4-1: Mittelwerte, Variationskoeffizienten und Horrat-Werte des Ringversuchs

Merkmal	Probe	Gehalt		VK _R [%]	Horrat-Wert*
		Mittelwert	VK _r [%]		
		[%]			
Wasser	Holz	5,89	1,48	7,99	2,61
	Stroh	6,17	1,39	8,22	2,70
Asche	Holz	1,35	3,71	17,03	4,45
	Stroh	6,39	0,97	4,15	1,37
Kohlenstoff	Holz	49,87	0,46	4,00	1,80
	Stroh	45,60	0,54	3,97	1,76
Wasserstoff	Holz	6,18	1,24	4,84	1,59
	Stroh	5,79	1,06	3,65	1,19
Stickstoff	Holz	0,12	10,15	46,00	8,31
	Stroh	0,62	2,93	11,24	2,62
Schwefel	Holz	0,023	6,38	34,56	4,89
	Stroh	0,076	4,91	26,57	4,50
Chlor	Holz	0,007	12,2	65,47	7,81
	Stroh	0,13	3,15	17,74	3,25
Brennwert [J g ⁻¹]	Holz	20012	0,37	1,08	-
	Stroh	18392	0,30	0,75	-
Flüchtige	Holz	81,94	0,32	1,07	0,52
	Stroh	75,11	0,31	1,62	0,78

Legende: VK_r: Wiederholvariationskoeffizient; VK_R: Vergleichsvariationskoeffizient;

* Horrat-Wert = VK_R (aus dem Ringversuch)/VK_R (Erwartungswert).

Dabei ist: VK_R (Erwartungswert) = $2^{(1-0,5 \log C)}$, C = Konz. in dezimaler Schreibweise

Um eine weitere Bewertung der erzielten Variationskoeffizienten zu ermöglichen, sind in Tabelle 4-2 Daten aus vier Ringversuchen mit kanadischer und amerikanischer Steinkohle dargestellt (RUHRANALYTIK 2001). Die Methoden waren hier auch frei wählbar, jedoch wurden vom Großteil der beteiligten Labors ASTM- oder ISO-Normen verwendet. Die vergleichend mit dem Biomasseringversuch dargestellten Variationskoeffizienten sollen helfen, den Handlungsbedarf bei der Standardisierung der Analysemethoden für einige Elemente zu verdeutlichen. Stickstoff und Schwefel können mit den verwendeten Verfahren in Kohle gut bestimmt werden. Dies liegt vor allem an den weitaus höheren Konzentrationen

dieser Elemente in Kohle gegenüber Biomasse. D. h.: Für Biomassen müssen hier geeignete Verfahren gefunden und standardisiert werden (in Tabelle 4-2 grau hinterlegt). Die Bestimmung von Chlor bereitet auch in Kohlen starke Schwierigkeiten. Dies ist an den ebenfalls hohen Variationskoeffizienten der Ringversuche zu erkennen. Ein geeignetes einheitliches Verfahren ist daher für beide Brennstoffarten notwendig (in Tabelle 4-2 schraffiert hinterlegt).

Tabelle 4-2: Biomasse- im Vergleich mit Kohleringversuchen

		Biomasse		Kohle			
		Holz	Stroh	CANSPEX 2001-1	CANSPEX 2001-3	Coalspec 11	Coalspec 12
C	MW [%]	49,87	45,60	70,92	75,62	77,20	64,75
	Std. (abs.)	2	1,8	0,98	0,84	1,17	1,04
	VK _R [%]	4	4	1,38	1,1	1,5	1,6
H	MW [%]	6,18	5,79	4,42	4,99	3,45	3,30
	Std. (abs.)	0,3	0,2	0,19	0,17	0,17	0,15
	VK _R [%]	4,8	3,6	4,3	3,4	4,9	4,5
N	MW [%]	0,12	0,62	0,86	1,47	2,17	1,49
	Std. (abs.)	0,05	0,07	0,07	0,04	0,12	0,05
	VK _R [%]	46	11,2	8,14	2,72	5,5	3,4
S	MW [%]	0,023	0,076	3,58	0,77	1,60	0,80
	Std. (abs.)	0,008	0,02	0,14	0,03	0,08	0,09
	VK _R [%]	34,6	26,6	3,9	3,9	5	11,25
Cl	MW [%]	0,007	0,13	—	—	0,007	0,004
	Std. (abs.)	0,005	0,02	—	—	0,001	0,001
	VK _R [%]	65	17,7	—	—	18,8	23,6
Flüchtige	MW [%]	81,94	75,11	38,56	35,27	11,73	24,04
	Std. (abs.)	0,88	0,23	1,17	0,79	0,19	0,99
	VK _R [%]	1,1	1,6	3,03	2,24	1,5	4,1
H _O	MW [MJ/kg]	20,01	18,39	—	—	30,54	24,77
	Std. (abs.)	0,22	0,14	—	—	0,13	0,3
	VK _R [%]	1	0,75	—	—	0,4	0,4

4.2 Überblick über die verwendeten Analysemethoden

In Tabelle 3-2 aus Kapitel 3.4 sind die übergeordneten Gruppen der im Ringversuch verwendeten Analysemethoden dargestellt. Im Bereich des Aufschlusses war eine solche Gruppierung der Methoden dringend notwendig, um Einflüsse der verschiedenen Verfahrensgruppen erkennen und darstellen zu können. Die sehr umfassende Einteilung führt dazu, dass innerhalb der Gruppen beträchtliche Unterschiede zwischen den Methoden auftreten können. Die näheren Inhalte der Gruppen der verschiedenen Aufschlussmethoden sollen hier kurz dargestellt werden.

Die drei- bis vierstelligen Zahlengruppen in Klammern beziehen sich auf die im Anhang in Tabelle A3-3 dargestellten Codeschlüssel. Die einstelligen Ziffern in den jeweiligen Überschriften der Auflistung werden in Tabelle 3-2 erläutert.

- **Nassaufschluss in Rückflussapparatur (1)**
Wurde im Bereich Elementar- und Kurzanalyse nicht verwendet.
- **Druckaufschluss ohne (2) und mit (3) Zugabe von Flusssäure**
In dieser Gruppe wurde vor allem ein Verbrennungsaufschluss unter Druck in der kalorimetrischen Bombe ohne die Zugabe von HF verwendet. In der Mehrzahl der Fälle kam ein Aufschluss mit H₂O (253) oder NaOH/H₂O₂ (263) zur Anwendung. Einzelne Labors haben auch Na₂CO₃/NaHCO₃/H₂O₂ (273), Na₂CO₃/H₂O₂ (2113) oder Na₂CO₃ (2123) verwendet. Bei der Verwendung eines Mikrowellendruckaufschlusses wurden entweder HNO₃ (2211), HNO₃/H₂O₂ (2811) oder HNO₃/HF/H₃BO₄ (3111) eingesetzt. Beim Einsatz der kalorimetrischen Bombe als reines Druckgefäß mit äußerer Erwärmung wurden HNO₃/HF/H₃BO₄ (313) oder HNO₃/HF/HClO₄ (333) verwendet.
- **Sonstige Nassaufschlüsse (4)**
Hier wurden ausschließlich offene Aufschlüsse mit HNO₃ (4299), Aufschlüsse im Ofen mit Eschka-Mischung (4598) oder das Kjeldahlverfahren (49) eingesetzt.
- **Trockenveraschung ohne HF (5)**
Einmaliger Einsatz im Bereich der Elementar- und Kurzanalyse mit Soda-Lösung.
- **Druckloser Verbrennungsaufschluss (8)**
Weist neben der Gruppe Druckaufschluss die größte Anzahl von Aufschlüssen auf. Häufigste Anwendung fand hier der Elementaranalysator (801). Weiterhin wurde die Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Auffangen des Rückstandes in wässriger H₂O₂-Lösung (813), in Essigsäure und Acetat (814) und in NH₃ und NaOH (815) verwendet. Das Verfahren nach Wickbold (816) und Liebig (817) kam ebenfalls zum Einsatz.
- **Eluieren mit Wasser (9)**
Hierbei variierten nur die verwendeten Mengen an Probenmaterial [10g (913); 5g (914)].
- **Bestimmung aus der Originalsubstanz (0)**
Kam im Bereich der Elementar- und Kurzanalyse als Pressling (021) vor.

Es zeigt sich, dass die Gruppe der Druckaufschlüsse mit und ohne HF hauptsächlich aus drei Untergruppen besteht. Neben den Verbrennungsaufschlüssen unter Druck mit der Zugabe verschiedenster Oxidationshilfen wurden vor allem Nassaufschlüsse unter Druck mit externen Erwärmungsquellen (Mikrowelle oder Heizmantel) und sehr verschiedenen Aufschlussreagenzien eingesetzt.

Die Gruppe der drucklosen Verbrennungsaufschlüsse stellt mit der Anwendung des Elementaranalysators die zweite große Gruppe der verwendeten Aufschlussmethoden dar. Eine Verbrennung des Analyten im Sauerstoffstrom oder in einer Knallgasflamme (Wickbold) kam in dieser Gruppe auch zum Einsatz, wobei diese Verfahren nur von sehr wenigen Laboratorien angewandt wurden.

Beim Bestimmungsschritt (Tabelle 3-2) konnte weitgehend auf eine Gruppierung verzichtet werden. Nur im Bereich der Wasser- und Aschegehaltsbestimmung schien eine Einteilung in verschiedene Temperaturgruppen notwendig.

4.3 Übergeordnete Ergebnisse

Bevor die Ergebnisse der einzelnen Parameter vorgestellt werden, sollen in diesem Kapitel die übergeordneten (die meisten Parameter betreffenden) Ergebnisse für die einzelnen Analyseschritte (Einwaage, Probenvorbereitung, Aufschluss und Bestimmung) dargestellt werden. Da sich im Ringversuch für die Probenvorbereitung und Einwaagemenge im Bereich der Einzel-elementbewertung kein deutlicher Einfluss auf das Analyseergebnis feststellen ließ, werden diese beiden Analyseschritte nur übergeordnet in diesem Kapitel aufgeführt.

Probenvorbereitung

Die den Laboratorien im Ringversuch zugesendeten Proben wurden intensiv aufgemahlen, homogenisiert und auf Homogenität überprüft (Kapitel 3.2.4). Dementsprechend wurden nur sehr wenige Proben einer weiteren Aufmahlung in den Laboratorien unterzogen. Die Datengrundlage ist daher nicht groß genug, um daraus systematische Schlussfolgerungen ziehen zu können. Es ist jedoch anzunehmen, dass bei einem geringeren Aufwand bei der Probenvorbereitung der Einfluss auf das Analyseergebnis zunimmt.

Einwaage

Bei der Bestimmung des Wasser- und Aschegehaltes liegt der Hauptteil der Einwaagen im Bereich von 500 bis 5000 mg. Die Höhe der Einwaage ist unabhängig von der gewählten Analyseverfahren und eine Abhängigkeit des Ergebnisses von den eingesetzten Probenmengen ist nicht zu erkennen. Bei Laboratorien, die mehrere verschiedene Methoden zur Bestimmung eingesetzt haben, wurde der Einwaageparameter nicht variiert, so dass auch von diesen Laboratorien keine weiteren Aussagen zum Einfluss der Einwaagemenge gemacht werden können.

Die Bestimmung von C, H, und N ist sehr stark durch den Einsatz eines Elementaranalysators geprägt. Die Einwaagemengen beschränken sich daher zum Großteil auf maximal 100 mg. Eine Ausnahme stellt dabei die Bestimmung von N dar, da hier neben dem Elementaranalysator auch andere Verfahren zum Einsatz kamen, die größere Probenmenge erlauben (bis 5000 mg). Jedoch ließ sich auch hier aufgrund der Ergebnisse kein Einfluss der Einwaagemenge auf das Analyseergebnis feststellen.

Im Bereich der Schwefel- und Chlorbestimmung ist die Höhe der Einwaage vom gewählten Aufschlussverfahren abhängig. Bei den Druckaufschlussverfahren konzentrieren sich die Einwaagen auf 100 bis 2500 mg, bei den offenen Nassaufschlüssen eher auf 1000 bis 5000 mg und bei der Verwendung des Elementaranalysators tendieren sie zum Bereich von unter 50 mg bis 1000 mg. Der Einfluss der Einwaagemenge lässt sich auch hier nicht eindeutig bestimmen, da mit unterschiedlichen Einwaagen häufig verschiedenste Aufschlussmethoden verbunden sind. Es lässt sich somit kein singulärer Zusammenhang zwischen Analyseergebnis und Probenmenge herstellen.

Die erzielten Wiederholstandardabweichungen innerhalb der Laboratorien hängen jedoch häufig von der Höhe der Einwaage ab. Hierbei zeigt sich, dass eine große Einwaage aufgrund der dadurch erzielten Probenhomogenität zu geringen Standardabweichungen führt.

Bei der für den Ringversuch mit hohem Aufwand durchgeführten Probenvorbereitung (vgl. Kapitel 3.2.4) hatte die Höhe der Einwaage offensichtlich keinen entscheidenden Einfluss auf die Analysenergebnisse, da durch die intensive Vorbereitung die Homogenität der Proben gewährleistet war. Es ist jedoch zu erwarten, dass in der Praxis die Proben mit weitaus geringerem Aufwand vorbereitet werden und somit die Bedeutung der Einwaagehöhe zunimmt. Unter diesem Aspekt könnten Aufschlussverfahren, die große Einwaagen ermöglichen, aufgrund der im Vergleich zu Verfahren mit geringer Einwaagemenge deutlich größeren Probenhomogenität verlässlichere Ergebnisse liefern.

Aufschluss und Messung

Die gewählte Aufschlussmethode muss gewährleisten, dass sowohl die organische als auch die anorganische Matrix der Biomasse vollständig zersetzt wird. Daher wird der Verwendung von Flusssäure beim Aufschluss besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Flusssäure vermag die meisten Silikate aufzuschließen und wird daher in Kombination mit Salpetersäure für einen vollständigen Aufschluss verwendet (vgl. Kapitel 2.1.1.2). Im durchgeführten Ringversuch zeigte sich jedoch, dass die Verwendung von Flusssäure die Analyseergebnisse der Elemente S und Cl nicht beeinflusst.

Im Bereich der Elementaranalyse (C, H, N, S) kommt sehr häufig ein Elementaranalysator zum Einsatz. Der Vorteil liegt in der Multielementbestimmung und einem automatischen Verfahren. Aufschluss und Messung werden in einem Schritt durchgeführt und damit der Einfluss dieser beiden Verfahrensschritte auf die Präzision des Analyseergebnisses gering gehalten. Die Ringversuchresultate zeigen jedoch, dass vor allem bei der Stickstoff- und Schwefelbestimmung die Ergebnisse des Elementaranalysators sehr weit streuen und hohe laborinterne Standardabweichungen aufweisen. Allgemein gilt, dass durch die vielfältigen Variationsmöglichkeiten bei den Einstellungen eines Elementaranalysators sehr unterschiedliche Ergebnisse möglich sind. Neben der Temperatur des Verbrennungs- und Reaktionsrohrs haben sicherlich auch Gasflüsse, Verbrennungshilfen und Katalysatorzusätze sowie unterschiedliche Einwaagen einen Einfluss auf das erzielte Ergebnis. Um die Präzision der Analyseergebnisse mittels Elementaranalysator zu verbessern, müssen die zuvor beschriebenen Variationsmöglichkeiten weitgehend eingeschränkt bzw. nach weiteren Verfahrensuntersuchungen vorgeschrieben werden.

4.4 Elementspezifische Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden für jeden Parameter die Ergebnisse des Ringversuchs detailliert vorgestellt. Die Messwerte, statistische Kenngrößen (Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizient) und die jeweils angewandten Methoden sind für analysierten Holz- und Strohproben grafisch aufgezeigt. Erläuterungen zu den Abbildungen und den darin verwendeten Codierungen finden sich in Kapitel 3.4.

Im Anhang A4 werden als Ergänzung die Einzelmesswerte und statischen Kenngrößen der jeweiligen Labore in Tabellenform aufgeführt. Weitere spezielle Hinweise zu Aufschlussmethoden oder zur Durchführung der jeweiligen Analysen sind Tabelle A3-6 zu entnehmen. Die Schlüssel der in Tabelle A3-6 verwendeten Codierungen sind in den Tabellen A3-1 bis A3-5 des Anhangs A3 zu finden.

4.4.1 Wassergehalt

Die Messwerte der Laboratorien akkumulieren um den ermittelten robusten Mittelwert. Der Wassergehalt von Holz ist nahezu identisch mit dem des Stroh.

Im Gegensatz zu dem in Tabelle 3-2 (Kapitel 3.4) dargestellten Methoden-Code wird für den Wassergehalt eine etwas abgewandelte Spezialsymbolik verwendet. Dem sonst vierstelligen Code ist eine Stelle hinzugefügt. Hierbei bedeutet a (schwarzes Kästchen in Abbildung 4-1 und 4-2) unter Umgebungsluft und b (rotes Kästchen) unter Stickstoff-Atmosphäre (siehe Tabelle A3-1 Anhang). Die farbliche Kennzeichnung ist anstelle der Aufschlussmethoden realisiert.

Da der Wassergehalt in frischen Biomassen eine sehr variable Größe darstellt, ist kaum zu gewährleisten, dass den verschiedenen Laboratorien Proben mit identischem Wassergehalt zur Verfügung stehen. Die versendeten Proben waren jedoch aufgrund mehrmonatiger Lagerungszeit vor der Aufbereitung sehr trocken ($< 10\%$ Wassergehalt). Ein Gleichgewicht zwischen Umgebung und dem Wassergehalt der Probe hatte sich eingestellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Proben trotz des Transports und eventueller Temperaturschwankungen eine homogene Verteilung des Wassergehaltes aufweisen.

Einfluss der Analysenmethode

Wie Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 zeigen, erfolgte die Bestimmung des Wassergehalts bei 90% der Laboratorien durch Trocknung der Probe bei über 100°C (schwarze Markierung der Laborstandardabweichungen). Die anderen Laboratorien bestimmten den Wassergehalt entweder durch Trocknung bei 95°C oder durch die Karl-Fischer-Methode.

Proben, die bei 95°C (pinkfarbene Markierung der Laborstandardabweichung) getrocknet wurden, weisen Wassergehalte eher unterhalb des robusten Mittelwertes auf, wobei sich dieser Trend bei den Holzproben stärker auswirkt als bei Stroh. Hier verteilen sich die Werte der Proben, die bei 95°C getrocknet wurden, über den gesamten Ergebnisbereich. Die Verfahren, bei denen eine Trocknung der Probe erfolgt, unterscheiden sich neben der Temperatur in der verwendeten Trocknungsatmosphäre. Unter N_2 -Atmosphäre (rotes Kästchen) getrocknete Proben weisen oft Werte oberhalb des robusten Mittelwertes auf.

Auffällig bei den Werten der Laboratorien (49, 25, 34 und 50), die sehr weit vom robusten Mittelwert liegen, ist, dass sie sowohl für Holz als auch für Stroh zu hohe bzw. zu niedrige Wassergehalte berichten. Dies lässt die Vermutung zu, dass es bei diesen Laboratorien zu systematischen Fehlern bei der Wassergehaltsbestimmung kommt.

Die ermittelten Wiederholvariationskoeffizienten liegen für Holz und Stroh im Bereich von 8% und damit noch deutlich unterhalb des festgelegten 20%-Grenzwertes. Ähnliche Werte

wurden im Ringversuch von NIELSEN & WESTBORG (1992) festgestellt. SAMUELSSON & al. (1998) berichten hingegen Variationskoeffizienten zwischen 30 und 70%.

Diskussion

Die höheren Wassergehalte bei unter N₂-Atmosphäre getrockneten Proben deuten auf eine Oxidation des Probenmaterials unter O₂-Einfluss hin. Die Probe weist bei der Rückwaage ein erhöhtes Gewicht gegenüber nicht oxidierten Proben auf. Der Gewichtsverlust durch das Austreiben des Wassers wird kleiner, als real dargestellt.

Ein Einfluss der verschiedenen Trockentemperaturen oberhalb 100°C konnte nicht festgestellt werden. Trockentemperaturen unterhalb von 100°C genügen bei holzartigen Proben nicht, um den gesamten Wassergehalt aus der Probe zu entfernen.

Als geeignetes Verfahren stellt sich daher eine Trocknung bei über 100°C unter Stickstoffatmosphäre dar. Weitere mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wassergehaltes, wie zu kurze Trocknungszeiten oder zu lange Abkühlzeiten nach der Trocknung bis zum Auswiegen der Probe, müssen durch genaue Vorgaben eingedämmt werden.

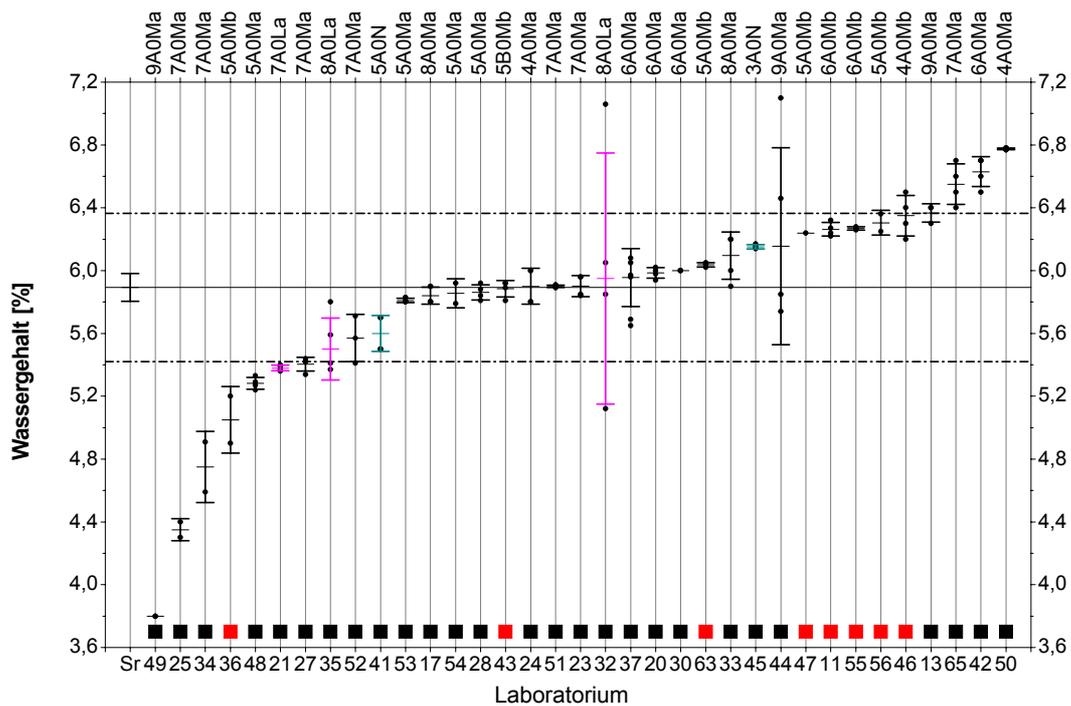


Abbildung 4-1: Wassergehalt von Holz

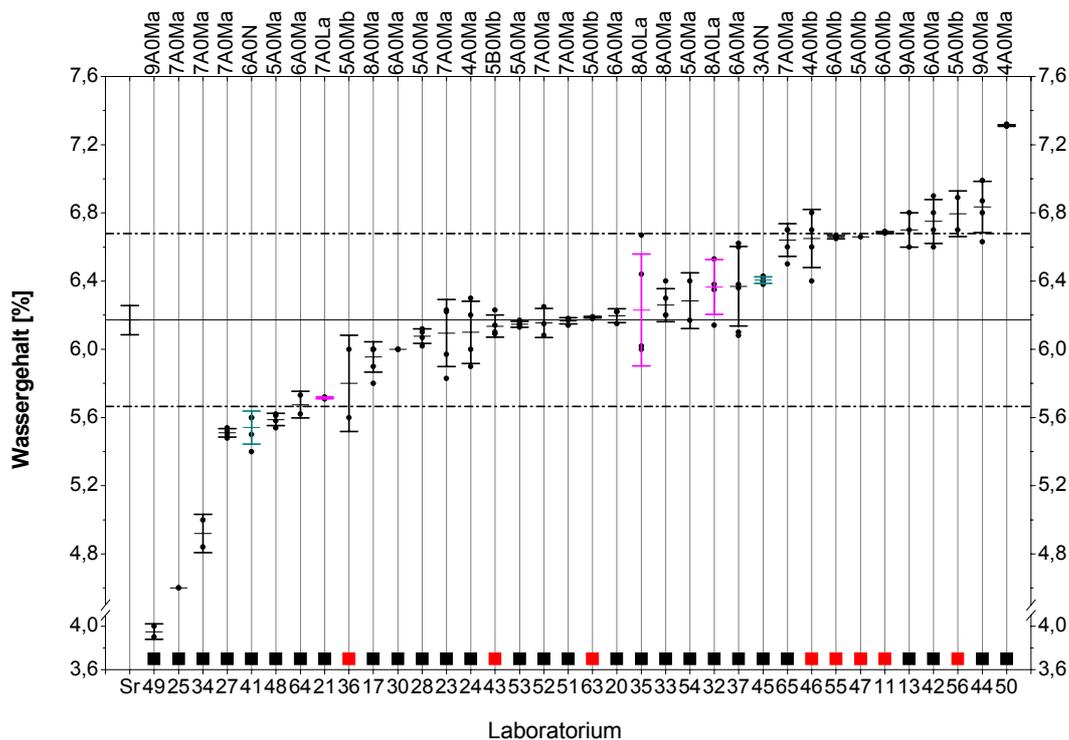


Abbildung 4-2: Wassergehalt von Stroh

4.4.2 Aschegehalt

Die Ergebnisse der Laboratorien akkumulieren um den robusten Mittelwert. Der Aschegehalt von Holz liegt mit 1,4% um etwa das Fünffache unterhalb dem des Strohs.

Dem verwendeten Methoden-Code ist wie bei der Wassergehaltsbestimmung eine Ziffer zugefügt worden. Hierbei wurde a (rotes Kästchen) eine Veraschungsdauer von 1-3 h, b (grünes Kästchen) eine Dauer von 4-6 h und c (blaues Kästchen) eine Dauer von über 15 h zugewiesen (siehe Tabelle A3-2). Mit schwarzen Kästchen gekennzeichnete Laboratorien haben keine Angaben zur Veraschungsdauer gemacht. Die farbliche Darstellung erfolgt anstelle der Aufschlussmethode.

Einfluss der Analysemethoden

Betrachtet man die Messwerte in Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 nach Veraschungstemperaturen geordnet, zeigt sich, dass Methoden, die bei höheren Temperaturen (über 800°C, graue Markierung der Laborstandardabweichung) veraschen, deutlich niedrigere Aschegehalte liefern als Methoden bei 550°C (braune Markierung der Laborstandardabweichung). Im Mittel sind die nach einer Veraschung bei über 800°C bestimmten Aschegehalte um 15% (Holz) bzw. 6% (Stroh) geringer als die bei 550°C ermittelten Werte. Wird bei Verfahren die mit 550°C arbeiten die Veraschungsdauer (3.

Buchstabe) untersucht, wird deutlich, dass die analysierten Aschegehalte für Holz mit zunehmender Dauer geringer werden. Dieser Trend zeigt sich bei Stroh nicht derart eindeutig.

Manche Laboratorien haben die Möglichkeit genutzt, gleiche Elemente mit verschiedenen Methodenkombinationen zu bestimmen. Welche Nummern identische Laboratorien bezeichnen, ist den Fußnoten unterhalb der zugehörigen Tabellen im Anhang (Tabelle A4-4 bzw. A4-6) zu entnehmen. Laboratorien, die den Aschegehalt durch verschiedene Methoden bestimmt haben, bestätigen den Trend der Temperaturabhängigkeit des Ergebnisses sehr deutlich. Alle Laboratorien berichten hier steigende Aschegehalte mit fallenden Veraschungstemperaturen. Ein Teilnehmer (47) hat das Verfahren durch zusätzliches Anfeuchten, Aufmahlen und Wiederveraschen der Probe variiert. Es zeigte sich jedoch kein Einfluss dieser Variation auf das Ergebnis.

Die ermittelten Vergleichskoeffizienten liegen für Holz mit 17% und Stroh mit 4% unterhalb des für die Bewertung herangezogenen Grenzwerts von 20%. Freie Temperaturwahl wurde bei der Aschegehaltsbestimmung in den vorangegangenen Ringversuchen nur bei NIELSEN & WESTBORG (1922) verwendet. Mit 5% für Stroh lag der Variationskoeffizient im Bereich der Werte des in dieser Arbeit durchgeführten Ringversuchs. In den Ringversuchen von OBERNBERGER & al. (1998) und SAMUELSSON & al. (1998) waren die Veraschungstemperaturen hingegen festgelegt oder die Auswertung erfolgte getrennt nach Temperaturen. Bei 550°C lagen hier die Variationskoeffizienten für Holz und Stroh im Bereich von 2 bis 10%, die höheren Werte werden für die holzartigen Biomassen berichtet. Erfolgt die Veraschung hingegen bei 815°C so ergeben sich weitaus geringere Vergleichskoeffizienten (1-4%). Eine statistische Auswertung der Ergebnisse nach Veraschungstemperaturen getrennt zeigt für den hier durchgeführten Ringversuch, dass die Variationskoeffizienten für Holz (15%) und Stroh (3%) bei 550°C bzw. für Holz (9%) und Stroh (2%) bei 815 °C gegenüber einer Gesamtbetrachtung abnehmen, jedoch immer noch oberhalb der Werte anderer Ringversuche liegen.

Diskussion

Durch den hohen Gehalt an flüchtigen Elementen bei Biomassen wirken sich verschiedene Veraschungstemperaturen besonders stark auf den ermittelten Aschegehalt aus. Vor allem leichtflüchtige Elemente wie Kalium, Natrium und Chlor werden ab 500°C freigesetzt und ab 600°C setzt die Austreibung von CO₂ aus Carbonaten ein. In Verbrennungsanlagen finden sich die flüchtigen Alkalien und Chloride durch Kondensation jedoch in der Feinstasche wieder. Daher ist deren Erfassung bei der Aschegehaltsbestimmung für eine Auslegung der Filter- und Entaschungssysteme sehr wichtig. Aufgrund der Ergebnisse dieses Ringversuchs kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass zur Bestimmung des Aschegehaltes in Biomassen eine einheitliche Veraschungstemperatur zu empfehlen ist, die unterhalb der in der Kohleanalytik üblichen 815°C liegt.

Der bei einer methodeneingeschränkten Auswertung (Veraschungstemperatur 550°C) festgestellte Trend zu niedrigeren Aschehalten bei höheren Verweilzeiten im Muffelofen weist auf eine nicht vollständige Veraschung bei zu geringen Verweilzeiten hin. Der Grund für die hohen Variationskoeffizienten trotz Methodeneinschränkung ist daher auch in der großen Bandbreite der gewählten Verweilzeiten zu finden. Bei der Auswahl eines geeigneten Verfahrens ist daher auf eine einheitliche Verweilzeit von mindestens 6 Stunden zu achten.

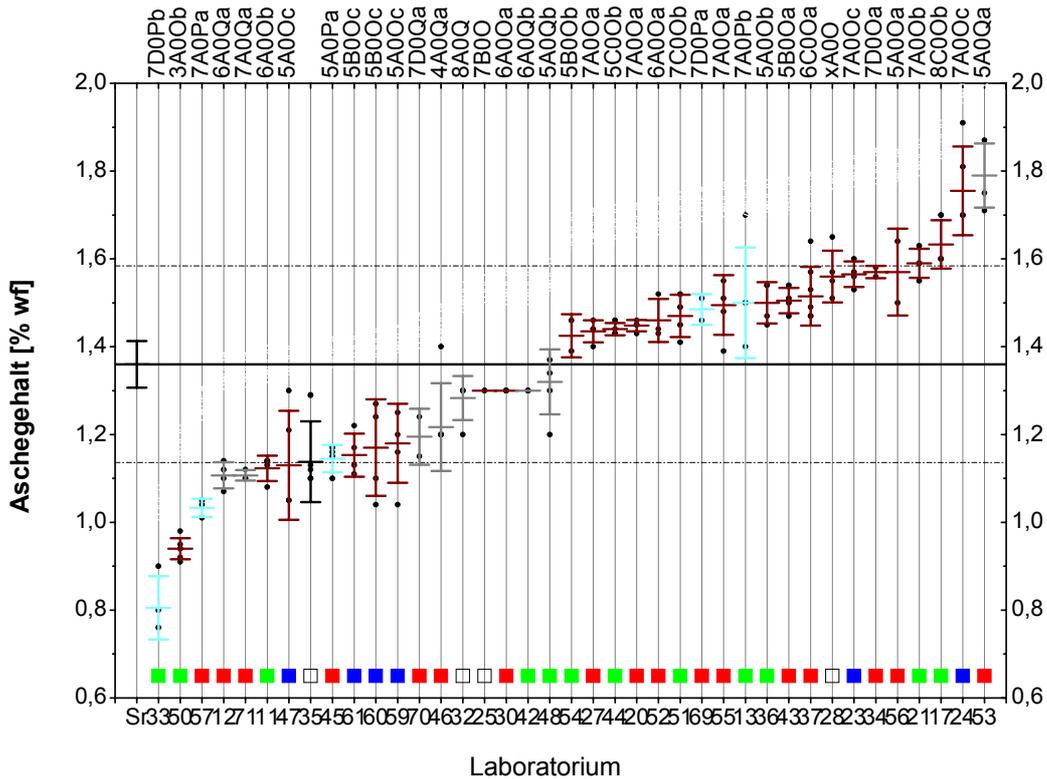


Abbildung 4-3: Aschegehalt von Holz

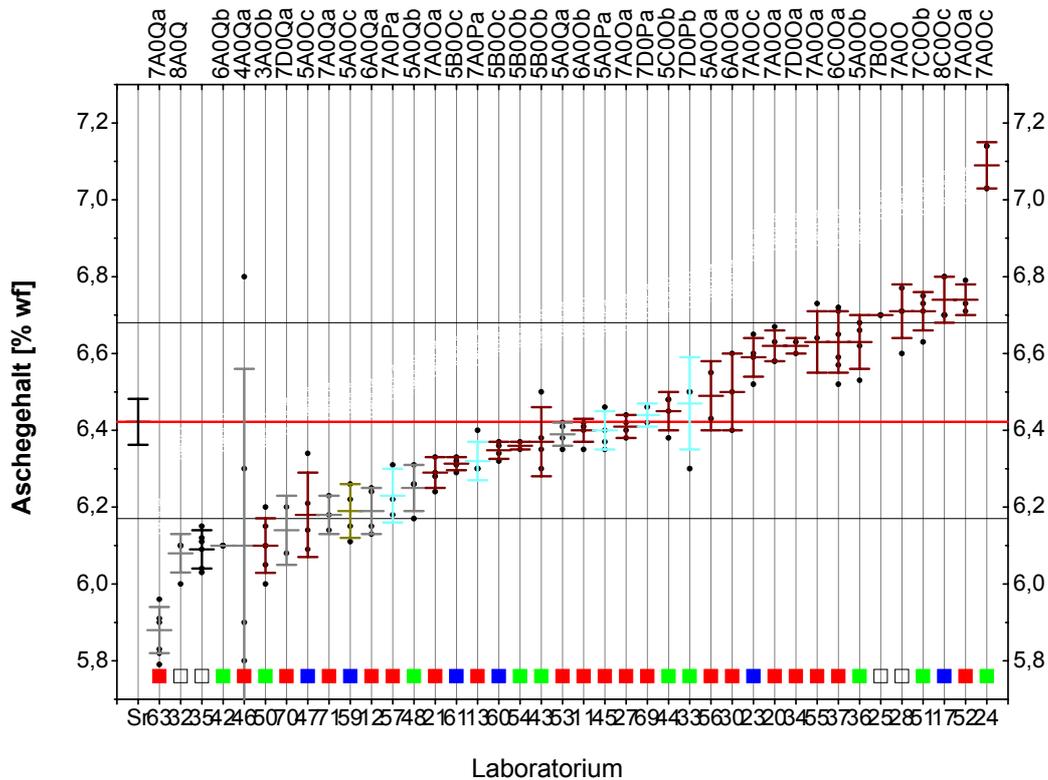


Abbildung 4-4: Aschegehalt von Stroh

4.4.3 Kohlenstoff (C)

Die Messwerte akkumulieren leicht oberhalb des robusten Mittelwerts, so dass der wahre Wert etwas oberhalb des Mittelwerts zu erwarten ist. Die Kohlenstoffkonzentration in Stroh liegt ca. 10% (relativ) unterhalb der von Holz.

Einfluss der Analysemethoden

Wie in Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 zu sehen ist, erfolgt der Aufschluss bei allen beteiligten Laboratorien durch Verbrennung. Zur Bestimmung wurde zu 90% ein Elementaranalysator (pinkfarbene Markierung der Laborstandardabweichungen) verwendet. Die anderen Analysen erfolgten durch das in DIN 51721 beschriebene Halbmikro-Verfahren mit anschließender gravimetrischer Bestimmung (rosa Markierung). Ein Labor (34) liefert hierbei sehr hohe Standardabweichungen und für Holz die mit Abstand niedrigste Konzentration. Proben, die vor der Analyse zusätzlich aufgemahlen wurden, zeigen vor allem Werte oberhalb des robusten Mittelwertes. Im Gegensatz dazu streuen die Ergebnisse von Proben, die vorgetrocknet oder aufgemahlen und vorgetrocknet wurden, über den gesamten Ergebnisbereich.

Ein Labor (16) hat bei der Bestimmung die Einwaage zwischen unter 50 mg und 50 bis 100 mg variiert (15). Hierbei zeigten sich sowohl für Holz als auch für Stroh deutlich höhere Werte bei der Verwendung der größeren Einwaagen.

Der erzielte Vergleichskoeffizient liegt mit 4% für beide Brennstoffe oberhalb der bei NIELSEN & WESTBORG (1992) (1%) und SAMUELSSON & al. (1998) (1-2%) genannten Werte.

Diskussion

Das Ergebnis höherer Analysewerte bei größeren Einwaagen, wie sie von einem Laboratorium berichtet wurden, kann beim Vergleich aller Laboratorien nicht bestätigt werden.

Die relative Standardabweichung der Labormittelwerte vom robusten Gesamtmittelwert liegt mit 4% weit unter dem für die Bewertung herangezogenen Grenzwert von 20%. Bei Ringversuchen zur Kohleanalytik (siehe Tabelle 4-2 ;1-1,6%) liegt der Variationskoeffizient jedoch deutlich niedriger.

Eine Vereinheitlichung der Betriebsbedingungen der verwendeten Elementaranalysatoren, wie in den übergeordneten Ergebnissen diskutiert, würde hier zu verbesserten Ergebnissen führen. Damit stellt der Elementaranalysator ein geeignetes Verfahren zur Analyse von Kohlenstoff in biogenen Festbrennstoffen dar.

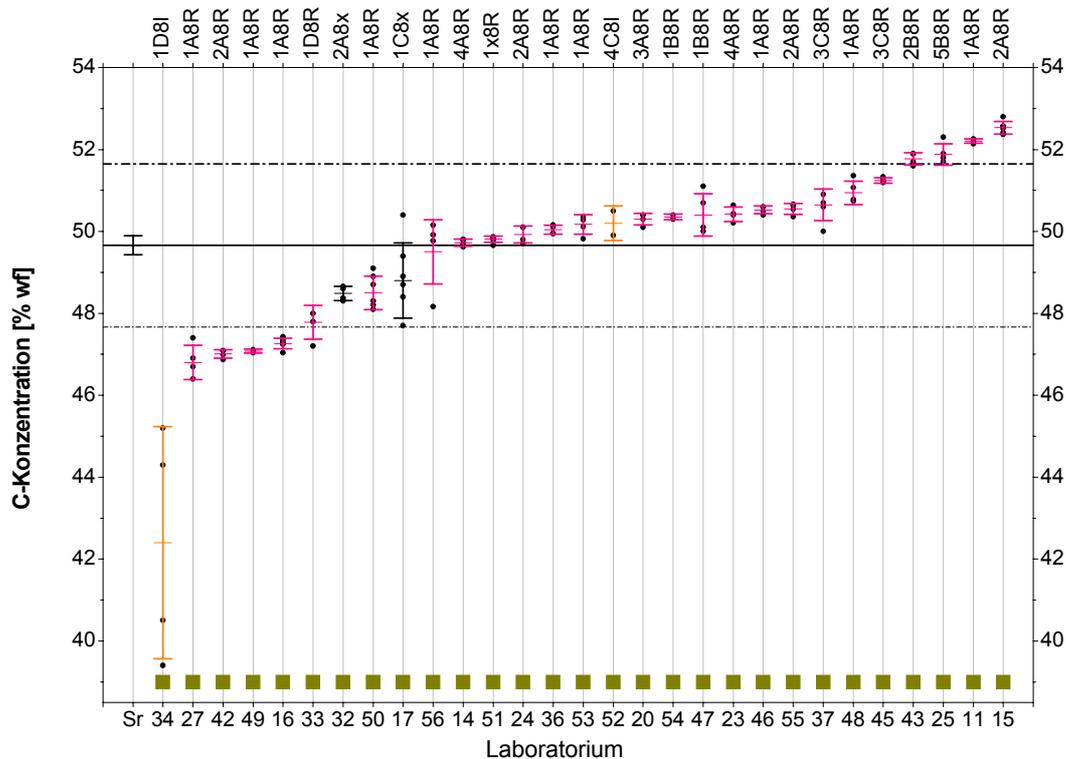


Abbildung 4-5: C-Konzentration in Holz

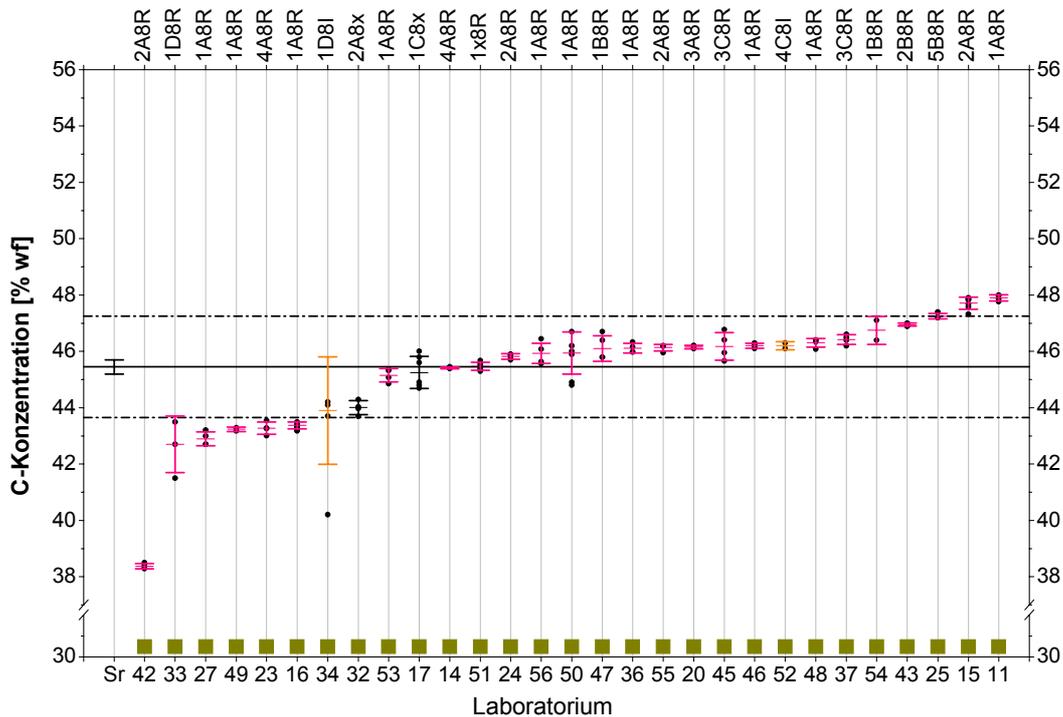


Abbildung 4-6: C-Konzentration in Stroh

4.4.4 Wasserstoff (H)

Die Ergebnisse der Laboratorien akkumulieren um den robusten Mittelwert. Die Wasserstoffkonzentrationen von Holz und Stroh liegen sehr nah beieinander.

Einfluss der Analysemethoden

Bestimmt wurde die H-Konzentration, wie schon bei Kohlenstoff, überwiegend mit dem Elementaranalysator (pinkfarbene Markierung der Laborstandardabweichung). Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8 zeigen, dass drei der Laboratorien (52, 17, 42) das Halbmikroverfahren mit anschließender gravimetrischer Bestimmung verwendet haben, wobei die Ergebnisse für Holz über den gesamten Bereich der ermittelten Werte streuen. Die Werte bei der Bestimmung in Stroh liegen deutlich unterhalb des robusten Mittelwertes. Untersuchungen zum möglichen Einfluss der Detektionsmethode (Wärmeleitfähigkeit oder Infrarot) auf das Analyseergebnis zeigten bei den verschiedenen Elementaranalysatoren keine eindeutigen Tendenzen auf. Die Ergebnisse der zusätzlich aufbereiteten Proben weisen ebenfalls keine Auffälligkeiten auf.

Keines der teilnehmenden Laboratorien nutzte die Möglichkeit, die H-Konzentration mit mehreren verschiedenen Methoden zu bestimmen.

Die erzielten Vergleichsvariationskoeffizienten liegen mit 4 bis 5% für beide untersuchte Brennstoffe im Bereich der von NIELSEN & WESTBORG (1992) berichteten Werte. Bei

holzartigen Brennstoffen hingegen ermittelten SAMUELSSON & al. (1998) niedrigere Werte (1-3%).

Diskussion

Die relative Standardabweichung der Labormittelwerte vom robusten Gesamtmittelwert liegt mit ca. 4% ähnlich wie die der Kohlenstoffbestimmung. Im Vergleich zu Ringversuchen der Kohleanalytik (siehe Tabelle 4-2; 3-5%) liegt der Wert in einem ähnlichen Bereich, d. h. die erzielten Variationskoeffizient sind befriedigend.

Der Einsatz des Elementaranalysators eignet sich neben der Kohlenstoffbestimmung ebenfalls für die Wasserstoffbestimmung in biogenen Brennstoffen.

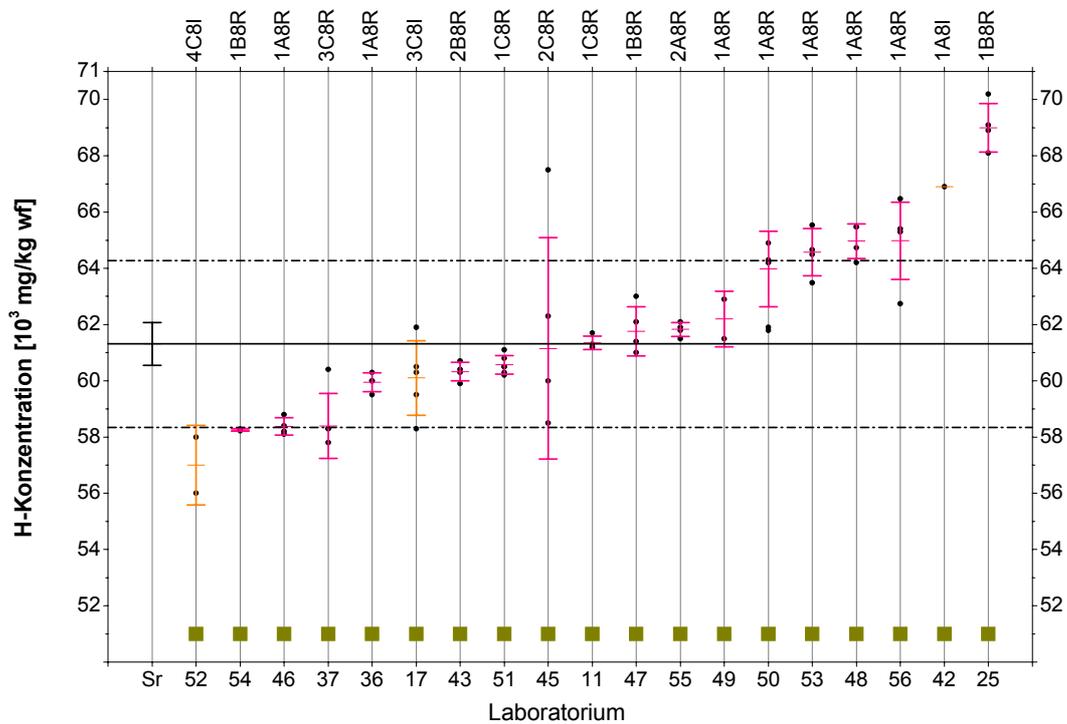


Abbildung 4-7: H-Konzentration in Holz

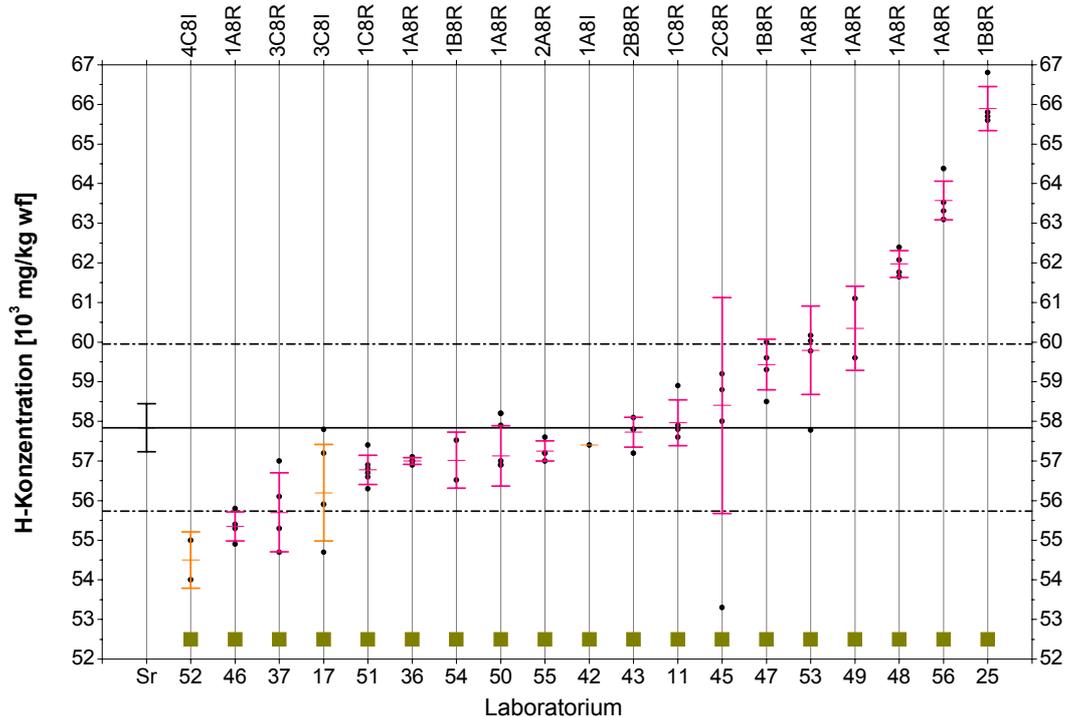


Abbildung 4-8: H-Konzentration in Stroh

4.4.5 Stickstoff (N)

Die Stickstoffkonzentration in Stroh ist deutlich höher als die in Holz, so dass zwei Laboratorien Schwierigkeiten mit der Bestimmungsgrenze bei der Holzprobe hatten. Die Laborwerte akkumulieren bei Stroh um den robusten Mittelwert, wohingegen die bei Holz leicht unterhalb liegen.

Einfluss der Analysemethoden

Etwa 65% der teilnehmenden Laboratorien haben den Elementaranalysator (pinkfarbene Markierung der Laborstandardabweichung) als Bestimmungsmethode gewählt (siehe Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10). Das in der DIN 51722 (Kohleanalytik) vorgeschriebene Verfahren zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (blaue Kästchen) wurde von 30% der Labors verwendet. Bei der Bestimmung der N-Konzentration in Holz liegen die Werte, die mit einem Titrator (blaue Markierung der Laborstandardabweichung) nach vorhergehendem Nassaufschluss (Kjeldahl) erzielt wurden, nahe dem robusten Mittelwert. Auffällig ist, dass diese Ergebnisse sehr eng beieinander liegen und aufgrund der hohen Probeneinwaage eine sehr geringe Standardabweichung vorliegt. Die mit dem Elementaranalysator erzielten Werte streuen über den gesamten Bereich der Ergebnisse, wobei auch die Extremwerte mit umfasst werden. Bei höheren Stickstoffkonzentrationen (0,6% für Stroh) akkumulieren die Werte aus dem Kjeldahl-Verfahren leicht unterhalb des robusten Mittelwerts. Die Elementaranalysatoren

liefern im Gegensatz zur Bestimmung bei Holz auch Werte nah dem robusten Mittelwert, jedoch werden mit diesem Verfahren auch die Extremwerte erzielt.

Bei der Auswertung von Laboratorien, die Stickstoff durch verschiedene Methoden bestimmt haben (15,16; 48,58) zeigt sich, dass bei sehr geringen Einwaagen (< 50 mg, Lab.16) mit dem Elementaranalysator eher Werte unterhalb des robusten Mittelwertes ermittelt werden, Einwaagen im Bereich von 50-100 mg (15) liefern Ergebnisse nahe dem robusten Mittelwert. Es wird der Trend bestätigt, dass die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (58) Werte nahe dem Mittelwert liefert.

Die statistische Auswertung der Vergleichsvariationskoeffizienten zeigt für Stroh (11%) Werte auf, die unterhalb des für diesen Ringversuch zugrunde gelegten Grenzwerts von 20% liegen. Für Holz (46%) wird diese Grenze deutlich überschritten. Um den Unterschied zwischen den beiden angewandten Verfahren (Elementaranalysator und Kjeldahl-Methode) auch statistisch zu untersuchen, wurden zwei methodenabhängige Auswertungen durchgeführt. Bei Verwendung eines Elementaranalysators ergibt sich für Holz ein Vergleichsvariationskoeffizient von 56%, für Stroh 11% (siehe Tabelle A4-33 Anhang). Beim Einsatz der Kjeldahl-Methode stellen sich die Variationskoeffizienten mit 22% für Holz und 5% für Stroh deutlich niedriger dar. Auch die erzielten robusten Mittelwerte unterscheiden sich bei der methodeneingeschränkten Auswertung stark. Bei ausschließlicher Verwendung der Kjeldahl-Methode liegt der Mittelwert mit 917 mg/kg für Holz um 30% und für Stroh noch um 10% niedriger als bei der Analyse mit dem Elementaranalysator.

Diskussion

Bei geringen Stickstoffgehalten (Holz) liefert das Kjeldahl-Normverfahren sehr verlässliche und gut reproduzierbare Werte. Dies wird vor allem bei der methodeneingeschränkten Auswertung durch die im Vergleich zum Elementaranalysator niedrigeren Vergleichsvariationskoeffizienten deutlich. Durch die hohen Einwaagen, die beim Nassaufschluss verwendet werden können, wird eine geringe relative Standardabweichung innerhalb der Labors erzielt. Bei Stroh mit seinem vielfach höheren Stickstoffgehalt sind die für Holz gezeigten Tendenzen nicht derart deutlich. Die Ergebnisse der Kjeldahlanalyse liegen weiterhin nahe beieinander, jedoch erstrecken sie sich tendenziell eher unterhalb des robusten Mittelwerts, bei sehr niedrigen Vergleichsvariationskoeffizienten.

Je nach Typ des Elementaranalysators arbeiten diese bei geringen Stickstoffkonzentrationen (0,1%) an ihren Bestimmungsgrenzen, wodurch die große Schwankungsbreite der Ergebnisse erklärt werden kann. Der Elementaranalysator ist bei niedrigen Stickstoffgehalten daher keine geeignete Methode.

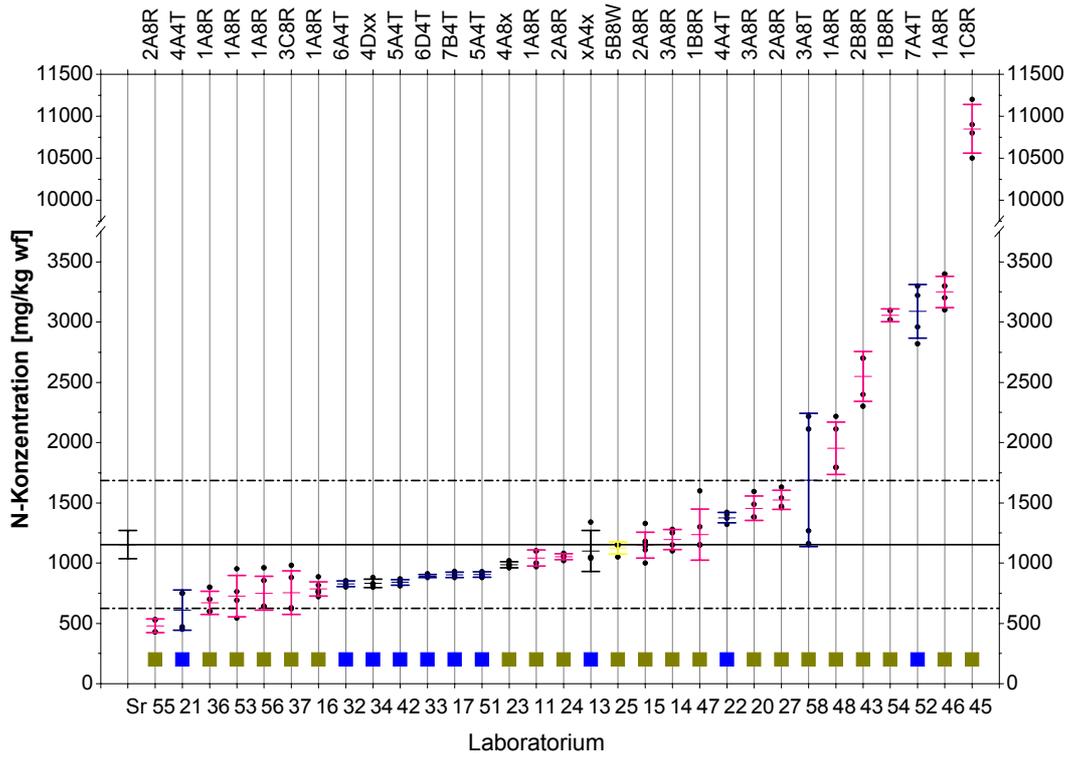


Abbildung 4-9: N-Konzentration in Holz

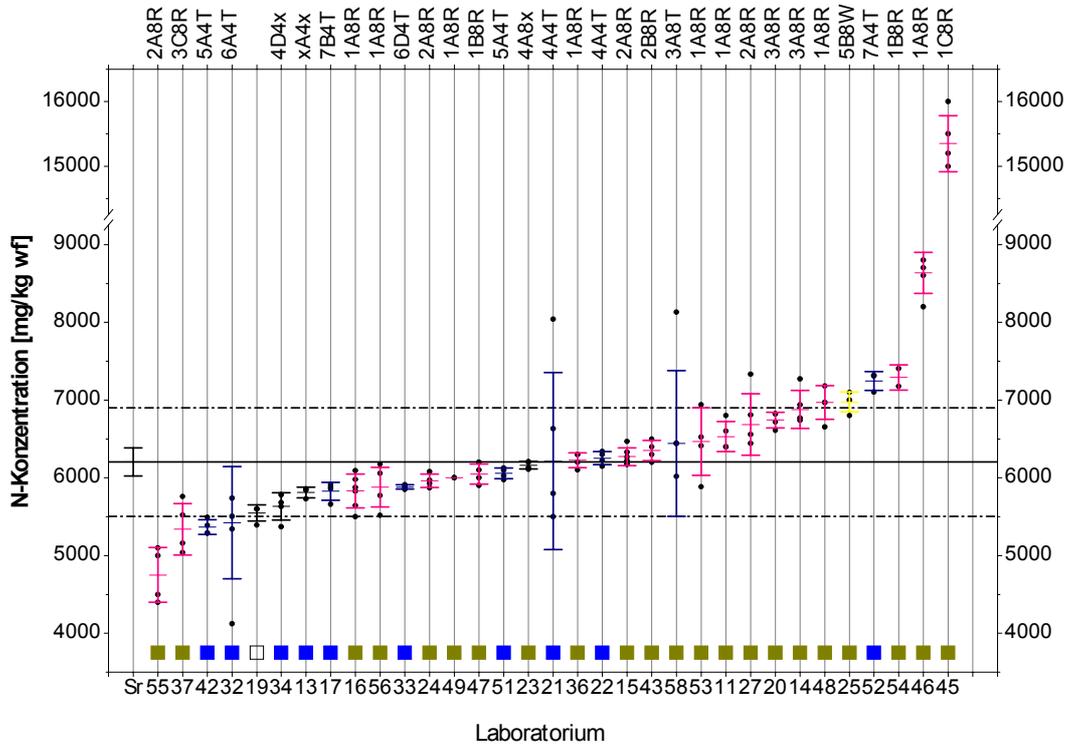


Abbildung 4-10: N-Konzentration in Stroh

Die erzielten Variationskoeffizienten (11-46%) liegen, vor allem für Holz, im Vergleich zu den Kohleringversuchen (siehe Tabelle 4-2; 3-8%) weit oberhalb von deren Werten. Es ist daher sinnvoll, bei der Stickstoffbestimmung geeignete Verfahren in Abhängigkeit der Elementkonzentration zu bestimmen. Der Elementaranalysator kann als Multielementverfahren neben Stickstoff häufig noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestimmen. Daher wird er von den Laboratorien auch sehr häufig eingesetzt. Bei der Bestimmung sehr niedriger Stickstoffkonzentrationen (< 0,1%) ist das Verfahren jedoch nicht mehr präzise genug. Die Kjeldahl-Methode erweist sich für die untersuchten Konzentrationsbereiche als bestens geeignet und ist dem Elementaranalysator vorzuziehen. Sind hohe Stickstoffgehalte im Analyten zu erwarten, können jedoch auch mit dem Elementaranalysator akzeptable Werte erzielt werden.

4.4.6 Schwefel (S)

Die Schwefelkonzentration in Stroh ist deutlicher höher als in Holz. Dies spiegelt sich auch in den Schwierigkeiten zweier Laboratorien bei der Bestimmung für Holz wieder. Eine Akkumulation der erzielten Werte um den robusten Mittelwert ist jedoch eher bei der Bestimmung für Holz zu finden.

Einfluss der Analysemethoden

Als Aufschlussmethoden wurden vor allem der Verbrennungs- und der Druckaufschluss mit (hellgrünes Kästchen) oder ohne (rotes Kästchen) Zugabe von HF angewendet (siehe Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12). Aus der Bestimmung nach DIN 51724 mit Eschka-Aufschluss (blaues Kästchen) liegen Ergebnisse von 2 Laboren (12, 34) vor (siehe Tabelle A3-6 Anhang), des weiteren haben 3 Laboratorien (36, 42, 49; oliv grüne Kästchen) ebenfalls nach DIN 51724 die Probe im Sauerstoffstrom verbrannt und die Schwefelkonzentration durch Titration (blaue Markierung der Laborstandardabweichung) mit NaOH bzw. mit Hilfe eines Ionenchromatograph (IC, rosa Markierung) bestimmt.

Der Aufschluss mittels Eschka-Mischung bringt für Holz nicht die von OBERNBERGER & al. (1998) berichteten Minderbefunde. Die Ergebnisse liegen nahe beieinander und sind oberhalb des robusten Mittelwerts zu finden. Bei Stroh werden Werte unterhalb des robusten Mittelwertes gefunden. Dieses Ergebnis wurde jedoch nur von einem Labor (34) berichtet, wodurch es nicht repräsentativ ist. Bei der Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom mit anschließender Bestimmung mittels IC befinden sich die Werte für Holz weit oberhalb des robusten Mittelwerts und zeigen eine hohe Standardabweichung. Bei Stroh liegen die Werte unterhalb des robusten Mittelwertes. Wird die Konzentration mittels Titration bestimmt, liegt der Wert nahe des Mittelwerts, jedoch mit einer hohen Standardabweichung.

Die Werte aus der Bestimmung mittels Elementaranalysator (pinkfarbene Markierung der Laborstandardabweichung) befinden sich am unteren und am oberen Rand aller ermittelten Werte. Durch die geringen Einwaagen sind häufig hohe Standardabweichungen gegeben.

Bei der Bestimmung mittels ICP-OES (blaue Markierung der Laborstandardabweichung) muss zwischen Druckaufschlüssen mit und ohne HF unterschieden werden, da Flusssäure zusätzlich noch Silikate in Lösung bringt und somit zu einen Komplettaufschluss führen kann. Die

Ergebnisse liegen nahe dem robusten Mittelwert, zeigen jedoch keinen signifikanten Unterschied zwischen der Verwendung von Aufschlüssen mit HF oder ohne HF.

Die verwendeten Druckaufschlüsse lassen sich in die Kategorien Verbrennung in der Bombe, Säureaufschluss in der Bombe und Mikrowellendruckaufschluss (beide mit oder ohne HF) einteilen. Hierbei zeigt sich, dass der Säureaufschluss in der Bombe und der Mikrowellendruckaufschluss Werte nahe dem robusten Mittelwerte liefern, wohingegen die durch Verbrennung in der Bombe ermittelten Werte eher oberhalb des Gesamtmittelwerts liegen. Die meist hohen Einwaagen (> 250 mg) der Druckaufschlüsse führen häufig zu einer geringen Standardabweichung der Werte. Bei Stroh zeigt sich, dass der Säureaufschluss in der Bombe bzw. in der Mikrowelle Daten im Bereich des robusten Mittelwerts liefert. Die Werte des Verbrennungsaufschlusses in der Bombe liegen weiter um den Mittelwert verstreut.

Einige Laboratorien haben den Schwefelgehalt auf zwei verschiedene Arten bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Einwaage keine Auswirkung auf das Messergebnis hat (15,16). Weiterhin wurde häufig der Elementaranalysator mit einem Druckaufschlussverfahren mit nachfolgender IC oder ICP-OES Bestimmung verglichen (45,63; 46,65). Es zeigte sich, dass die Ergebnisse des Elementaranalysators (45;46) meist stark um den robusten Gesamtmittelwert streuen; der Druckaufschluss (63;65) liefert meist Ergebnisse nahe dem Mittelwert mit einer geringen Standardabweichung. Ein Labor analysierte Schwefel auf fünf verschiedene Weisen (47, 59-62). Die Aufmahlung (47, 61) wirkt sich nicht auf das Ergebnis aus. Zwischen einem Druckaufschluss (59) in der Bombe und einem Mikrowellendruckaufschluss (60) können keine Unterschiede festgestellt werden. Die Analyse mittels ICP-OES liefert auch hier sehr gute Ergebnisse. Im Gegensatz zu vielen anderen Laboratorien werden mit dem Elementaranalysator (62) auch Werte nahe dem robusten Mittelwert ermittelt.

Die Vergleichskoeffizienten liegen mit 35% für Holz und 27% für Stroh oberhalb des für diesen Ringversuch festgelegten Grenzwerts von 20%. Um die Präzision der verschiedenen Aufschlussverfahren zu untersuchen, wurde zusätzlich eine methodenabhängige statistische Auswertung durchgeführt. Die Aufschlüsse wurden der Gruppierung nach Tabelle 3-2 entsprechend in Elementaranalysator und Druckaufschluss mit und ohne HF unterteilt. Die für den Elementaranalysator ermittelten Vergleichskoeffizienten liegen mit 57% für Holz und 33% für Stroh mit Abstand am höchsten (siehe Tabelle A4-33 Anhang). Der Vergleich der Druckaufschlussverfahren zeigt, dass die Zugabe von HF zum Aufschluss zu den niedrigsten Variationskoeffizienten für Holz und Stroh führt (jeweils 8%). Die Werte der Druckaufschlussverfahren ohne Zusatz von HF (> 20%) weisen auf eine geringe Präzision dieser Methode hin. Erfolgt jedoch eine weitere Differenzierung des Verfahrens ohne HF in Verbrennungsaufschlüsse in einer kalorimetrischen Bombe und Nassaufschlüsse in der Mikrowelle oder Bombe, so zeigen die jeweiligen Vergleichskoeffizienten, dass die unpräzisen Analyseergebnisse mit dem Verbrennungsaufschluss erzielt werden. Die Nassaufschlüsse zeigen mit einer Vergleichbarkeit von 8% für Holz und 4% für Stroh sehr gute Ergebnisse.

Diskussion

Die Bestimmung von Schwefel in Analyseproben mittels ICP-OES liefert fast ausschließlich Ergebnisse nahe des robusten Mittelwerts. Dabei spielt der Einsatz von HF beim Aufschluss keine Rolle, da Schwefel auch bei nicht vollständigem Aufschluss komplett in der Flamme des ICP atomisiert wird. Die Verwendung von HNO_3 beim Aufschluss mit Bombe oder Mikrowelle scheint somit völlig ausreichend. Die ermittelten Vergleichvariationskoeffizienten liefern die geringsten Werte (4-8%) und belegen damit zusätzlich eine hohe Präzision dieses Verfahrens.

Die Verwendung eines automatisierten Verfahrens (Elementaranalysator) führt zu stark streuenden Ergebnissen mit Extremwerten. Viele Modelle sind bei einem Gehalt an Schwefel von ca. 200 mg/kg wf nahe an der Bestimmungsgrenze und liefern somit keine verlässliche Werte. Vergleichvariationskoeffizienten von 30 bis 60% belegen die geringe Präzision des Verfahrens.

Säureaufschlüsse, die mit HF arbeiten, zeigen keine Unterschiede zu denen ohne HF, woraus zu schließen ist, dass Schwefel in den Analyseproben nicht in Silikaten eingebunden ist. Wird HF im Aufschluss verwendet, muss es, um die Lösung analysieren zu können, mit Borsäure komplexiert oder abgeraucht werden. Mit der Zugabe von Borsäure wird der Blindwert der eigentlichen Messung erhöht und durch das Abrauchen werden leichtflüchtige Stoffe aus der Lösung ausgetrieben. Diese Effekte entfallen bei der Einsparung von HF im Aufschluss. Die bestimmten Vergleichvariationskoeffizienten (8%) zeigen jedoch eine hohe Präzision der Ergebnisse auch beim Einsatz von HF im Aufschluss.

Einige Laboratorien haben die Probe in einer Bombe verbrannt und die Gase in Wasser aufgefangen. Diese Verfahrensweise bedarf sowohl eines geringen apparativen als auch chemischen Aufwands. Die so gewonnene Lösung kann direkt durch verschiedenste Bestimmungsmethoden analysiert werden. Da der IC aufgrund seiner niedrigen Bestimmungsgrenzen für die Schwefelbestimmung in Holz geeignet sein müsste, empfiehlt sich dieser Aufschluss evtl. noch unter Zugabe von H_2O_2 zur vollständigen Oxidation zu SO_4 . Die erzielten Vergleichvariationskoeffizienten weisen mit über 20% für beide Brennstoffe eine geringe Präzision auf.

Die erzielten Variationskoeffizienten sind aufgrund der weit geringeren Konzentrationen gegenüber Kohle (siehe Tabelle 4-2) deutlich größer als bei Kohleringversuchen. Niedrige Gehalte erfordern dementsprechend von der Kohlenorm abweichende Verfahren. Als geeignetes Verfahren mit ausreichender Präzision hat sich für die Bestimmung von Schwefel in Biomassen ein Nassaufschluss in der Mikrowelle oder in der Bombe mit anschließender Messung mittels ICP-OES herausgestellt. Eine Verwendung von HF ist bei der Analyse nicht notwendig und kann somit entfallen.

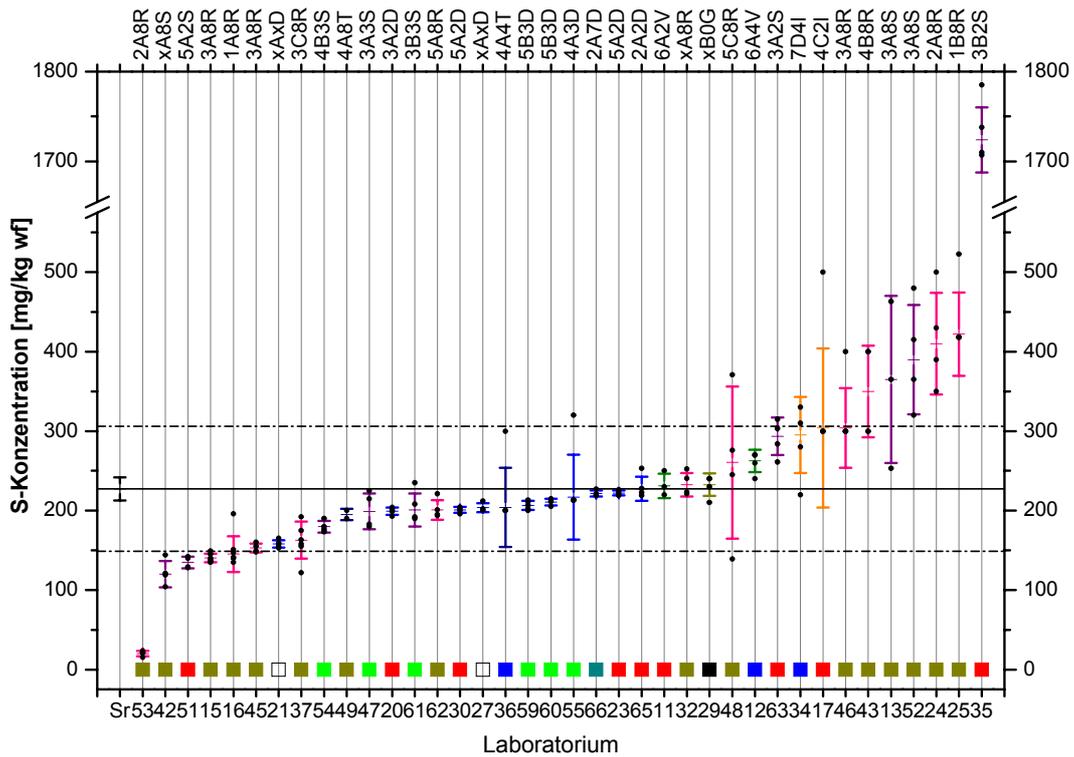


Abbildung 4-11: S-Konzentration in Holz

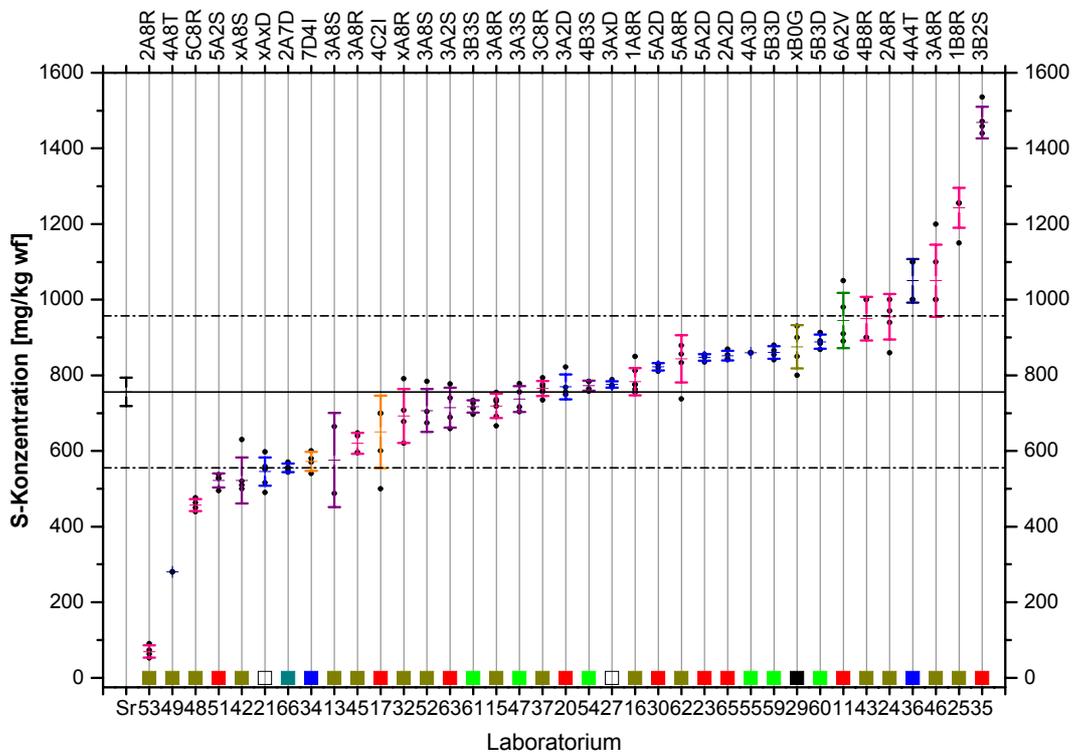


Abbildung 4-12: S-Konzentration in Stroh

4.4.7 Chlor (Cl)

Die um den Faktor 18 geringere Chlorkonzentration in Holz gegenüber Stroh spiegelt sich bei 35% der Laboratorien in Schwierigkeiten mit der Bestimmungsgrenze wieder. Die Werte der Stroh- und Holzbestimmung akkumulieren um den robusten Mittelwert, so dass hier von dem wahren Wert ausgegangen werden kann.

Einfluss der Analysemethoden

Die meisten Probenaufschlüsse wurde durch Elution mit Wasser (orange Kästchen), Verbrennung im Sauerstoffstrom (olivgrüne Kästchen) oder Verbrennung in der Bombe (Druckaufschluss, rote Kästchen) durchgeführt (siehe Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14). Die am häufigsten verwendeten Methoden sind Verbrennungs- und Druckaufschluss, wobei für beide Aufschlussarten die Ergebnisse über den gesamten Ergebnisbereich streuen. Auffällig ist die Ansammlung von Extremwerten beim Bombenaufschluss. Bei der Elution mit Wasser liegen die Werte bei Holz deutlich unterhalb des robusten Mittelwerts. Die Ergebnisse für Stroh akkumulieren stark um den robusten Mittelwert. Bei den Bestimmungsmethoden wurden meist der Ionenchromatograph (rosa Markierung der Laborstandardabweichung) und der Titrator (blaue Markierung) verwendet. Für beide Methoden streuen die Ergebnisse für Holz über den gesamten Bereich, wobei die mit IC gemessenen Proben die Extremwerte sowohl im oberen als auch unteren Bereich aufweisen. Bei einem Vergleich der Messmethoden für Stroh ergibt sich, dass die Ergebnisse der Titratormessung eher unterhalb des robusten Mittelwerts liegen, wohingegen Werte der IC-Messung über den gesamten Ergebnisbereich streuen.

Die von zwei Laboratorien durchgeführte Bestimmung des Chlors aus der Originalsubstanz (schwarzes Kästchen) mittels RFA liefert für Holz Ergebnisse nahe des robusten Mittelwertes, für Stroh hingegen liegen die Werte oberhalb.

Bei der Auswertung von Laboratorien, die den Chlorgehalt durch verschiedene Methoden bestimmt haben zeigt sich, dass die zusätzliche Aufmahlung der Probe bei der Elution mit Wasser keinen Einfluss auf das Ergebnis hat (47,61). Für Stroh liegen bei einem Labor (47, 59) sowohl die Ergebnisse aus Bombenaufschluss als auch die der Wasserelution nahe des robusten Mittelwerts. Andere Laboratorien (11,12), die den Bombenaufschluss mit dem Eschka-Aufschluss verglichen haben, berichten Minderbefunde durch die Eschka-Mischung. Der Vergleich von Elution mit HNO₃ und Verbrennung im Sauerstoffstrom (52,57) zeigt, dass die Elution ähnliche Werte wie der Verbrennungsaufschluss liefert.

Mit 65% liegt der Vergleichskoeffizient für Holz weit oberhalb und mit 18% für Stroh knapp unterhalb des festgelegten Grenzwerts. Eine methodenabhängige statistische Auswertung konnte die Ursache für die hohen Variationskoeffizienten aufdecken. Eine Aufteilung der Aufschlussverfahren nach Verbrennung in einer kalorimetrischen Bombe, Verbrennung im Sauerstoffstrom und einer Wasserelution machte die Unterschiede deutlich. Der Aufschluss mittels einfacher Wasserelution liefert Variationskoeffizienten, die mit 23% für Holz und 3% für Stroh die mit Abstand niedrigsten Werte darstellen (siehe Tabelle A4-33 Anhang). Die Variationskoeffizienten des Verbrennungsaufschlusses im Sauerstoffstrom (22-69%) liegen hier deutlich höher. Die mit Abstand höchsten Werte (26-108%) werden jedoch

durch die Verbrennungsverfahren in einer kalorimetrischen Bombe erzielt. Werden diese nochmals nach Verfahren mit und ohne Zugabe von H_2O_2 in die Bombe unterteilt, so ergeben sich für die Aufschlussmethode ohne H_2O_2 Variationskoeffizienten für Stroh von 33% und von 308% für Holz. Die mit Abstand höchsten Werte deuten auf ein Verfahren mit sehr schlechter Präzision hin.

Diskussion

Wie bereits bei NIELSEN & WESTBORG (1992) und (1994) und OBERNBERGER & al. (1998) festgestellt, liegt Chlor in Biomassen im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen hauptsächlich als wasserlösliches Chlorid vor, wobei Einschränkungen für Holz zu machen sind (s.u.). Somit ist bei einer wässrigen Lösung (Eluat) die Gefahr von Minderbefunden durch nicht gelöstes organisch gebundenes Chlor nicht von Relevanz. Eine wässrige Lösung unter Normaldruck hat den Vorteil, dass im Gegensatz zu einem Bombenaufschluss hohe Probeneinwaagen möglich sind. Hohe Probeneinwaagen führen zu einer großen Probenhomogenität und damit zu einer sehr geringen Standardabweichung. Die mit diesem Aufschluss erzielten Vergleichsvariationskoeffizienten weisen mit 3% eine sehr gute Präzision der Ergebnisse auf.

Die Tatsache, dass Chlor in Biomassen zum größten Teil als wasserlösliches Chlorid vorliegt scheint für holzartige Brennstoffe nicht zuzutreffen. Es wird vermutet, dass ein Teil des Chlors von Holz in den Zellen eingelagert ist und somit durch einfache Elution mit Wasser nicht bestimmt werden kann.

Die Bestimmung von Chlor aus der Originalsubstanz mittels RFA bietet für holzartige Biomassen eine gute Alternative. Die auch hier mögliche hohe Probeneinwaage führt zu geringen Standardabweichungen, wobei eine zusätzliche Aufmahlung der Probe von sehr hoher Bedeutung ist. Zu grobe Partikel im benutzten Pressling können Eindring- bzw. Ausdringstrahlung behindern und somit zu Minderbefunden führen.

Beim Verbrennungsaufschluss in der Bombe wurden die Gase entweder in Wasser, in $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung oder in $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen aufgefangen. Weiterhin haben einige Labors auf H_2O_2 in den Absorptionslösungen gänzlich verzichtet. Es zeigt sich, dass sich die Verwendung von Wasserstoffperoxid am deutlichsten auf das Ergebnis auswirkt. Aufschlüsse, bei denen kein H_2O_2 verwendet wurde, erzielen Ergebnisse unterhalb des robusten Mittelwerts. Dies kann auf eine Disproportionierung von Cl^- zu ClO_3^- hinweisen. ClO_3^- wird bei der Bestimmung mit dem Titrator und der ionenselektiven Elektrode nicht nachgewiesen. Bei der Bestimmung mittels Ionenchromatographie muss eine Kalibrierung auf ClO_3^- erfolgen und der „Peak“ nach ca. 30 Minuten abgewartet werden. Es sollte daher bei der Verbrennung in einer Bombe eine Zugabe von H_2O_2 zur Absorptionslösung vorgesehen werden. Wie sich gezeigt hat, erhöht sich die Präzision des Aufschlussverfahrens durch die Zugabe von H_2O_2 , was durch deutlich niedrigere Vergleichsvariationskoeffizienten bei Einsatz von H_2O_2 gekennzeichnet ist.

Die Tendenz der Bestimmung von geringen Chlorkonzentrationen mittels Verbrennungsaufschluss im Sauerstoffstrom kann durch die Bildung störender Chlorverbindungen bei der Verbrennung erklärt werden. Es bilden sich molekulare Chlorverbindungen (Cl_2), Interhalogenverbindungen (ClY_n) und Chlorsauerstoffsäuren (HClO_n), die mit Chlorid-

bestimmungsmethoden wie IC oder Titrator nicht erfasst werden können. Beim Bombenaufschluss verhindert eine von den Herstellern patentierte spezielle Oberfläche der Bombe die Bildung dieser Chlorverbindungen.

Die erzielten Variationskoeffizienten liegen im Bereich der Werte aus Kohleringversuchen (siehe Tabelle 4-2). Mit Werten zwischen 17% und 65% ist die relative Vergleichsstandardabweichung sowohl für Kohle als auch für Biomassen sehr hoch. Die methodenabhängige Auswertung zeigt jedoch, dass die Vergleichsvariationskoeffizienten und damit die Präzision beim Einsatz der Wasserelution für Stroh und dem Verbrennungsaufschluss unter Zugabe von H_2O_2 für beide Analyseproben deutlich verbessert werden konnte.

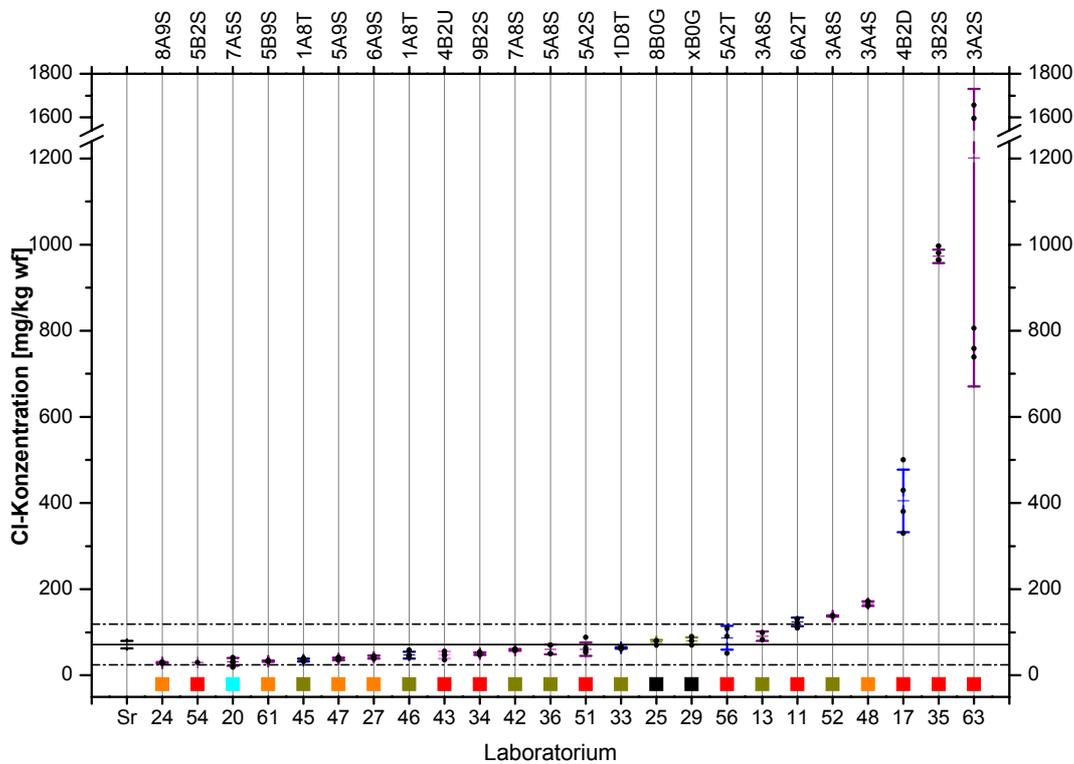


Abbildung 4-13: Cl-Konzentration in Holz

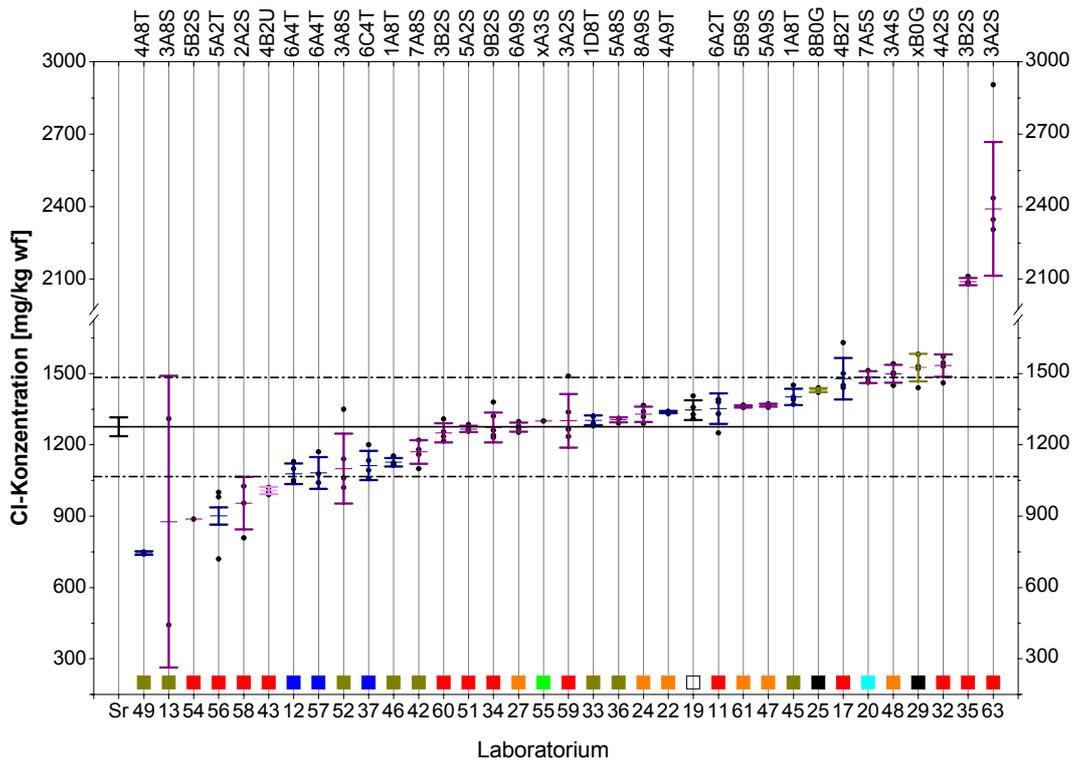


Abbildung 4-14: Cl-Konzentration in Stroh

4.4.8 Brennwert/Heizwert

Die Brennwerte von Holz und Stroh divergieren wenig, wobei die Ergebnisse von Holz eher unterhalb des robusten Mittelwerts akkumulieren.

Im Gegensatz zu dem in Tabelle 3-2 (Kapitel 3.4) dargestellten Methodencode wurde für die Darstellung der Ergebnisse nur ein dreistelliger Code verwendet. Die ersten beiden Ziffern entsprechen dem Ursprungscode. Die dritte Ziffer unterscheidet zwischen adiabatem (1, blaue Kästchen) und isothermen (2, rote Kästchen) Prinzip (siehe Tabelle A3-4 Anhang). Die farbliche Darstellung erfolgt anstatt der Aufschlussmethoden.

Einfluss der Methoden

Der Brennwert wurde entweder nach DIN 51900 oder ISO 1928 bestimmt. Beide Normen schreiben ein Verfahren mit einem Bombenkalorimeter vor. In der DIN-Norm wird zwischen einem Verfahren mit isothermen und adiabatem Wassermantel unterschieden. Bei der Betrachtung der erzielten Ergebnisse (siehe Abbildung 4-15 und Abbildung 4-18) zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Verfahren. Auffällig ist, dass Laboratorien mit hohen Probeneinwaagemengen über weitaus geringere Standardabweichungen berichten als diejenigen mit geringen Einwaagemengen.

Für die Berechnung des Heizwerts aus dem Brennwert (siehe Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17) sind die Analysen des Wasser- und Wasserstoffgehaltes des Brennstoffes notwendig. Durch die Abweichungen der Ergebnisse zwischen den Laboratorien bei der Bestimmung

dieser Elemente können sich die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Brennwert- und Heizwertbestimmung weiter vergrößern oder verringern.

Bei der Auswertung der Ergebnisse von Laboratorien, die den Brennwert durch verschiedene Methoden bestimmt haben, zeigt sich, dass eine zusätzliche Aufmahlung der Probe keinen Einfluss auf das Analyseergebnisse hat.

Die erzielten Variationskoeffizienten von ca. 1% für beide Brennstoffe können nicht in Zusammenhang mit anderen Ringversuchen gesetzt werden, da für den Brennwert nur bei HEEMSKERK (1998) Empfehlungen gegeben werden, aber keine Angaben zu erwartenden Vergleichsvariationskoeffizienten gemacht werden.

Diskussion

Bei der Ermittlung des Brennwertes sowohl nach DIN 51900 als auch nach ISO 1928 wird Wasser der kalorimetrischen Bombe zugegeben, um das sich bei der Verbrennung bildende SO_2 und NO_x in einen definierten Zustand, entsprechend einer wässrigen Lösung, zu überführen. Dabei werden die jeweiligen Lösungsenthalpien freigesetzt, die neben der Entstehung von NO rechnerisch korrigiert werden müssen. Diese Korrektur erfordert jedoch einen zusätzlichen analytischen Aufwand. Die Lösungsenthalpie des Schwefeldioxids kann über den Gesamtschwefelgehalt des Brennstoffs oder den Sulfatgehalt der Adsorptionslösung bestimmt werden. Die Kenntnis des Brennstoffstickstoffgehaltes genügt jedoch nicht, um die Lösungsenthalpie des NO_x zu bestimmen, da nur ein Teil des Stickstoffs zu Stickoxid konvertiert. Es muss der Anteil an Nitrat in der Adsorptionslösung bestimmt werden. Zwei der Laboratorien haben den zusätzlichen analytischen Aufwand nicht unternommen und weder Wasser der Bombe zugegeben noch eine der oben beschriebenen rechnerischen Korrekturen durchgeführt. Die Ergebnisse für den Brennwert liegen für beide Laboratorien oberhalb des robusten Mittelwerts. Da die Abweichungen vom robusten Mittelwert jedoch gering sind (< 2%), sollte untersucht werden, ob für den allgemeinen Gebrauch eine vereinfachte Bestimmung des Heizwertes Anwendung finden kann.

Die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten liegen mit ca. 1% für beide biogenen Brennstoffe im Bereich der Werte aus Kohleringversuchen (siehe Tabelle 4-2; 0,4%). Daher besteht keine Notwendigkeit, die Brennwertbestimmung für Biomassen über die bestehende Norm hinaus zu standardisieren.

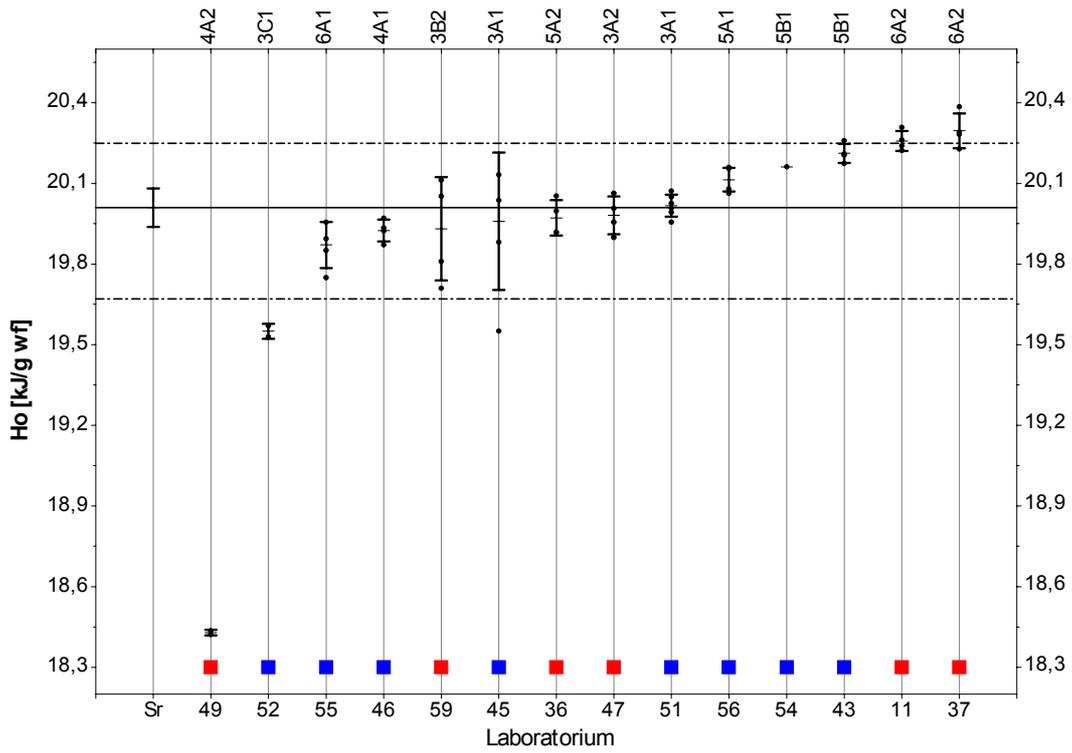


Abbildung 4-15: Brennwert von Holz

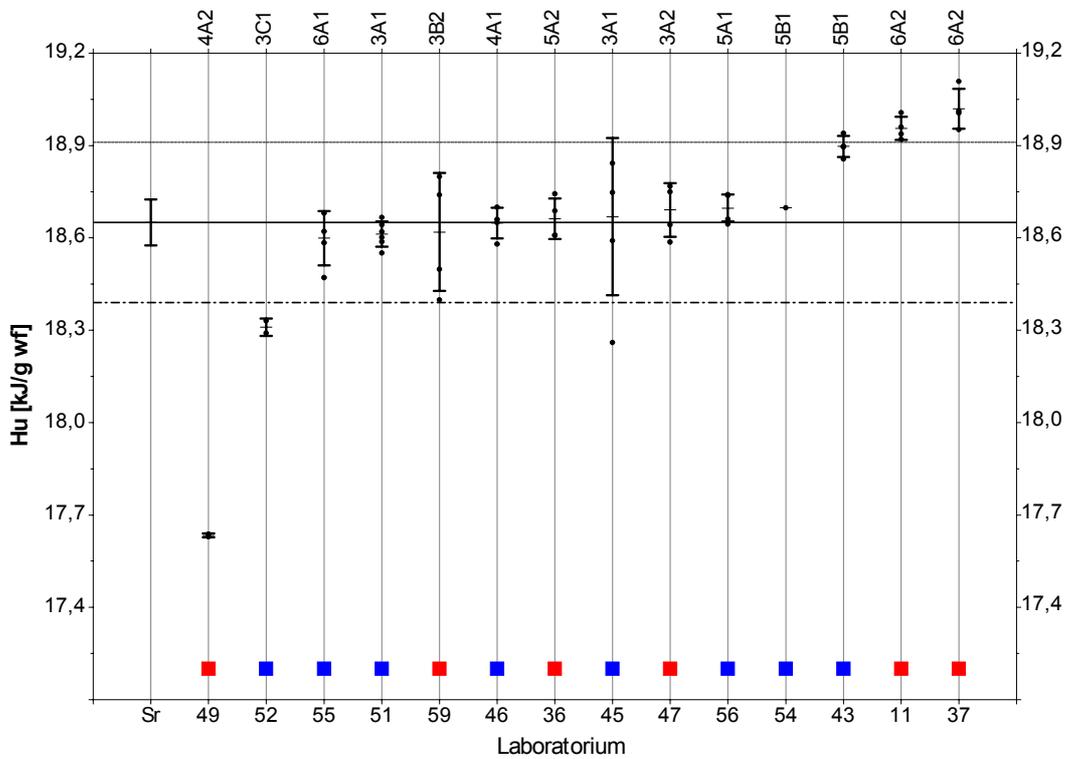


Abbildung 4-16: Heizwert von Holz

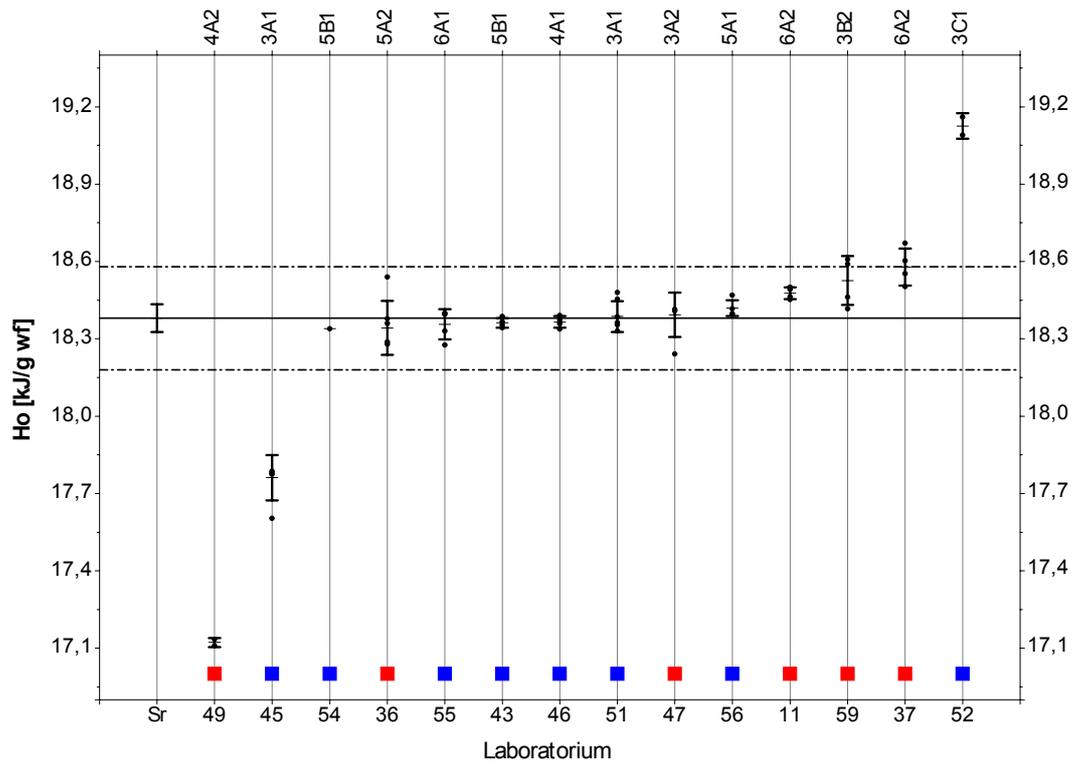


Abbildung 4-17: Brennwert von Stroh

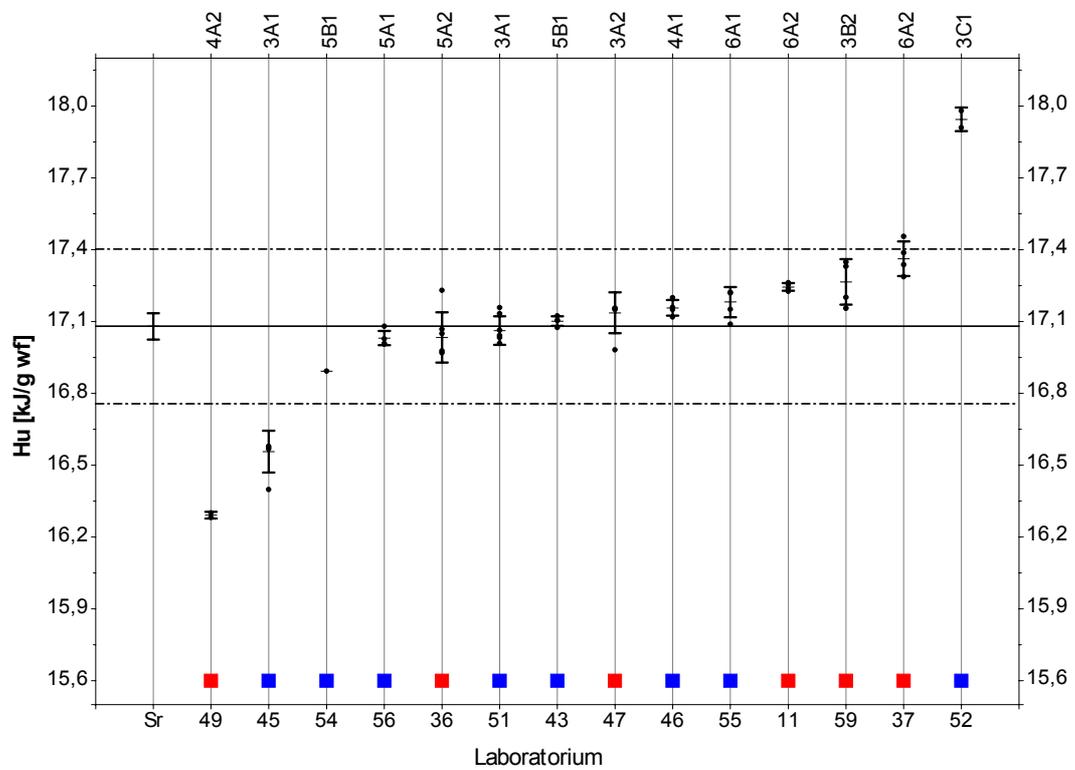


Abbildung 4-18: Heizwert von Stroh

4.4.9 Flüchtige

Die Messwerte der Laboratorien akkumulieren unterhalb des ermittelten robusten Mittelwerts. Der Flüchtigengehalt von Holz liegt leicht oberhalb des Werts von Stroh.

Im Gegensatz zu dem in Tabelle 3-2 dargestellten Methoden-Code wurde hier nur ein zweistelliger Code angewendet. Die Ziffern entsprechen den ersten beiden Ziffern des Ursprungcodes.

Einfluss der Analysemethoden

Zum Einsatz kamen nur Verfahren, die nach DIN 51720 oder ISO 562 genormt sind. Einwaage, Temperatur und Verweilzeit waren bei allen Laboratorien gleich. Eine zusätzliche Aufmahlung der Probe vor der Analyse hat keinen Einfluss auf das Ergebnis gezeigt.

Bei der Auswertung von Laboratorien, die den Flüchtigengehalt durch verschiedene Methoden bestimmt haben, zeigt sich, dass die zusätzliche Aufmahlung der Probe keinen Einfluss auf die Standardabweichung der Ergebnisse hat.

Der Flüchtigengehalt war nicht Gegenstand der bis jetzt durchgeführten Ringversuche zu biogenen Festbrennstoffen, so dass eine Beurteilung der erzielten Variationskoeffizienten im Vergleich zu früheren Ergebnissen nicht erfolgen kann.

Diskussion

Die erzielten Vergleichsvariationskoeffizienten liegen mit ca. 1,5% besser als die Werte aus Kohleringversuchen (siehe Tabelle 4-2; 1,5-4%). Es ergibt sich kein Bedarf die Bestimmung von Flüchtigen für Biomassen über die bestehenden Normen hinaus zu definieren.

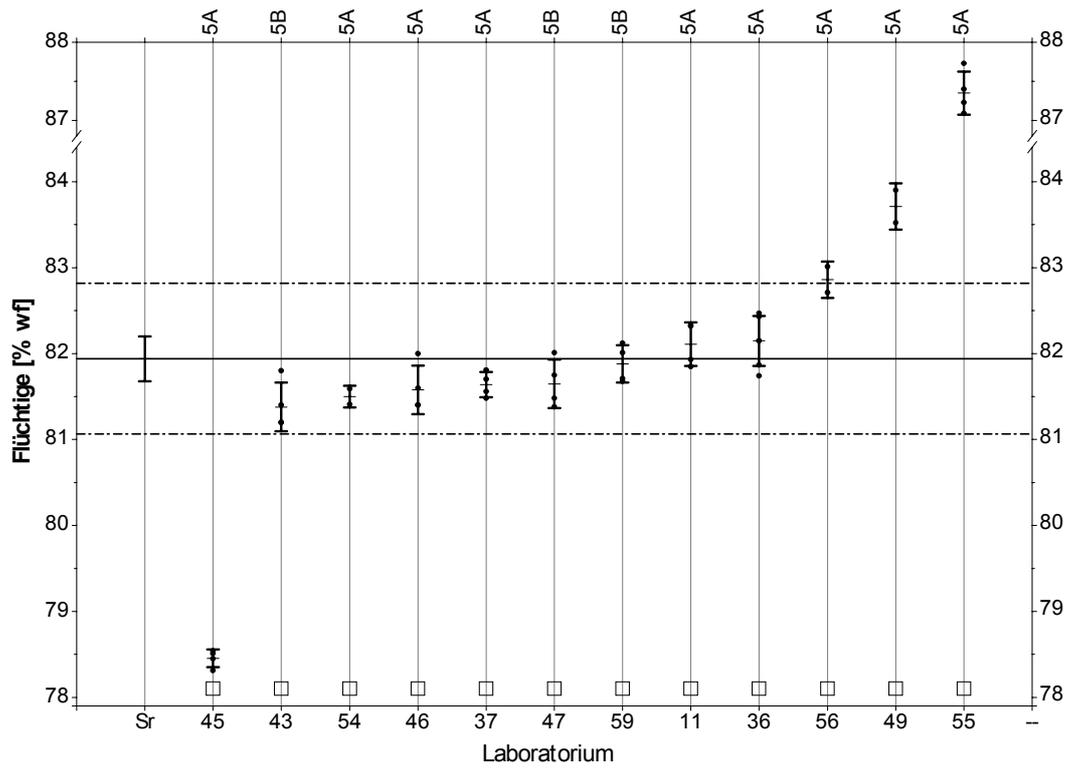


Abbildung 4-19: Flüchtigengehalt von Holz

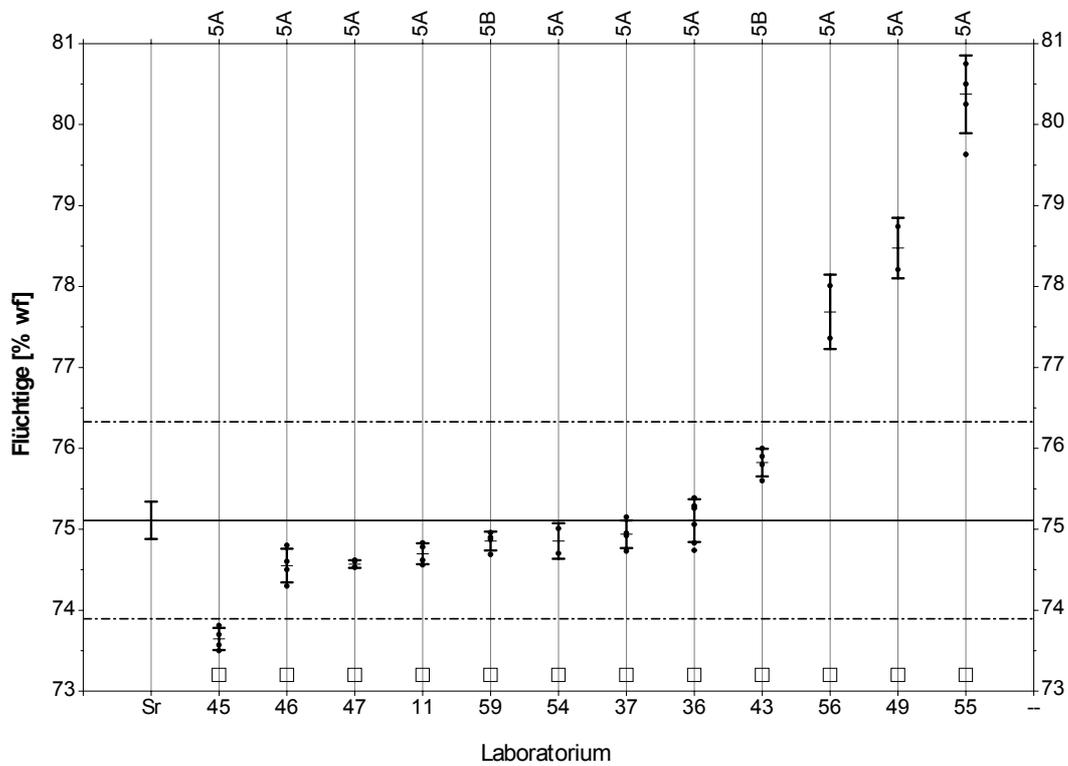


Abbildung 4-20: Flüchtigengehalt von Stroh

4.4.10 Ascheschmelzverhalten

Für die Darstellung der Ergebnisse wurde in diesem Abschnitt ein neuer dreistelliger Code eingesetzt. Der Schlüssel der Codierung befindet sich in Tabelle A3-5 im Anhang.

Einfluss der Analysemethoden

Die Bestimmung erfolgte nach DIN 51730, ISO 540 und ASTM D 1857. Die DIN 51730 wurde 1998 überarbeitet. Einige Laboratorien haben nach der alten Norm und andere nach der neuen Norm gearbeitet. Entscheidend hierbei sind die Einführung der Sphärischtemperatur, die Neudefinition der Fliesstemperatur und die Änderung des Probenkörpers in Anlehnung an die 1995 überarbeitete ISO 540. Die DIN 51730-1998 stimmt somit sachlich mit der ISO 540-1995 bis auf wenige Unterschiede überein. Hervorzuheben sind die nach ISO 540 zu verwendenden Probenkörper (Pyramide, Würfel, Zylinder) im Gegensatz zu Würfel und Kegelstumpf der DIN 51730 und die von der DIN abweichenden Vergleichs- und Wiederholgrenzen. In ASTM D 1857 sind pyramidenförmige Probenkörper vorgeschrieben und die Definition der Fliesstemperatur weicht von der in DIN oder ISO gegebenen ab. Die Definitionen der Erweichungs-, Sphärisch- und Halbkugeltemperatur stimmen zwischen DIN 51730-1998, ISO 540-1995 und ASTM D 1857 sehr gut überein.

Für die Bestimmung des Schmelzverhaltens wird in allen angewandten Normen die Verwendung von Laboraschen vorgeschrieben, die bei 815°C hergestellt wurden. Die Hälfte der Laboratorien hat jedoch bei 550°C veraschte Proben verwendet. Es zeigt sich, dass bei Holz nur bei der Bestimmung der Fließpunkttemperatur ein Einfluss der Veraschungstemperatur zu erkennen ist. Die bei 550°C veraschten Proben weisen etwas höhere Temperaturen als die bei 815°C hergestellten Aschen auf. Für Stroh hingegen ist sowohl die Fließpunkttemperatur als auch bei der Halbkugeltemperatur der bei 550°C veraschten Proben deutlich höher als die entsprechenden Temperaturen der bei 815°C veraschten Proben.

Der Einfluss der verwendeten Atmosphäre bei der Ascheschmelzbestimmung ist für Holz sehr eindeutig. Ein Labor hat die Analyse sowohl bei reduzierenden (36R) als auch bei oxidierenden Bedingungen (36) durchgeführt. Eine reduzierende Atmosphäre führt wie erwartet bei allen zu bestimmenden Temperaturen zu höheren Werten als eine oxidierende Atmosphäre. Für Stroh hingegen ist dieser Einfluss nicht sehr markant.

Laboratorien, die nach DIN 51730-alt gearbeitet haben, berichten für Holz über Ergebnisse die für Halbkugel- und Fliesstemperatur unterhalb der Werte der anderen Laboratorien liegen. Bei der Analyse von Stroh ist dieser Unterschied nicht mehr markant.

Diskussion

In Anlehnung an die Diskussion um die Veraschungstemperatur bei der Aschegehaltsbestimmung steht fest, dass viele der leichtflüchtigen Elemente wie z.B. Kalium, Natrium und Chlor bei Temperaturen oberhalb 550°C ausgasen beginnen. Da Elemente wie Kalium oder Natrium einen Einfluss auf das Schmelzverhalten haben (PREDICTION 2001), unterscheiden sich die ermittelten charakteristischen Temperaturen bei der Verwendung von Aschen, die bei 815°C hergestellt wurden, von denen, die bei 550°C verascht wurden. Um eine möglichst gute

Vergleichbarkeit zwischen Laboratorien bei der Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens zu erhalten, ist daher auf eine einheitliche Veraschungstemperatur zu achten. Vergleichende Untersuchungen (HEINZEL & al. 2000) zwischen dem Schmelzverhalten von laborveraschten Biomassen und Schlacken derselben Brennstoffe aus einer Versuchsanlage haben ergeben, dass vor allem die Fließpunkttemperatur bei laborveraschten Proben zu hoch angegeben wird. Im Hinblick auf diese Ergebnisse sollte für die Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens von Biomasse eine einheitliche Veraschungstemperatur von 815°C anstatt 550°C gewählt werden.

Neben der Veraschungstemperatur hat auch die im Schmelzofen verwendete Atmosphäre einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Daher sollten die Ergebnisse stets unter Angabe der Prüfbedingungen erfolgen bzw. eine Prüfatmosfera vorgeschrieben werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von HEINZEL & al. 2000 ist die Auswahl einer oxidierenden Atmosphäre besser geeignet, da hiermit tendenziell die niedrigeren Fließpunkttemperaturen erzielt werden.

Die niedrigen Temperaturen bei der Fließpunktbestimmung mittels DIN 51730-alt sind durch die gegenüber den anderen Normen abweichenden Definitionen der Temperatur begründet. Der Einfluss der Probenkörperform konnte in diesem Ringversuch nicht ermittelt werden, da dieser allein aus der Angabe der verwendeten DIN nicht hervorgeht. Bei einer Normierung sollte ein möglicher Einfluss jedoch berücksichtigt werden.

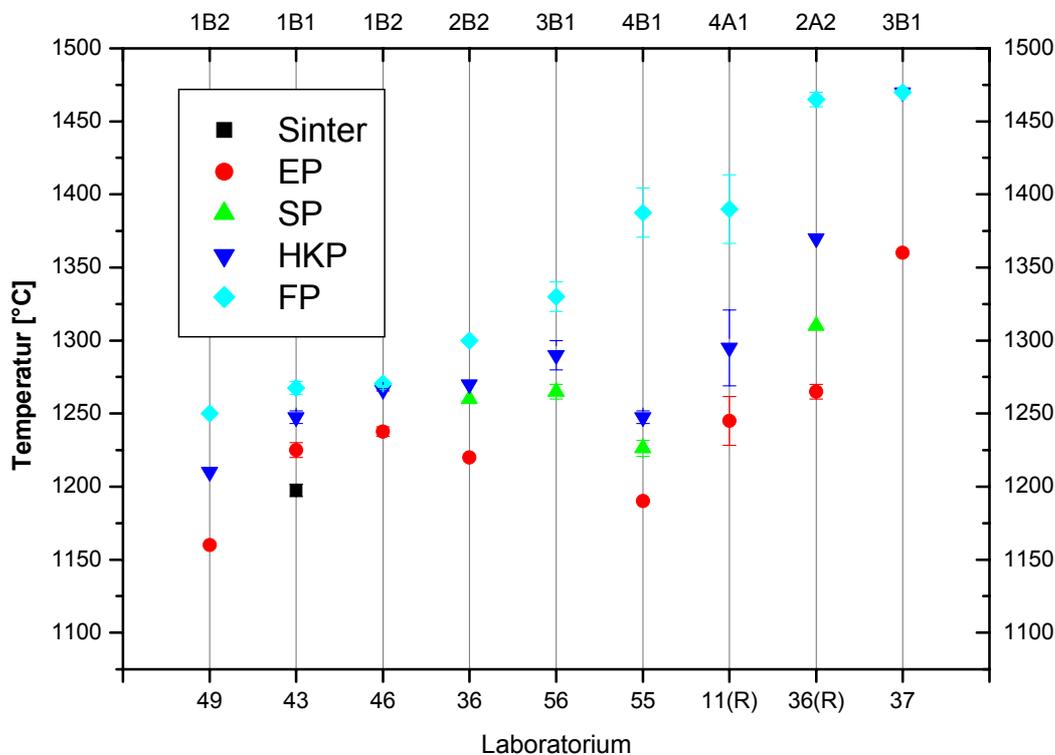


Abbildung 4-21: Ascheschmelzverhalten von Holz

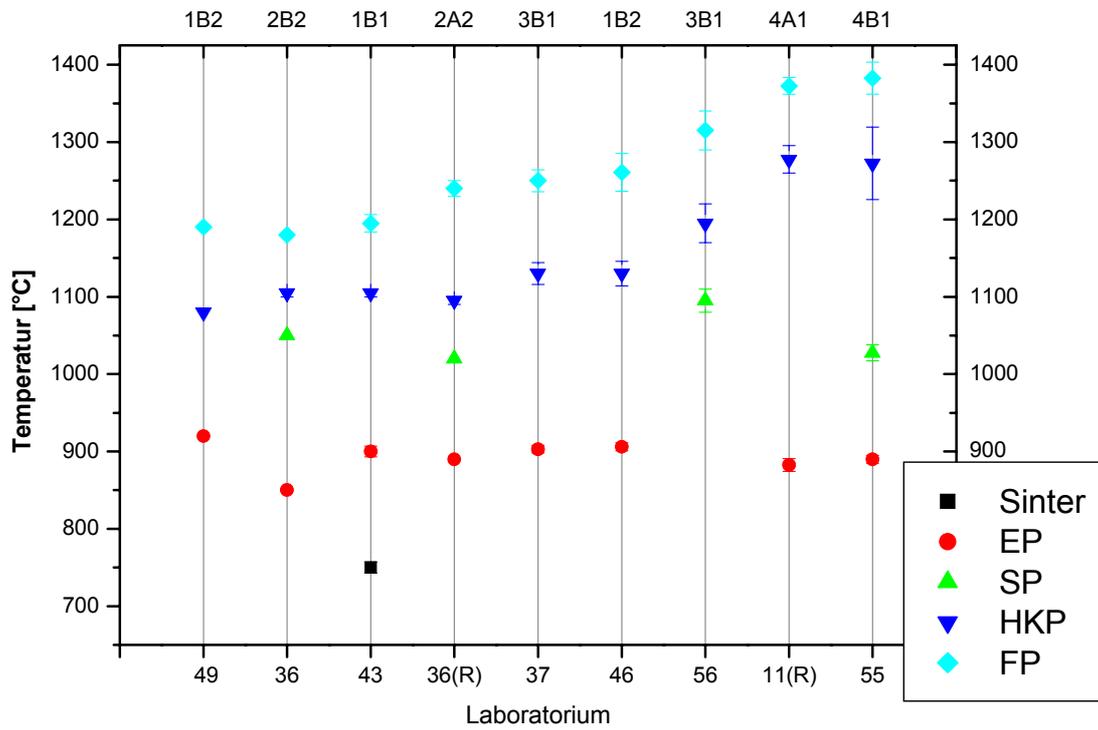


Abbildung 4-22: Ascheschmelzverhalten von Stroh

5 Versuchsprogramm der chemischen Fraktionierung und eingesetzte biogene Festbrennstoffe

5.1 Zielsetzung

In Kapitel vier wurden mit Hilfe des durchgeführten Ringversuchs Werkzeuge zur elementaren Charakterisierung von biogenen Festbrennstoffen auf ihre Präzision hin untersucht und geeignete Verfahren zur Bestimmung der anorganischen Zusammensetzung der Biomassen herausgearbeitet bzw. der weitere Forschungsbedarf dargelegt. Neben der elementaren Charakterisierung der Brennstoffe ist die Bindungsform dieser anorganischen Elemente (Aschebildner) ein weiterer wichtiger Bestandteil der Brennstoffcharakterisierung. Die Kenntnis der chemischen Bindungsformen der Aschebildner ermöglicht es, Aussagen über deren Freisetzung bei der Verbrennung zu formulieren.

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, wird zur Bestimmung der Bindungsformen der Aschebildner in biogenen Festbrennstoffen ein Verfahren der chemischen Fraktionierung verwendet. Der Ablauf des in der Literatur vorgeschlagenen Verfahrens, der durch Zeitangaben, Anzahl von Eluatschritten und Eluattemperaturen vorgegeben ist, wurde nicht entwickelt, sondern entweder vom Kohleverfahren von BENSON (1985) übernommen oder ohne Untersuchungen festgeschrieben. Da die in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Einflussfaktoren im derzeit verwendeten Verfahren keine Berücksichtigung finden, ist eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen verschiedenen Laboratorien nicht gegeben. Des Weiteren ist der Zeitbedarf mit sechs mal 24 Stunden sehr hoch. Dadurch ist ein Einsatz im Bereich der Standardanalyse von Biomassen als viel zu aufwändig und kostenintensiv einzustufen.

In diesem Kapitel wird daher das Versuchsprogramm für die Untersuchungen zum Ablauf des Verfahrens und möglicher Einflussgrößen auf das Ergebnis vorgestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche sollen dazu beitragen, ein zeiteffizientes, vergleichbares und damit standardisiertes Verfahren zu entwickeln.

5.2 Versuchsprogramm

Ausgangspunkt der experimentellen Versuche zur chemischen Fraktionierung biogener Festbrennstoffe ist ein von BAXTER (1996) vorgestelltes Verfahren.

Abbildung 5-1 zeigt vereinfacht eine Darstellung des Fließbilds dieses Verfahrens und der durchgeführten Versuche ohne Parametervariationen.

Basis eines jeden Versuchs ist eine Einwaage von 15 g Biomasse in einen 250 ml fassenden Erlenmeyerkolben. Im ersten Schritt wird 200 ml destilliertes Wasser dem Kolben zugegeben. Dies entspricht etwa einem Verhältnis von Lösungsmittel- zu Feststoffmenge (L/F) von 13:1. Die Zugabe des Wassers zur Biomasse erfolgt in mehreren kleinen Schritten, da der Brenn-

stoff im allgemeinen sehr hydrophob ist und eine vollständige Mischung der Phasen nur durch starkes Durchmengen und Über-Kopf-Schütteln möglich ist. Anschließend wird das Gemisch 24 Stunden mittels eines Magnetrührers durchmischt. Mit Hilfe einer Zentrifuge kann ein Großteil der Flüssigkeit des Gemischs von der festen Phase getrennt und abdekantiert werden. Der verbleibende sehr nasse Brennstoffkuchen wird durch Filtration über Filterpapier (Schwarzband) von weiteren Teilen der Flüssigkeit getrennt. Dieser Flüssigkeitsanteil wird zusammen mit dem abdekantierten Anteil auf ein definiertes Volumen von 250 ml aufgefüllt und mittels Flammen-AAS auf die Hauptascheelemente (K, Na, Ca, Mg, Ti, Al, Fe, Mn, P, Si) hin untersucht. Der verbleibende Feststoffanteil wird wiederum in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, wobei vorher ein geringer Teil (ca. 1 g) für die Wassergehaltsbestimmung des Feststoffes entnommen wird. Anstelle des destillierten Wassers beim ersten Schritt wird nun 200 ml Ammoniumacetat dem Kolben zugegeben. Da der Brennstoff durch den Wasserschnitt schon feucht ist, mischt er sich mit dem zugegebenen Acetat nun deutlich besser als im ersten Schritt.

Das weitere Vorgehen erfolgt wie im Wasserschnitt, mit der Ausnahme, dass der Ammoniumacetatschnitt zwei Mal wiederholt wird. Im Anschluss daran erfolgt der Chlorwasserstoffschnitt, der ein Mal wiederholt wird.

Am Ende des Versuchs stehen somit für die Analyse sechs Eluate und eine feste Rückstandsprobe nach der Wiederholung des Chlorwasserstoffschnittes zur Verfügung. Nach den Versuchen werden die Eluate mit 65%igem HNO_3 angesäuert, um ein Ausfällen der in Lösung gegangenen Elemente zu verhindern. Dem Aufschluss der Rückstände mittels HNO_3 und destilliertem Wasser in der Mikrowelle folgt eine Bestimmung der Hauptascheelemente ebenfalls durch Flammen-AAS.

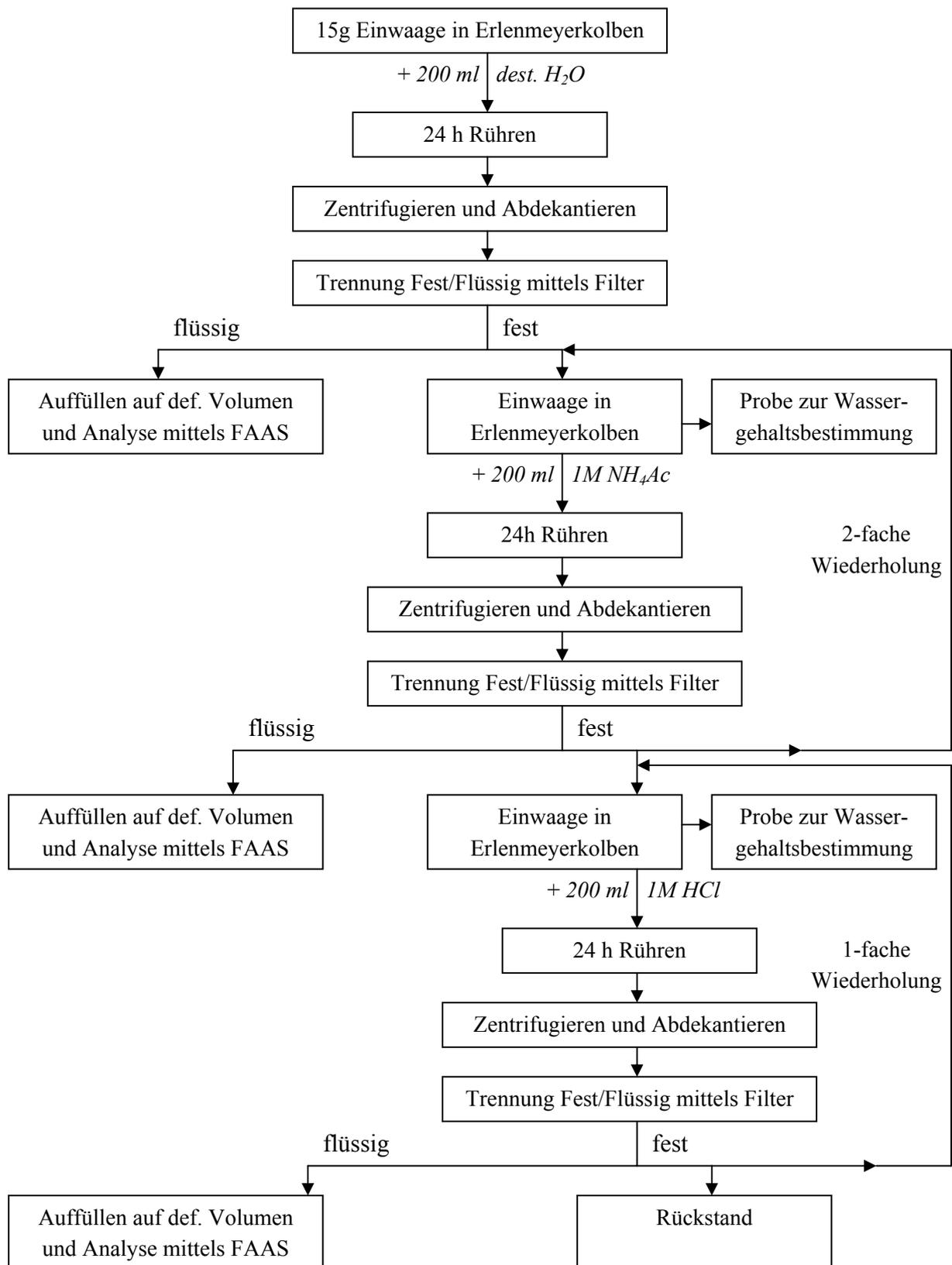


Abbildung 5-1: Verfahrensfließbild der chemischen Fraktionierungsversuche

Die Parametervariationen wurden aufbauend auf den in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Einflussfaktoren auf die Eluierbarkeit von Feststoffen in Lösungen durchgeführt. In Tabelle 5-1 sind die vorgeschriebenen Parameter des Verfahrens von BAXTER (1996), die Parameter des daraus für diese Arbeit abgeleiteten Referenzverfahrens und eine Übersicht über die Variationsparameter dargestellt.

Tabelle 5-1: BAXTER-, Referenzverfahren und Versuchsparameter

Parameter	Temperatur [°C]			pH-Wert	Elutionsdauer	Lösung/Fest	Rührgeschwindigkeit	Korngröße	Verfahrensablauf	Elutionsschritte		
	H ₂ O	NH ₄ Ac	HCl							H ₂ O	NH ₄ Ac	HCl
				[-]	[h]	[ml/g]	[U/min]	[µm]	[-]			
BAXTER ⁺	25	25	70	frei	24	-	-	-	sequentiell	1	3	2
Referenz	25	25	70	frei	24	13	750	75	sequentiell	1	3	2
Temperatur	45	45	45	frei	24	13	750	75	sequentiell	1	3	2
	70	70	25	frei	24	13	750	75	sequentiell	1	3	2
pH-Wert	25	25	70	stat	24	13	750	75	sequentiell	1	3	2
Elutionsdauer	25	25	70	frei	3	13	750	75	sequentiell	1	3	2
	25	25	70	frei	6	13	750	75	sequentiell	1	3	2
	25	25	70	frei	12	13	750	75	sequentiell	1	3	2
L/F	25	25	70	frei	3	26	750	75	sequentiell	1	3	2
	25	25	70	frei	3	52	750	75	sequentiell	1	3	2
Rühr	25	25	70	frei	3	13	250	75	sequentiell	1	3	2
	25	25	70	frei	3	13	500	75	sequentiell	1	3	2
Korn	25	25	70	frei	3	13	750	800	sequentiell	1	3	2
Ablauf	25	25	70	frei	3	13	750	75	parallel	1	3	2
Schritte	25	25	70	frei	3	13	750	75	sequentiell	1	1	1
	25	25	70	frei	3	13	750	75	sequentiell	1	2	1

⁺ Verfahren nach BAXTER 1996 ^{*} Für diese Arbeit zugrundegelegtes Referenzverfahren

Tabelle 5-1 zeigt, welche Parameter variiert wurden:

- Eluattemperatur von 25 bis 70°C
- pH-Wert frei oder statisch
- Elutionsdauer von drei bis 24 Stunden
- Verhältnis von Lösungsmittelmenge zu Feststoffmenge (L/F) von 13 bis 52 ml/g
- Rührgeschwindigkeit von 250 bis 750 U/min
- Korngröße des eluierten Strohs von 75 bis 800 µm
- Verfahrensablauf sequentiell und parallel
- Anzahl der Verfahrensschritte für Acetatschritt von eins bis drei und für HCl-Schritt von eins bis zwei

5.3 Eingesetzte Brennstoffe

Für die Elutionsversuche wurden Biomassen wie Nadelhölzer, Laubhölzer, Rinden und Halmgüter eingesetzt, die im Rahmen einer energetischen Verwertung in Europa weit verbreitet sind. Neben einer Nadelholzmischung aus Fichte, Douglasie und Kiefer wurden für die Versuche eine Rindemischung aus Kiefer und Fichte, reines Pappelholz und Winterweizenstroh verwendet. Die Bestimmung der Hauptascheelemente erfolgte wie bei den vorher beschriebenen Rückständen mittels Mikrowellenaufschluss mit anschließender Flammen-AAS-Messung. In Tabelle 5-2 sind die Charakteristika der eingesetzten Brennstoffe dargestellt.

Tabelle 5-2: Hauptascheelemente und Aschegehalt der eingesetzten Brennstoffe

Elemente	W-Weizenstroh	Rinde	Pappel	Nadelholz
	[mg/kg] wf			
K	12.300	1.300	2.100	700
Na	147	140	80	60
Mg	1.390	610	570	180
Ca	5.850	5.200	4.000	1.000
Fe	336	1.600	310	170
Al	368	940	240	96
Si	14.500	6.700	1.100	320
Ti	88	62	< 30	< 30
Mn	45	420	40	160
P	1.310	240	370	45
S	756	390	230	210
Cl	1.267	-	-	72
	[%] wf			
Asche [%]	6,4	4,5	4,5	1,4

Die aufgeführten Biomassen zeigen im Hinblick auf ihre Charakteristika ein sehr differenziertes Bild. Die höchsten Gehalte an Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Silizium und Phosphor weist das Winterweizenstroh auf. Die hohen Gehalte an Hauptascheelementen gehen mit einem im Vergleich zu den holzartigen Biomassen hohen Aschegehalt einher.

Vergleicht man die holzartigen Brennstoffe untereinander, so fällt auf, dass das Nadelholz einem um den Faktor drei niedrigeren Aschegehalt als die anderen beiden Biomassen aufweist. Die Gehalte an Kalium, Magnesium, Calcium und Silizium im Nadelholz liegen sehr genau um ein Drittel unterhalb den Werten des Pappelholzes, womit sich ein quantitativer Zusammenhang zwischen Asche- und Elementengehalt zumindest für Pappel- und Nadelholz abzeichnet. Die Rinde fällt im Vergleich zum Pappel- und Nadelholz durch hohe Gehalte an Eisen, Aluminium, Silizium und Mangan auf. Die Frage, ob diese Werte durch Verunreinigungen aus dem Boden verursacht sind, also nicht der eigentlichen Biomasse angehören, oder ob sie aus organischen Verbindungen mit dem Pflanzengewebe stammen, wird Bestandteil der Untersuchungen sein.

Die in Tabelle 5-2 dargestellten Gehalte sind Basis der späteren Auswertung der Plausibilitätsprüfung. Die Summe der Eluat- und Rückstandskonzentrationen eines jeden

Versuchs wird mit dem Wert der Ausgangsbiomasse verglichen; damit wird die Plausibilität der Bilanz überprüft. Vor allem Mehrbefunde in den Eluaten können auf eine Kontamination der Proben hinweisen.

6 Ergebnisse und Diskussion der chemischen Fraktionierung

Basierend auf dem in Kapitel fünf vorgestellten Versuchsaufbau und der Durchführung werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der chemischen Fraktionierung vorgestellt und anschließend diskutiert.

Zu Beginn werden die Ergebnisse der eingesetzten Brennstoffe, welche auf der Grundlage des in Kapitel 5 vorgestellten Referenzverfahrens erzielt wurden, in Beziehung zu anderen Ergebnissen aus der Literatur gesetzt. Im Anschluss daran folgt eine detaillierte Beschreibung der Einzelergebnisse der verschiedenen Biomassen und der ermittelten Wiederholbarkeit der jeweiligen Elutionsschritte. Diese Daten werden bei den Parameterversuchen jeweils als Referenzwert betrachtet, um eine Bewertung der Verfahrensvariationen zu ermöglichen.

6.1 Referenzverfahren

Abbildung 6-1 gibt einen Überblick über einige in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse der chemischen Fraktionierung von festen Brennstoffen. Die gesamte Datenreihe wurde mit dem im Kapitel fünf beschriebenen Verfahren von BAXTER (1996) (keine Markierung der Daten in der Abbildung) und ZEVENHOVEN (2001) (Daten durch * markiert) erzielt und durch eigene Ergebnisse (Kennzeichnung durch °) vervollständigt.

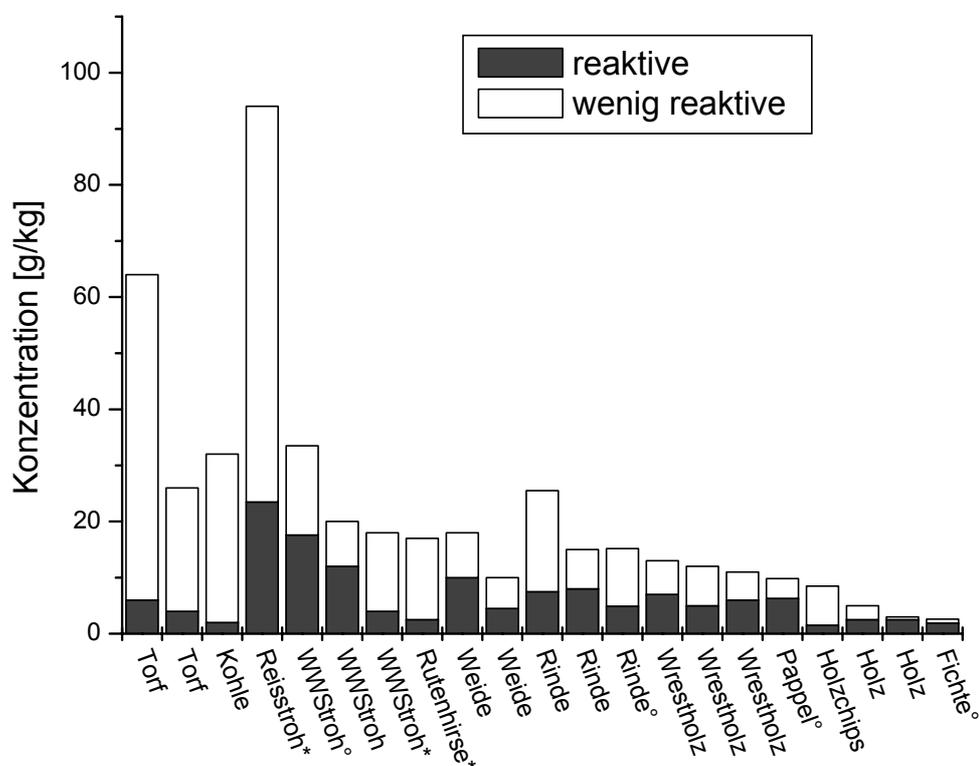


Abbildung 6-1: Literaturdaten der chemischen Fraktionierung (BAXTER 1996; ZEVENHOVEN 2001(*))um eigene Ergebnisse (°) ergänzt

In der Abbildung ist für jeden Brennstoff die Summe des jeweiligen Wasser- und Ammoniumacetateluats, wie von BAXTER 1996 beschrieben¹, als reaktiver Aschebestandteil und die Summe aus Chlorwasserstoffluat und Rückstand als wenig reaktiver Aschebestandteil in Balkenform übereinander aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass fossile Brennstoffe im Vergleich zu den meisten Biomassen sehr hohe Anteile an wenig reaktiven Aschebestandteilen aufweisen. Innerhalb der Gruppe der biogenen Festbrennstoffe zeigt sich diesbezüglich kein eindeutiger Trend. Der Anteil wenig reaktiver Aschebestandteile an der gesamten Aschemenge schwankt von 85% für Rutenhirse bis zu 10% für ein in der Quelle nicht näher beschriebenes Holz. Selbst innerhalb einer Brennstoffgruppe wie z.B. Winterweizenstroh schwanken sowohl die Anteile an wenig reaktiven Bestandteilen von 80-30% als auch die Gesamtsumme der reaktiven und wenig reaktiven Ascheanteile. Waldrestholz hingegen zeigt mit einem nahezu konstanten Verhältnis von 50% ein sehr homogenes Verhalten bezüglich der Verteilung von reaktiven zu weniger reaktiven Aschebestandteilen. Auch die Gesamtsumme der jeweiligen Aschefraktionen ist sehr konstant. Aus den Analyseergebnissen eines einzelnen Brennstoffs einer Gruppe wie z. B. Winterweizenstroh kann daher nicht auf andere Analysen innerhalb der Brennstoffgruppe geschlossen werden, sondern jeder Brennstoff muss einzeln analysiert werden.

Die Hauptaschebildner der in dieser Arbeit untersuchten biogenen Brennstoffe lassen sich in die folgenden Gruppen einteilen:

- Alkali-/ Erdalkalimetalle bestehend aus Na, K, Mg, Ca
- Refraktorische Komponenten bestehend aus Al, Si, Ti
- Metallische (kationische) Elemente bestehend aus Mn, Fe
- Nichtmetallische (anionische) Elemente bestehend aus P.

In Abbildung 6-2 sind die Ergebnisse der vier untersuchten Brennstoffe (siehe Kapitel 5) für diese Gruppen der Hauptaschebildner dargestellt. Um den Einfluss der einzelnen Elutionsreagenzien beschreiben zu können, sind die jeweiligen Elutionsstufen getrennt voneinander aufgeführt.

Hauptaschebestandteile der untersuchten Rinde sind Si, Ca und Fe, und in einem etwas geringeren Maße auch K, Mg und Al. Si und Al werden hauptsächlich im Rückstand der Fraktionierungsversuche gefunden, was mit der stabilisierenden und schützenden Funktion der Elemente innerhalb der Pflanze einhergeht. Ca hingegen findet sich zur einen Hälfte in der H₂O- und NH₄Ac-Fraktion und zur anderen Hälfte in der HCl-Fraktion wieder, wobei die Menge innerhalb des Wassereluates einen unerwartet geringen Anteil einnimmt. Der Funktion von Calcium innerhalb der Pflanze folgend, sollte der wasserlösliche Anteil, der auf Calcium in freier Ionenform hinweist, im Verhältnis zu organisch gebundenen Ca-Pektaten deutlich größer sein. Der hohe Ca-Anteil innerhalb der HCl-Fraktion deutet auf Calciumoxalat Kristalle hin, wie sie von KUTSCHERA (1995), KORBEE (2002) und ZEVENHOVEN (2001) beschrieben wurden. Der größte Anteil von Fe liegt in der HCl-Fraktion vor, der Rest ist nicht

¹ Die Summe der Konzentrationen aus H₂O- und NH₄Ac-Eluat wird bei der Verbrennung der jeweiligen Biomassen als reaktiver Aschebestandteil bezeichnet.

eludierbar und bleibt als Rückstand zurück. Dies deutet auf eine eventuelle Verunreinigung des Brennstoffes mit Lehm oder Tonerde hin, da Fe innerhalb der Pflanze zu großen Teilen an organische Verbindungen gebunden ist und daher in der NH₄Ac-Fraktion gelöst werden müsste. K und Mg liegen hauptsächlich in löslicher Form im H₂O- und NH₄Ac-Eluat vor. Die lösliche Form beruht auf der Funktion der Elemente für die Pflanze, wobei, ähnlich wie bei Fe, für Mg ein deutlich größerer Teil in der H₂O-Fraktion liegen sollte.

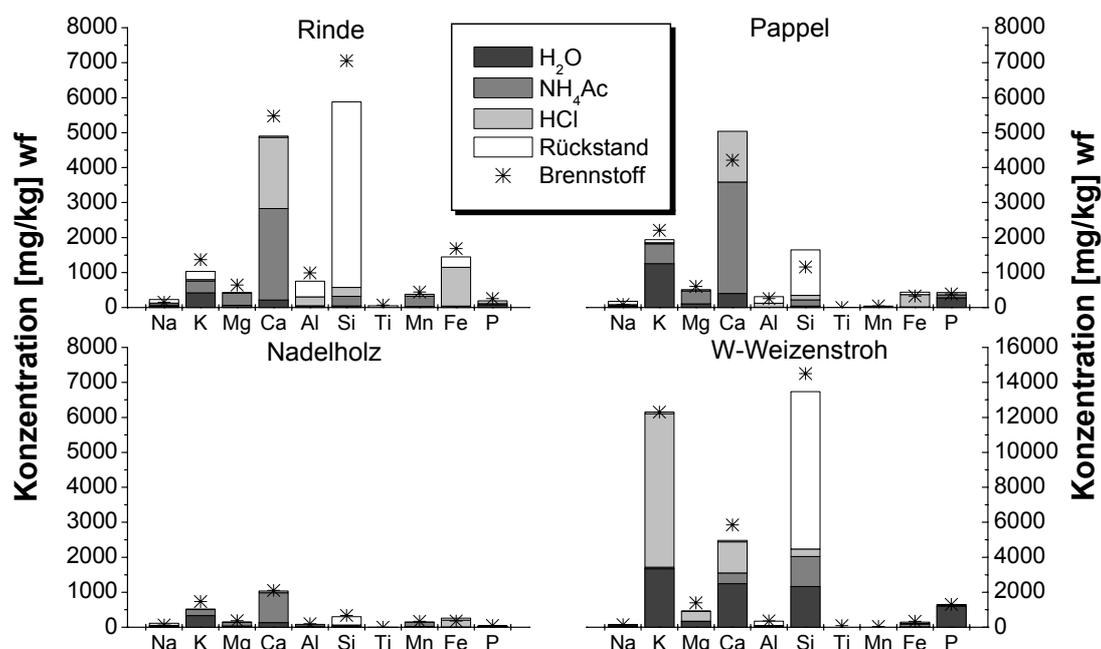


Abbildung 6-2: Fraktionierungsergebnisse der vier untersuchten biogenen Festbrennstoffe

Ein Vergleich der holzartigen Brennstoffe zeigt, dass Ca immer ein Hauptascheelement mit einem sehr großen Anteil an der Gesamtaschemenge darstellt. Im Gegensatz zur Rinde sinkt der Anteil im HCl-Eluat von der Pappel hin zum Nadelholz. Dies deutet auf einen reduzierten Anteil an Calciumoxalat innerhalb der Pflanzen hin. Si und Al liegen bei Pappel- und Nadelholz wie bei Rinde vor allem in unlöslicher Form vor. Die Menge der Elemente nimmt in den Eluaten im Vergleich zur Rinde deutlich ab. Daraus lässt sich schließen, dass die betrachteten Brennstoffe geringer mit pflanzenfremden Stoffen verschmutzt sind als Rinde. Neben Ca ist K in den verbleibenden holzartigen Biomassen eines der dominierenden Ascheelemente. Wie bei der Rinde liegt auch hier der Hauptanteil als wasser- und acetatlösliches K vor, was die Funktion des Elementes innerhalb der Pflanze widerspiegelt. Mg und Na liegen in allen untersuchten Holzbrennstoffen als in H₂O oder NH₄Ac lösliches Elemente vor; Fe kann nur durch HCl gelöst werden oder verbleibt unlöslich im Rückstand.

Im Gegensatz zu den holzartigen Brennstoffen weist Stroh einen deutlich höheren Gehalt an Si und K als Hauptaschebildner auf. Si liegt wie bei den Hölzern vor allem in unlöslicher Form und K hauptsächlich in H₂O- oder NH₄Ac-löslichen Verbindungen vor. Der Anteil von Ca

liegt im Bereich dessen von Rinde und Pappel, der wasserlösliche Anteil übertrifft den der Hölzer deutlich. Na und Mg liegen im Stroh wie bei den holzartigen als H_2O und NH_4Ac lösliche Elemente vor. Fe in vornehmlich HCl-löslicher Form spielt im Winterweizenstroh als Hauptaschebildner eine eher untergeordnete Rolle.

P liegt in allen untersuchten Brennstoffen fast ausschließlich in wasserlöslicher Form vor. Dies weist auf Phosphate (PO_4^{3-}) in freier Ionenform innerhalb der Biomassen hin.

Um die Zuverlässigkeit der Elutionsergebnisse beurteilen zu können, wurde die Wiederholbarkeit für jeweils einen der untersuchten holzartigen und halmgutartigen Brennstoffe bestimmt. Die Elutionstests wurden unter identischen Laborbedingungen von einer Person jeweils dreifach wiederholt. In Abbildung 6-3 sind die Bereiche der relativen Standardabweichung der Eluatgruppen für die jeweiligen Elemente eingetragen. Für Winterweizenstroh wurden nur diejenigen Wiederholbarkeiten von Elemente bestimmt, die in den nachfolgenden Parameteruntersuchungen betrachtet wurden.

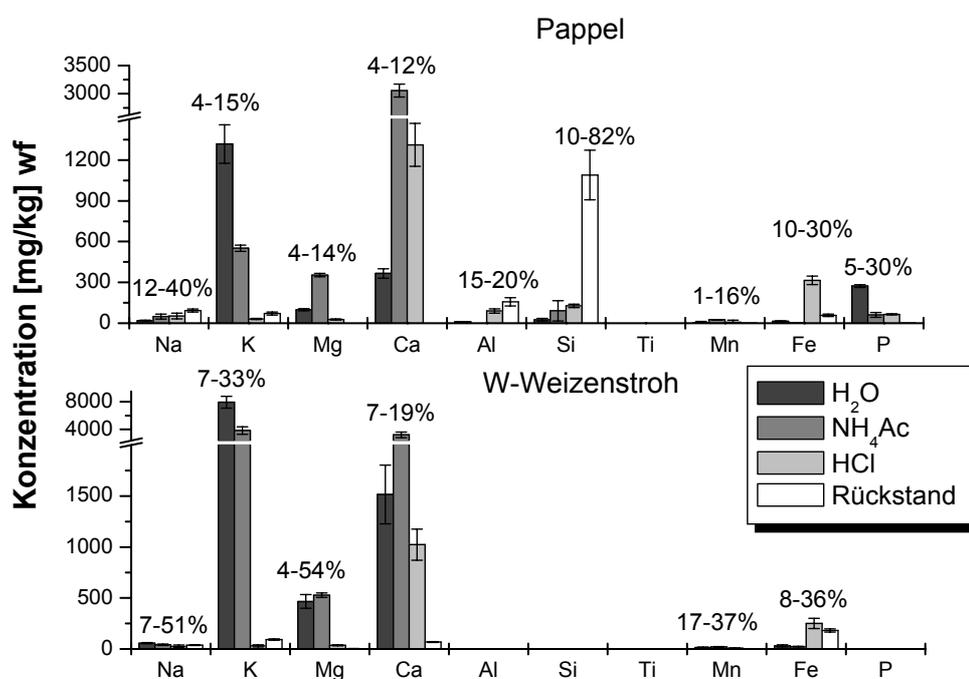


Abbildung 6-3: Wiederholbarkeit der Elutionsversuche

Für Na liegen die ermittelten relativen Standardabweichungen in den verschiedenen Holz- und Stroheluaten etwa auf einem Niveau. Die höchsten Werte werden dabei in den HCl-Fraktionen erzielt. Die Wiederholbarkeit von K ist für das verwendete Pappelholz etwas besser als für das eingesetzte Winterweizenstroh. Höchste relative Standardabweichungen werden, wie für Na, im Bereich der HCl-Löslichen und im Rückstand gefunden. In diesen beiden Fraktionen sind die gemessenen K-Konzentrationen mit Abstand am geringsten. Die Standardabweichungen für Mg sind bis auf die Werte für den Rückstand im Stroh für beide Biomassen annähernd identisch. Die sehr hohen Werte für den Rückstand (56%) sind auf die niedrigen

Konzentrationen ($< 5 \text{ mg/kg}$) von Mg in dieser Fraktion zurückzuführen. Ca verhält sich in diesem Zusammenhang ähnlich wie K, d. h. die relativen Standardabweichungen in den Stroheluaten übertreffen die Werte der Holzeluate. Hohe Standardabweichungen für Mn und Fe sind häufig durch sehr geringe Konzentrationen ($< 2 \text{ mg/kg}$) bedingt.

Zusammenfassend betrachtet liegen die Wiederholbarkeiten für die chemische Fraktionierung von Pappelholz und Winterweizenstroh für die meisten Elemente in einem ähnlichen Bereich. Die Hauptascheelemente mit den größten Anteilen an der Gesamtmenge (K, Mg, Ca) weisen relative Standardabweichungen von 5-15% auf. Größere Abweichungen resultieren aus geringen Konzentrationen in den einzelnen Eluatstufen und spielen daher bei einer späteren Beurteilung der quantitativen Freisetzung dieser Elemente bei der Verbrennung eine eher untergeordnete Rolle.

6.2 Ergebnisse und Diskussion der Parametervariationen

Aufbauend auf die im Kapitel zwei erläuterten Grundlagen der Elution und der Einflussfaktoren auf die Eluierbarkeit innerhalb eines festgelegten Zeitraums wurden in dieser Arbeit Parametervariationsversuche durchgeführt. Die untersuchten Parameter wurden in Tabelle 5-1 vorgestellt. In den nachfolgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der verschiedenen Versuche beschrieben, wobei stets ein Vergleich mit dem in Kapitel fünf beschriebenen Referenzverfahren erfolgt. Der analytische Aufwand bei der Bestimmung der Elementkonzentrationen mittels AAS ist sehr hoch, da jedes Element einzeln bestimmt werden muss. Für die Parameterversuche wurde daher nur eine eingeschränkte Anzahl von Elementen untersucht. Neben den Alkali- und Erdalkalimetallen wurden metallische (kationische) Elemente wie Fe und Mn in die Untersuchungen einbezogen. Refraktorische und nichtmetallische Elemente konnten mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden nicht ausreichend präzise bestimmt werden und sind daher nicht betrachtet worden. Für die Parametervariation wurde Winterweizenstroh als zu eluierender Brennstoff ausgewählt, da in diesem die höchsten Konzentrationen an den untersuchten Elementen zu finden sind.

Für die Diskussion der Ergebnisse wird das in Kapitel fünf beschriebene Referenzverfahren als Bewertungsgrundlage benutzt. Die Einflüsse der Parameter werden im Vergleich zum Referenzverfahren grafisch dargestellt und bewertet. Die in den nachfolgenden Grafiken dieses Kapitels dargestellten Standardabweichungen wurden mit Hilfe der in Abbildung 6-3 gezeigten Wiederholbarkeiten ermittelt. Eventuelle Rückschlüsse für eine Vereinfachung der chemischen Fraktionierung werden nur gezogen, wenn die Ergebnisse der vereinfachten Methode mit denen der Referenzmethode übereinstimmen.

6.2.1 Einfluss der Temperatur

Wie in Kapitel fünf beschrieben erfolgt der wässrige und der NH_4Ac -Elutionsschritt jeweils bei Raumtemperatur und ist in den nachfolgenden Darstellungen mit 25°C angenommen. Die Elution der Biomasse mit HCl wird im Referenzverfahren bei 70°C durchgeführt. Um den Einfluss der jeweiligen Eluattemperatur auf die Löslichkeit der betrachteten Elemente zu bestimmen, wurden die in Tabelle 6-1 aufgezeigten Temperaturvariationen durchgeführt.

Bei Elutionsexperimenten für biogene Festbrennstoffe liegen in der ausgewerteten Literatur keine Untersuchungen zum Temperatureinfluss auf die jeweiligen Löslichkeiten vor. WITTHOHN (2000) hat bei seinen Elutionsversuchen mit verschiedenen Kohlen festgestellt, dass Na und K aus Braunkohlen, im Vergleich zu einem wässrigen Eluatschritt bei 20°C, bei einer Elutionstemperatur von 100°C in deutlich größeren Mengen in Lösung gehen. Dieser Trend wird bei der Verwendung von Steinkohlen hingegen annähernd aufgehoben. Der Temperatureinfluss in den anderen Eluatschritten wurde nicht betrachtet.

Tabelle 6-1: Variationsparameter der Temperaturversuche

	H ₂ O-Eluat	NH ₄ Ac-Eluat	HCl-Eluat
	Temperatur [°C]		
Referenzverfahren	25	25	70
T1	45	45	45
T2	70	70	25

Abbildung 2-9 in Kapitel zwei hat verdeutlicht, dass der Lösevorgang für die in dieser Arbeit in biogenen Festbrennstoffen betrachteten Elemente in wässrigen Lösungen endotherm verläuft; die Löslichkeit der einzelnen Elemente bzw. Verbindungen nimmt also mit steigender Eluattemperatur zu.

Die Ergebnisse der Temperaturvariation sind in Abbildung 6-4 dargestellt. Für Na zeigt sich dabei im H₂O-Schritt keine signifikante Abhängigkeit der Löslichkeit von der Eluattemperatur. Im NH₄Ac-Schritt hingegen steigt die Konzentration an Na⁺ Ionen mit zunehmender Lösungsmitteltemperatur bis 45°C an. Eine weitere Erhöhung der Temperatur wirkt sich auf die Na-Konzentration nur unerheblich aus.

Die Konzentration der K⁺ Ionen im Wassereluat ist wie für Na unabhängig von der Temperatur. Beim NH₄Ac-Schritt hingegen bewirkt eine Erhöhung der Eluattemperatur zuerst einen Abfall der K-Konzentration, die durch weitere Steigerung der Temperatur jedoch wieder auf das Ausgangsniveau des Referenzverfahrens angehoben wird. Die nachfolgende HCl-Elution zeigt eine Abnahme der K⁺ Ionen im Eluat mit fallender Lösungsmitteltemperatur von 70 auf 25°C. Die durch die geringeren Eluattemperaturen nicht gelösten K⁺ Ionen finden sich im Rückstand des Versuchs wieder.

Die Mg⁺ - und Ca⁺ Ionen verhalten sich in den Wasser- und NH₄Ac-Eluaten wie die K⁺ Ionen. D.h. sie zeigen keine Abhängigkeit von der Temperatur im wässrigen Eluat. Die Konzentration im NH₄Ac-Eluat sinkt bei 45°C Eluattemperatur ab, gefolgt von einem anschließenden Konzentrationsanstieg auf Ausgangsniveau bei weiter steigender Temperatur. Für die Mg⁺ Ionen ist wie bei den K⁺ Ionen ein Abfall der Konzentration mit abnehmender Temperatur des HCl-Eluats zu beobachten. Die Konzentration der Ca⁺ Ionen nimmt, ähnlich wie beim NH₄Ac-Eluat, bei HCl als Lösungsmittel mit sinkender Temperatur erst ab, um dann wieder stark anzusteigen. Fe zeigt bei diesen Versuchen die geringste Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur der Lösungen. Nur im HCl-Eluat zeigen sich ähnliche Tendenzen wie für die Ca⁺ Ionen.

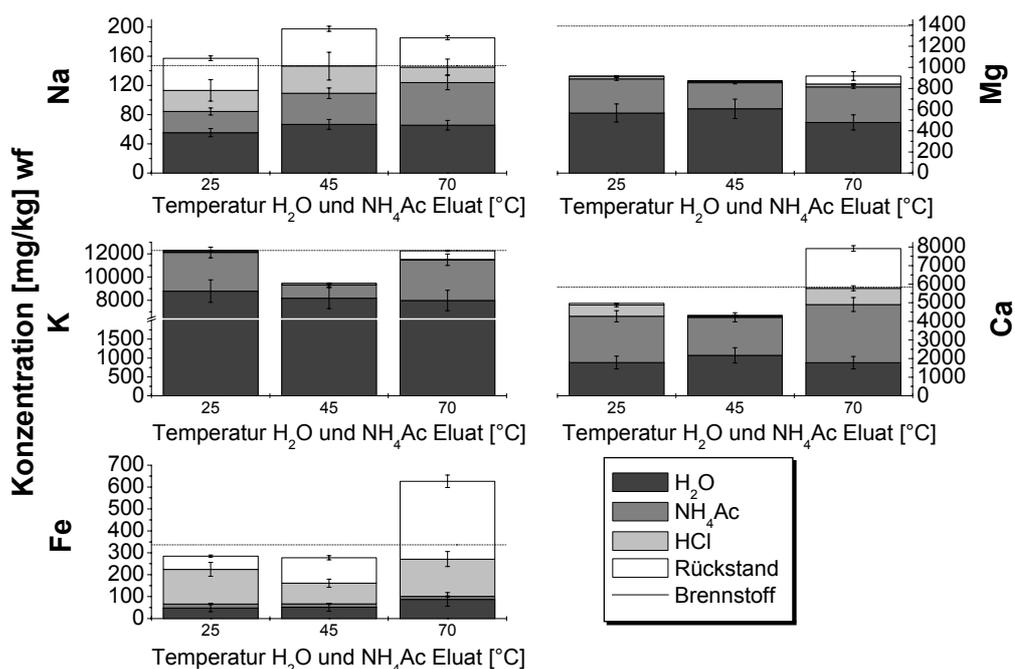


Abbildung 6-4: Abhängigkeit der Löslichkeiten von der Eluattemperatur

Die geringe Abhängigkeit der Konzentrationen der betrachteten Elemente von der Eluattemperatur im H₂O Schritt lässt die Vermutung zu, dass es sich bei den in Lösung gehenden Verbindungen hauptsächlich um Chloride handelt, deren Löslichkeit nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Nitrat- oder Sulfatverbindungen scheinen entweder nur in sehr geringem Maße in Lösung zu gehen oder die Löslichkeit der Verbindungen hängt so stark vom Vorhandensein anderer gelöster Kat- und Anionen ab, so dass die Temperatur nur noch eine untergeordnete Rolle spielt.

Der badewannengleiche Verlauf der Konzentrationen im NH₄Ac-Eluat in Abhängigkeit der Temperatur ist nicht schlüssig erklärbar, jedoch fällt dieses wiederkehrende Verhalten bei den allen Elementen außer Na und Fe auf.

Das allgemeine Absinken der Elementkonzentration im HCl-Eluat mit sinkender Temperatur lässt sich durch den endothermen Lösevorgang der Verbindungen begründen.

Es zeigt sich, dass die Temperatur vor allem des Acetat- und Säureeluats einen deutlichen Einfluss auf die Löslichkeit der betrachteten Elemente hat. Die Eluattemperatur muss für ein einheitlich verwendbares und vergleichbares Verfahren vorgeschrieben werden.

6.2.2 Einfluss des pH-Werts

Im in dieser Arbeit durchgeführten Referenzverfahren wird dem pH-Wert der jeweiligen Eluate keine Beachtung geschenkt. Dass dieser jedoch durchaus Einfluss auf die Löslichkeit verschiedener Elemente von Kohlen, Aschen bzw. Böden vor allem in wässrigen Lösungen

hat wurde durch Untersuchungen von HASDEMIR (1996), MÜNCH (1996), SIGG & STUMM (1996) nachgewiesen.

In Abbildung 6-5 ist der pH-Wert Verlauf des H₂O- und des NH₄Ac-Eluats über der Elutionsdauer aufgetragen.

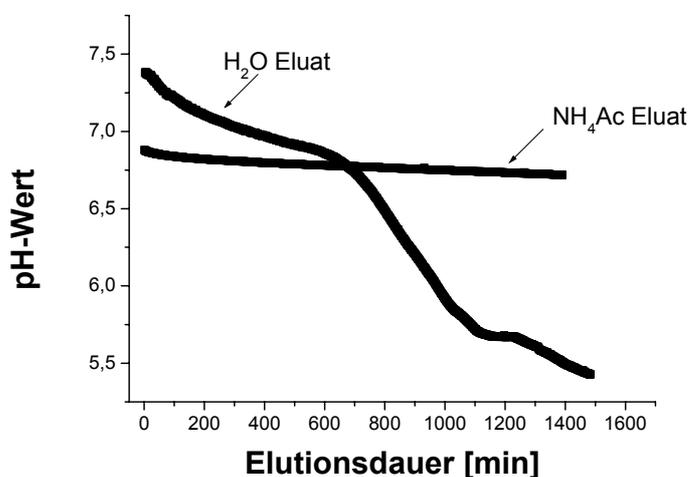


Abbildung 6-5: Verlauf pH-Wert für H₂O- und NH₄Ac-Eluat in Abhängigkeit der Elutionsdauer. Ein direkter Einfluss auf die Löslichkeit der betrachteten Elemente in den Biomassen hat,

soll durch pH-Stat Versuche deutlich gemacht werden. Hierbei wird der pH-Wert des H₂O- und des anschließenden NH₄Ac-Eluats mit Hilfe eines Titrators konstant gehalten. Die verwendete Messeinheit bestimmt dabei den pH-Wert im Minutentakt. Weicht dieser um 0,1 vom Ausgangswert ab, so wird mittels Titrator eine geringe Menge Ammoniumhydroxid-Lösung zugegeben, um den ursprünglichen pH-Wert wieder zu erreichen. Dadurch wird der pH-Wert und damit die Konzentration von H⁺ Ionen im Eluat konstant gehalten, ohne die Konzentration der betrachteten Ionen zu erhöhen. Ein eventueller Einfluss auf die Löslichkeit wird dadurch auf den pH-Wert beschränkt. Das HCl-Eluat weist über der Zeit nur minimale Veränderungen des pH-Werts auf, so dass auf ein Konstanthalten des pH-Werts mittels Titrators verzichtet wurde.

Abbildung 6-6 zeigt die Ergebnisse der pH-Stat Versuche im Vergleich zu dem Referenzversuch, bei dem der pH-Wert des Eluats sich, wie in Abbildung 6-5 gezeigt, über der Elutionsdauer verändert. Die Konzentrationen von Na und K in den H₂O- und NH₄Ac-Eluaten sind unabhängig vom pH-Wert der jeweiligen Lösungen. Die Erdalkalien Mg und Ca hingegen weisen ein anderes Verhalten auf. Die Konzentration beider Ionen liegt bei freier pH-Wert-Entwicklung im NH₄Ac-Eluat unterhalb der der Eluate mit statischem pH-Wert. Die in diesem Schritt nicht gelösten Verbindungen finden sich jedoch nicht in den HCl-Eluaten wieder sondern verbleiben größtenteils in den Rückständen. Da HASDEMIR (1996), MÜNCH (1996), SIGG & STUMM (1996) eine Abhängigkeit der Löslichkeiten vom pH-Wert der Lösung nur für (Schwer)metalle untersucht haben und dementsprechend sich die Schlussfolgerungen auf diese Elemente beziehen, wurde neben Fe als weiterem Metall auch Mn in den Lösungen analysiert. Es zeigt sich auch für diese Elemente kein Einfluss des pH-Wertes der Wassereluats auf die

jeweilige Löslichkeit. Ähnlich wie bei den Erdalkalimetallen ist die Konzentration innerhalb der NH_4Ac -Eluate bei freier pH-Wert Bildung etwas geringer als die bei statischem pH.

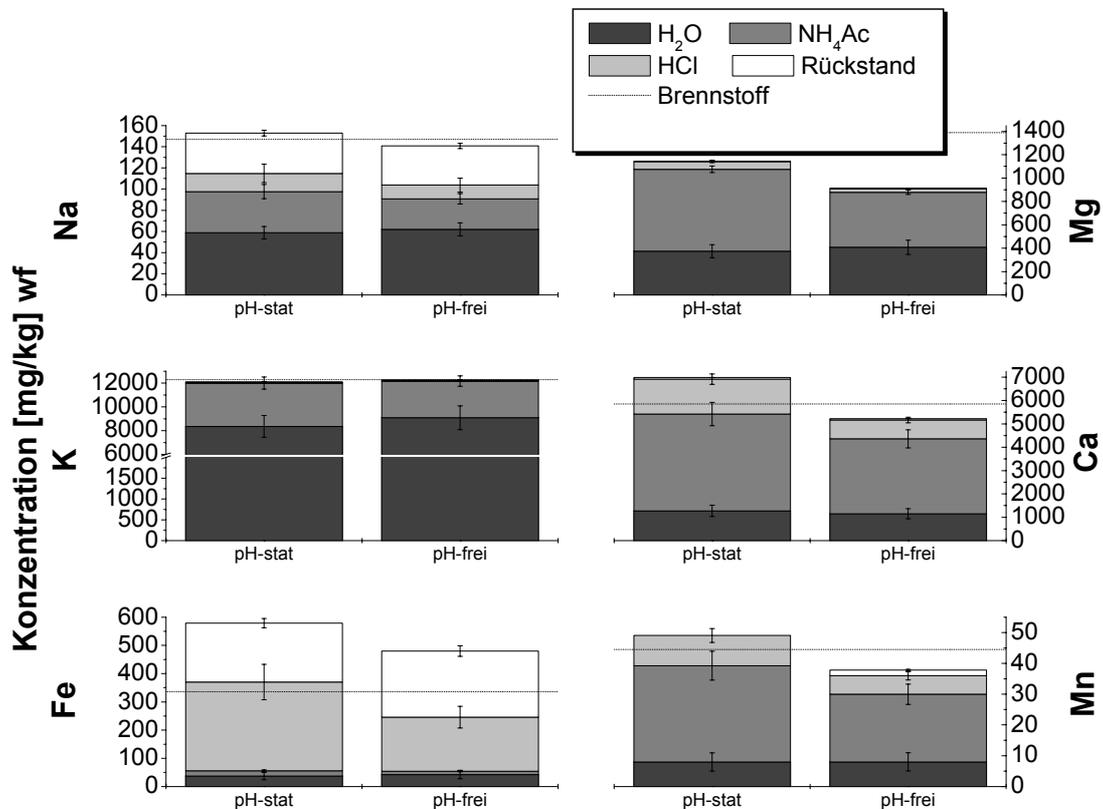


Abbildung 6-6: Einfluss des pH-Wertes der Lösung auf die Löslichkeiten

Die geringe Abhängigkeit der Löslichkeiten der betrachteten Elemente vom pH-Wert der Lösung macht deutlich, dass sowohl Alkalien und Erdalkalien als auch Fe und Mn nicht in oxidischer Form in den Biomassen vorliegen. Dies ist, wie in Kapitel 2.3.1.1 gezeigt, eine grundlegende Voraussetzung für einen Einfluss des pH-Wertes der Lösung auf das jeweilige Element. Die von HASDEMIR (1996), MÜNCH (1996), SIGG & STUMM (1996) gefundenen Abhängigkeiten der Löslichkeiten vom pH-Wert des Eluenten der untersuchten Kohlen, Kohlenaschen und Böden konnten für Biomassen somit nicht bestätigt werden. Auch die Vermutung von KORBEE (2001), dass sich für Biomassen ebenfalls ein Einfluss des pH-Wertes auf die Eluatkonzentrationen der verschiedenen Elemente zeigen müsste, konnte mit diesen Versuchen nicht bestätigt werden. Für die Verfahrenspraxis bedeutet dies, dass auf ein aufwendiges Konstanthalten des pH-Wertes während der chemischen Fraktionierung verzichtet werden kann.

6.2.3 Einfluss des Verfahrensablaufs

Wie in Kapitel fünf aufgezeigt werden bei dem betrachteten Referenzverfahren sequentielle Elutionsschritte zur Lösung der Hauptascheelemente verwendet. Bei einer Elutionsdauer von 24 Stunden pro Schritt ergeben sich daraus bei sechs Schritten 144 Stunden reine Elutionszeit.

Eine Möglichkeit das Verfahren zeitlich einzugrenzen, wäre ein paralleler Verfahrensablauf anstelle der verwendeten sequentiellen Schritte. Der H₂O-, NH₄Ac- und der HCl-Schritt werden gleichzeitig gestartet. Es wird dabei davon ausgegangen, dass z. B. das NH₄Ac- Eluat in dem parallelen Verfahren sowohl die Elemente des H₂O-Eluats als auch die des NH₄Ac-Eluats im sequentiellen Verfahren in Lösung bringen kann. Die Umrechnung der mit einem parallelen Verfahren ermittelten Konzentration auf die Werte einer sequentiellen Elution (entspricht dem Referenzverfahren) ergibt sich wie folgt:

$$K_{\text{H}_2\text{O sequentiell}} = K_{\text{H}_2\text{O parallel}} \quad (\text{Gleichung 6-1})$$

$$K_{\text{NH}_4\text{Ac sequen}} = K_{\text{NH}_4\text{Ac parallel}} - K_{\text{H}_2\text{O parallel}} \quad (\text{Gleichung 6-2})$$

$$K_{\text{HCl sequentiell}} = K_{\text{HCl parallel}} - K_{\text{NH}_4\text{Ac parallel}} \quad (\text{Gleichung 6-3}).$$

K bezeichnet die jeweilige Konzentration der Elemente in den Eluaten.

Die nach Gleichung 6-1 bis 6-3 aus den Elutionsversuchen mit parallelem Verfahrensablauf

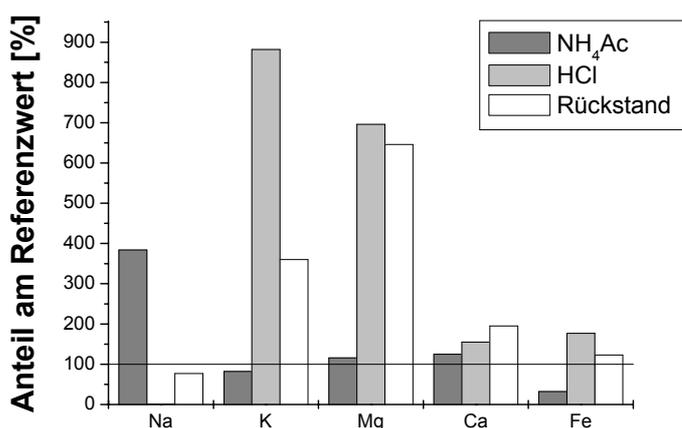


Abbildung 6-7: Vergleich sequentielles/paralleles Verfahren

berechneten Werte wurden mit den entsprechenden Konzentrationen des Referenzverfahrens verglichen. Abbildung 6-7 zeigt den sich draus ergebenden Anteil der parallelen Elutionsergebnisse an den Konzentrationen des Referenzverfahrens. Ein Anteil von 100% am Referenzwert entspricht daher exakt dem Wert des Referenzverfahrens. In diesem Falle wären das parallele und das sequentielle Verfahren als gleichwertig zu betrachten. Die nach Gleichung 6-1 bis 6-3 ermittelten Konzentrationen übersteigen für Na im NH₄Ac-Eluat den Referenzwert um das Vierfache. Nach dem parallelen Verfahren löst sich im HCl-Eluat kein Na. Die Werte im Rückstand entsprechen etwa denen des sequentiellen Verfahrens. Für K und Mg stimmen die berechneten Werte des NH₄Ac-Schritts mit denen des Referenzverfahrens überein. Konzentrationen in der HCl-Fraktion oder im Rückstand liegen jedoch um das Vier- bis Neunfache höher als die Vergleichswerte des Referenzverfahrens. Die berechneten Konzentrationen für Ca-Ionen in den verschiedenen Lösungen bzw. im Rückstand liegen etwa im Bereich der Werte des sequentiellen Verfahrens. Bei Fe hingegen werden deutlich zu niedrige Konzentrationen im NH₄Ac-Schritt nachgewiesen, im Gegenzug finden sich dann leicht erhöhte Werte im HCl-Schritt und im Rückstand.

Die sehr schlechte Übereinstimmung der mit dem sequentiellen und dem parallelen Verfahren ermittelten Konzentrationen in den jeweiligen Eluaten zeigt, dass das eingesetzte

Referenzverfahren nicht durch ein schnelleres paralleles Verfahren ersetzt werden kann. Eine zeitliche Verkürzung des Verfahrens durch einen parallelen Ablauf ist somit nicht möglich.

6.2.4 Einfluss der Elutionsdauer

Das untersuchte Referenzverfahren schreibt eine Elutionsdauer von 24 Stunden je Schritt vor. BAXTER (1996) leitet den Zeitbedarf aus dem von BENSON (1985) entwickelten Verfahren für Kohle ab. ZEVENHOVEN (2001) führte Parameterstudien zum Einfluss der Elutionsdauer auf die Löslichkeit der Elemente im NH_4Ac - und HCl -Eluat durch. Die Dauer der Elution variiert dabei zwischen sechs und 48 Stunden. Für ihre Schlussfolgerungen wurden jedoch nur die 24 Stunden mit den 48 Stunden Versuchen verglichen. Hierbei zeigte sich, dass eine 24 Stunden-Elution völlig ausreichend für eine vollständige Lösung der in diesem Eluenten löslichen Elemente ist. Die Ergebnisse weisen jedoch auch darauf hin, dass die Elutionsdauer bei gleichen Ergebnissen noch deutlich verkürzt werden kann.

In dieser Arbeit soll daher der Einfluss der Elutionsdauer (3, 6, 12 und 24 Stunden) auf die Elementkonzentration in allen drei Lösungsmitteln untersucht werden.

In Abbildung 6-8 sind die Ergebnisse der Variation der Elutionsdauer für die betrachteten Hauptascheelemente dargestellt.

Für die Konzentration von Na in den Eluaten und dem Rückstand zeigt sich keine Abhängigkeit von den gewählten Elutionszeiten. In 3 Stunden wird in den jeweiligen Eluaten schon die gesamte Menge an Na^+ Ionen gelöst. Die K^+ Ionen in den Eluaten verhalten sich ähnlich, wobei im HCl -Schritt bei 24 Stunden Elution die höchsten Konzentrationen auftreten. Die Konzentrationen der Ionen des Erdalkalimetalls Mg liegen im H_2O -Eluat hingegen für drei und sechs Stunden Elution unterhalb der der 24 Stunden Versuche. Dieser Trend kehrt sich jedoch im NH_4Ac -Eluat wieder um. Ein Großteil der in den drei und sechs Stunden Versuchen nicht in Lösung gegangenen Ionen wird nun gelöst, so dass die Werte dieser Fraktionen deutlich höher ausfallen als die Konzentrationen im 24 Stunden Versuch.

Die Konzentration der Ca^+ Ionen zeigt im Vergleich zum Mg ein identisches Verhalten. Auch hier liegen die drei und sechs Stunden Ergebnisse im H_2O -Eluat deutlich unterhalb den Konzentrationen des 24 Stunden Versuchs. Die in den drei und sechs Stunden Versuchen im ersten Schritt nicht in Lösung gegangenen Ionen werden im NH_4Ac -Eluat gelöst, so dass die Summe der Konzentrationen aus H_2O - und NH_4Ac -Eluaten für alle Zeitvariationen gleich bleibt. Die Konzentration der Fe-Ionen innerhalb der Eluate ergibt ein etwas anderes Bild. Im drei Stunden Versuch liegen die Werte des H_2O -Eluats deutlich unterhalb denen des 24 Stunden Versuchs. Ab sechs bis 24 Stunden Elutionsdauer werden wieder identische Konzentrationen im Eluat gefunden. Der NH_4Ac -Schritt löst im drei Stunden Versuch nicht wie bei den anderen betrachteten Elementen die im Vergleich zum 24 Stunden Versuch 'fehlende' Menge an Fe. In der Summe der beiden Schritte wird im drei Stunden Versuch weniger Fe gelöst als in 24 Stunden.

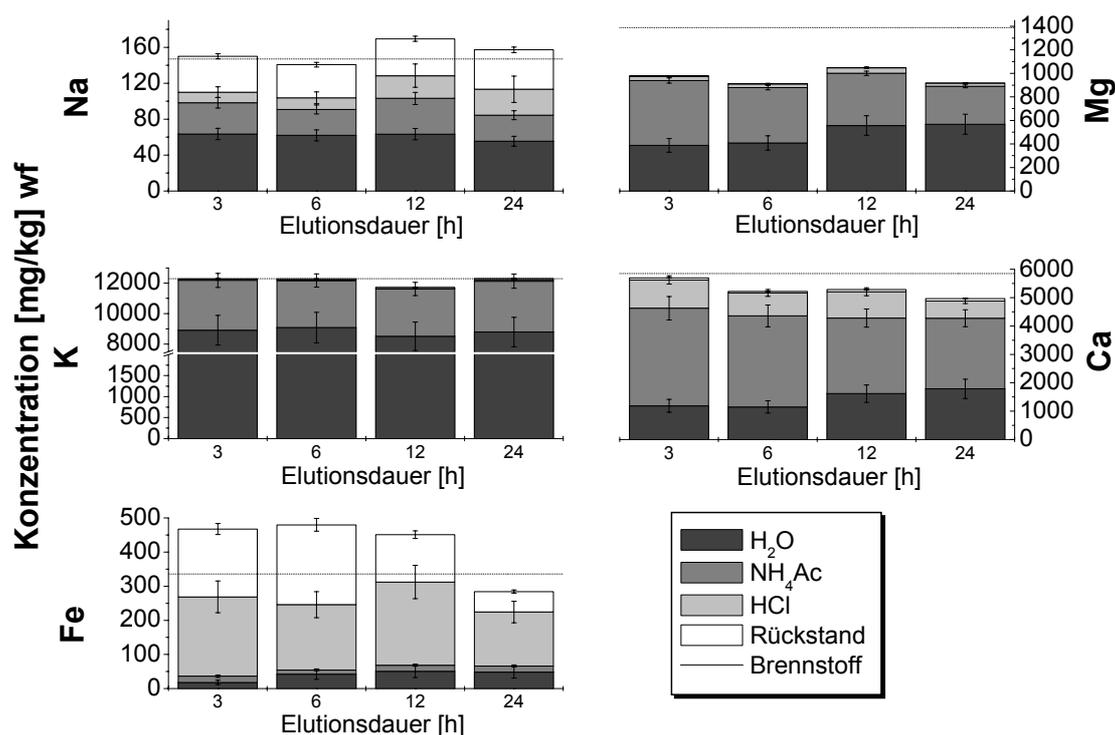


Abbildung 6-8: Einfluss der Elutionsdauer auf die Elementkonzentration in den Eluaten

Die Ergebnisse der Variation der Elutionsdauer verdeutlichen, dass für Alkalien eine Dauer der jeweiligen Eluatschritte von drei Stunden vollkommen ausreicht. Ist für die Auswertung der Daten der chemischen Fraktionierung nur die Summe der Konzentrationen im H₂O- und NH₄Ac-Eluat von Interesse² so reicht für die betrachteten Erdalkalimetalle eine dreistündige Elutionsdauer aus. Um Fe, stellvertretend für die metallischen Hauptascheelemente, im H₂O- und NH₄Ac-Schritt in gleichen Mengen wie im Referenzverfahren in Lösung zu bringen, bedarf es jedoch einer mindestens sechs stündigen Elution. Dies bedeutet, dass mit einem sechs Stunden Verfahren für die betrachteten Elemente die gleichen Ergebnisse erzielt werden können wie mit dem 24 Stunden Referenzverfahren.

Die Versuchsdauer der folgenden Variationsexperimente wurde auf drei Stunden verkürzt. Es soll der Tatsache Rechnung getragen werden, dass die Summen der Konzentrationen für die einzelnen Elemente aus Wasser-, Acetat- und Säureeluat unabhängig von der Elutionsdauer immer ähnliche Werte aufweisen. Als vergleichendes Referenzverfahren wurde die drei Stunden Variante verwendet.

6.2.5 Einfluss des Flüssigkeitsvolumens

Um den Einfluss des die Partikel der Biomassen umgebenden Flüssigkeitsvolumens auf die Menge der in der Elutionszeit in Lösung gehenden Ionen zu bestimmen, wurde das Verhältnis

² Die Summe der Konzentrationen aus H₂O- und NH₄Ac-Eluat wird bei der Verbrennung der jeweiligen Biomassen als reaktive Aschebestandteile bezeichnet (BAXTER 1996, ZEVENHOVEN 2001).

von Lösungsmittel- zu Feststoffmenge bei den Versuchen variiert. Als Ausgangspunkt für die Beurteilung der Ergebnisse dient das Referenzverfahren mit 200 ml Lösungsmittel auf 15 g Brennstoff. Dies entspricht einem Lösungsmittel- zu Feststoffverhältnis von ca. 13 ml/g. In den Parameterversuchen wurden 400 und 800 ml Lösungsmittel der konstanten Menge Brennstoff zugegeben, so dass ein Verhältnis von Lösungsmittel zu Feststoff (L/F) von 26 bzw. 52 ml/ g realisiert werden konnte.

In Abbildung 6-9 sind die Ergebnisse der L/F Variationen aufgetragen.

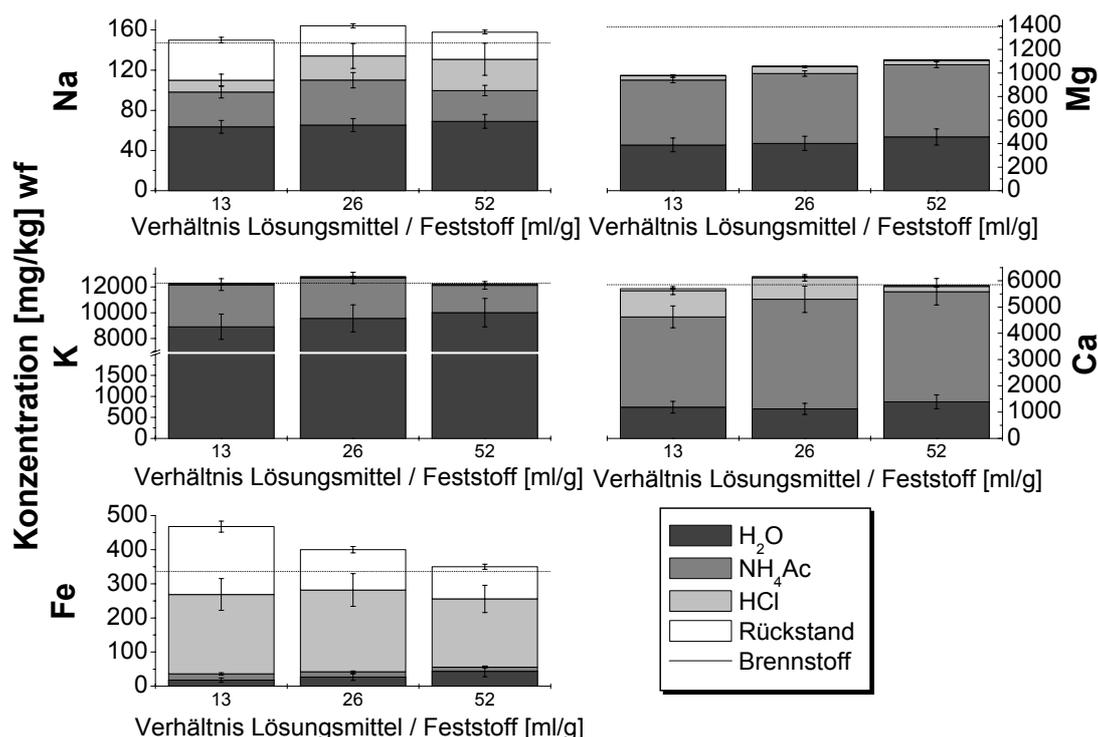


Abbildung 6-9: Einfluss des L/F Verhältnisses auf die Elementkonzentrationen in den Eluaten

Die Konzentration von Na bleibt im H₂O-Eluat mit Steigerung des L/F Verhältnisses konstant. Im NH₄Ac-Eluat hingegen nimmt die Konzentration mit steigender Lösungsmittelmenge zu und bei weiterer Steigerung des L/F Verhältnisses wieder ab. In der HCl-Fraktion finden sich die höchsten Konzentrationen an Na⁺-Ionen bei größten L/F Verhältnissen. Die K-Konzentration im H₂O-Eluat ist wie bei Na unabhängig von der Lösungsmittelmenge. Im Acetateluat zeichnet sich eine Abnahme der Konzentrationen bei steigendem L/F Verhältnis ab. In den anderen Fraktionen ist kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Lösungsmittelmengen festzustellen. Auch bei der Betrachtung von Mg und Ca wird deutlich, dass die Konzentrationen im H₂O-Eluat unabhängig vom L/F Verhältnis sind. Des Weiteren sind die Gehalte der Erdalkalimetalle im NH₄Ac-Eluat ebenfalls unabhängig von der gewählten Lösungsmittelmenge. Nur im HCl-Eluat sinken die Konzentrationen an Mg und Ca mit steigendem L/F Verhältnis leicht. Im Gegensatz zu den Alkali- und Erdalkalimetallen

nimmt die Konzentration der Fe^+ -Ionen im H_2O -Eluat mit steigender Lösungsmittelmenge zu. Die im H_2O -Eluat bei geringem L/F Verhältnis nicht gelösten Ionen werden jedoch im NH_4Ac -Eluat in Lösung gebracht, so dass die Summe der Konzentrationen der beiden Eluate in Abhängigkeit der Lösungsmittelmenge annähernd konstant ist.

Die Ergebnisse der Variation des Verhältnisses von Lösungsmittel- zu Feststoffmenge in den Eluaten zeigen ein sehr uneinheitliches Verhalten der untersuchten Elemente. Im H_2O -Eluat sind die in Lösung gehenden Mengen der Alkali- und Erdalkalimetalle unabhängig vom L/F Verhältnis. Nur die Konzentration an Fe^+ -Ionen steigt mit vermehrtem Flüssigkeitsvolumen des Eluats an. Im NH_4Ac -Eluat hingegen nehmen die Konzentrationen der Erdalkalimetalle mit steigender Lösungsmittelmenge zu, wohingegen die Konzentrationen der Na^+ - und Fe^+ -Ionen konstant bleibt. Im HCl -Eluat sind die Konzentrationen aller Elemente mit Ausnahme von Ca wieder unabhängig vom Volumen des Lösungsmittels. Da kein eindeutiger Trend einer Abhängigkeit vom Verhältnis von Lösungsmittelmenge zu Brennstoffmenge zu erkennen ist, sollte für ein einheitliches Fraktionierungsverfahren das L/F Verhältnis vorgeschrieben werden.

6.2.6 Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Um den Einfluss der Dicke der Diffusionsschicht auf die Konzentration der in Lösung gehenden Elemente in den jeweiligen Eluaten zu untersuchen wurde die Rührgeschwindigkeit bei den Elutionsversuchen variiert. Im in dieser Arbeit durchgeführten Referenzverfahren wird eine Rührgeschwindigkeit von 750 U/min verwendet, bei der Parametervariation wurde diese auf 500 bzw. 250 U/min reduziert. Abbildung 6-10 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Die Konzentration der gelösten Na^+ Ionen nimmt mit sinkender Rührgeschwindigkeit im H_2O -Eluat um ca. 20% ab. Die im Gegensatz zum Referenzverfahren nicht im Wassereluat gelösten Ionen lösen sich jedoch fast vollständig im anschließenden NH_4Ac -Eluat. Für die K Konzentration in den Eluaten zeichnet sich ein sehr ähnliches Verhalten ab. Auch hier sinken die Konzentrationen der Ionen mit fallender Rührgeschwindigkeit im H_2O -Eluat ab, die 'fehlenden' Ionen werden ebenfalls im nachfolgenden NH_4Ac -Schritt annähernd vollständig gelöst. Die Konzentrationen der Ionen der Erdalkalimetalle und des Fe in den verschiedenen Eluaten sind weitgehend unabhängig von der gewählten Rührgeschwindigkeit.

Die Variation der Rührgeschwindigkeit bei den Versuchen hat gezeigt, dass die Konzentration der Alkalien im Wassereluat mit sinkender Geschwindigkeit abnimmt. Dies ist auf die Verbreiterung der Diffusionsschicht am Korn der Biomasse durch die geringere Durchmischung zurückzuführen. Im gewählten Zeitraum von drei Stunden kann dadurch nicht mehr die gleiche Menge an Alkalien in Lösung gehen wie bei einer deutlich dünneren Diffusionsschicht, die sich im Referenzverfahren ausbildet. Die Konzentrationen der Erdalkalimetalle und des Fe in den Lösungen sind hingegen unabhängig von der Rührgeschwindigkeit im gewählten Zeitraum. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist somit für die genannten Elemente groß genug um innerhalb der drei Stunden durch die verbreiterte Diffusionsschicht in Lösung zu gehen.

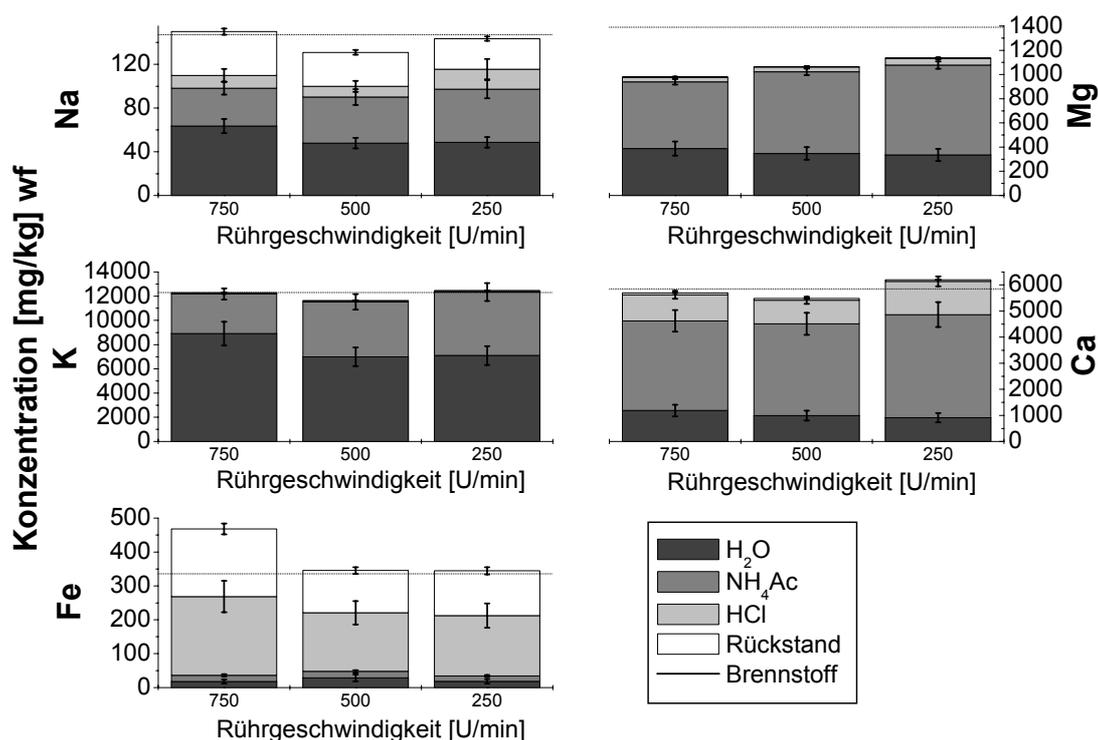


Abbildung 6-10: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Elementkonzentration in den Eluaten

Die im Vergleich zum Referenzversuch nicht im Wassereluat in Lösung gegangenen Alkalien werden bei den Versuchen mit geringer Rührgeschwindigkeit nun im Acetateluat gelöst. Der dreistufige Acetatschritt reicht somit trotz geringerer Rührgeschwindigkeit für ein vollständiges Lösen der Alkalien aus. Sind für die Auswertung der Ergebnisse einer chemischen Fraktionierung von Biomassen nur die Konzentrationssummen der H₂O- und NH₄Ac-Eluate sowie die Summe aus HCl-Eluat und Rückstand von Interesse, so sind die Ergebnisse aller betrachteten Elemente unabhängig von den im Rahmen dieser Versuche gewählten Rührgeschwindigkeiten. Um eine detaillierte Unterscheidung zwischen den einzelnen Eluatfraktionen vornehmen zu können, muss die Rührgeschwindigkeit jedoch beachtet werden.

Für ein vergleichbares einheitliches Verfahren muss somit die Rührgeschwindigkeit vorgeschrieben werden.

6.2.7 Einfluss der Korngröße des eingesetzten Brennstoffs

Um den Einfluss der Oberfläche des eluierten Festkörpers auf die in Lösung gehenden Konzentrationen der betrachteten Elemente bestimmen zu können, wurde die Korngröße der Biomasse variiert. Für das Referenzverfahren wurde Winterweizenstroh mit einer mittleren Korngröße von $d_{50} = 75 \mu\text{m}$ verwendet. Als Variante kam das Stroh mit einer für die Staubverbrennung typischen mittleren Korngröße von $d_{50} = 800 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Die exakten Korngrößenverteilungen sind im Anhang in Abbildung A6-2 dargestellt.

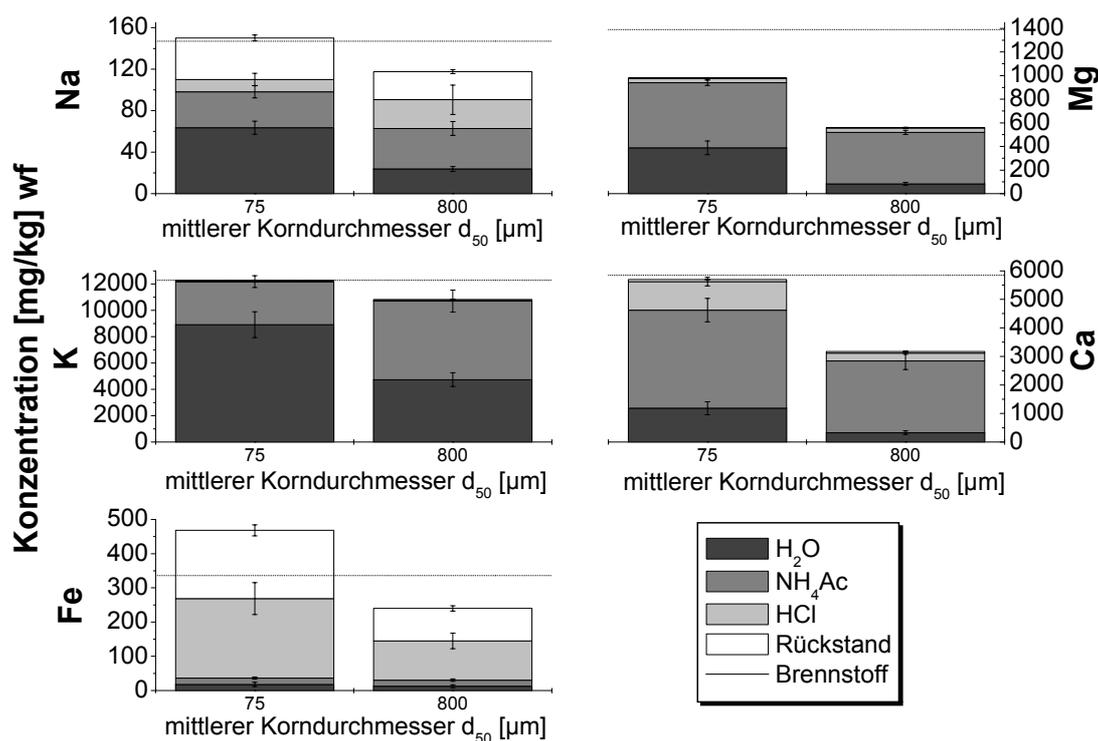


Abbildung 6-11: Einfluss des Korndurchmessers auf die Elementkonzentrationen im Eluat

Die Ergebnisse der Versuche werden in Abbildung 6-11 präsentiert.

Es zeigt sich, dass die Konzentration der Na^+ -Ionen im H_2O -Eluat mit steigender Korngröße deutlich abnimmt. Die im Vergleich mit dem Referenzverfahren nicht im Wassereluat gelösten Ionen werden in den nachfolgenden Acetat- und Säureeluat in Lösung gebracht. Die K^+ -Ionenkonzentration im H_2O -Eluat nimmt mit ansteigendem Korndurchmesser ebenfalls deutlich ab. Im Gegensatz zum Na werden jedoch die im Vergleich zum Referenzverfahren nicht gelösten Ionen größtenteils im nachfolgenden NH_4Ac -Schritt in Lösung gebracht. Die Konzentrationen der Erdalkalimetalle liegen im Wassereluat deutlich unter denen des Referenzverfahrens. Auch die nachfolgenden Acetat- und Säureschritte können die ‘fehlenden’ Ionen nicht in Lösung bringen. Es wird deutlich, dass die Summe der Elementkonzentrationen aller Elutionschritte inklusive des Rückstands für den Brennstoff mit dem größten mittleren Korndurchmesser nur etwa die Hälfte der Summe des Referenzverfahrens ausmacht. Eisen zeigt in diesem Hinblick ein ähnliches Verhalten, wobei nur die Konzentrationen im HCl -Eluat und im Rückstand deutlich niedriger als die des Referenzverfahrens sind.

Die Kinetik des Lösungsvorganges wird neben der Löslichkeit des Feststoffes und der Dicke der Diffusionsschicht vor allem durch die Oberfläche des zu lösenden Festkörpers bestimmt. Durch Aufmahlen der verwendeten Biomassen wurde die Korngröße verkleinert, wodurch sich das Verhältnis von Oberflächen zu Volumen des Kornes steigert.

Wie aufgrund des Diffusionsgesetzes zu erwarten, lösen sich die betrachteten Elemente bei Verwendung von Biomassen mit großem mittleren Korndurchmesser und damit kleinerem

Verhältnis von Oberflächen zu Volumen in wesentlich geringen Mengen im Wassereluat als bei Versuchen mit fein aufgemahlene Feststoffen. Daraus wird deutlich, dass der mittlere Korndurchmesser der gewählten Biomasse bei der chemischen Fraktionierung einen großen Einfluss auf die in dem betrachteten Zeitraum in Lösung gehenden Elemente hat.

Um Ergebnisse der chemischen Fraktionierung vergleichbar zu machen, muss somit auch der mittlere Korndurchmesser der verwendeten Brennstoffe für die Untersuchungen vorgeschrieben werden.

6.2.8 Einfluss der Anzahl der Verfahrensschritte

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Einflüsse durch das Diffusionsgesetz und die Abhängigkeiten der Löslichkeit verschiedener Elemente untersucht. Ob ein Einfluss auf die in dem betrachteten Zeitraum in Lösung gehenden Elemente von der Anzahl der Verfahrensschritte ausgeht, soll in diesem Abschnitt geprüft werden. Hierzu wurden neben dem Referenzverfahren mit einem H₂O-, drei NH₄Ac- und zwei HCl-Schritten Versuche mit einer verringerten Anzahl von NH₄Ac- und HCl-Schritten durchgeführt. In Abbildung 6-12 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt, der Referenzversuch ist mit 3/2 bezeichnet. Die erste Ziffer der Abzissenbeschreibung repräsentiert die Anzahl der NH₄Ac-Schritte und die zweite Ziffer gibt die Anzahl der HCl-Schritte an.

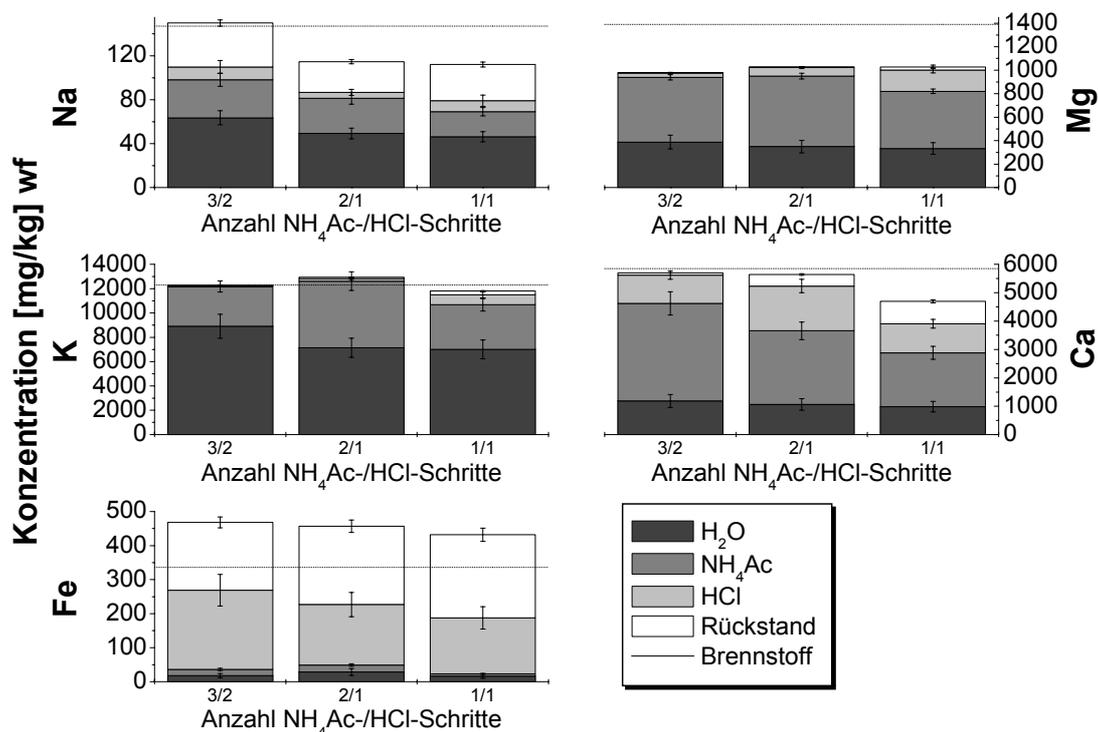


Abbildung 6-12: Einfluss der Verfahrensschritte auf die Elementkonzentration in den Eluaten

Die Konzentration der Na⁺-Ionen im H₂O-Eluat der Variationsversuche nimmt unerwarteter Weise im Vergleich zum Referenzversuch ab, obwohl alle drei Versuche mit einem H₂O-Schritt

starten. Vergleicht man daher nur die Versuche mit zwei bzw. einem NH_4Ac -Schritt miteinander, so zeigt sich, dass durch zweifache Elution mit NH_4Ac deutlich mehr Ionen in Lösung gehen als nur im einfachen Verfahren. Die in diesem Versuch nicht gelösten Na^+ -Ionen gehen im anschließenden HCl -Schritt in Lösung oder verbleiben im Rückstand. Ähnliche Ergebnisse sind für die Konzentrationen der K^+ -Ionen in den Eluaten festzustellen. Auch hier lösen sich durch das zweistufige NH_4Ac -Verfahren deutlich mehr Ionen als nur in einer Stufe. Im einstufigen Verfahren finden sich wiederum größere Anteile im HCl -Schritt oder im Rückstand. Bei der Auswertung der Konzentrationen der Erdalkalimetalle in den Eluaten zeigt sich, dass die Gehalte im H_2O -Eluat aller drei Versuche annähernd identisch sind, wodurch ein direkter Vergleich der Verfahren untereinander möglich wird. Vor allem für die Konzentration an Ca^+ im NH_4Ac -Eluat wird die Abhängigkeit von der Anzahl der Elutionsschritte besonders deutlich. Die mit Abstand größte Menge wird durch die drei Schritte des Referenzverfahrens gelöst. Die Konzentration der Ionen nimmt mit der Verringerung der Verfahrensschritte stetig ab. Die im NH_4Ac -Schritt nicht gelösten Ionen finden sich in der HCl -Fraktion oder im Rückstand der Parameterversuche wieder. Da Fe , wie die Referenzversuche gezeigt haben, eher durch das HCl -Eluat gelöst wird oder im Rückstand verbleibt, spielt hier die Anzahl der NH_4Ac -Schritte für die Elutionsergebnisse einer eher untergeordnete Rolle. Entscheidend für die in Lösung gehenden Ionen ist die Anzahl der HCl Schritte. Im Referenzversuch werden hierbei durch zwei Schritte deutlich mehr Fe^+ -Ionen gelöst als nur durch einen Schritt. Das im HCl -Schritt nicht in Lösung gegangene Fe findet sich zusätzlich im Rückstand der Probe wieder.

Es wird deutlich, dass die Anzahl der Verfahrensschritte die Konzentration der in Lösung gehenden Elemente stark beeinflusst. D.h.: Je mehr Verfahrensschritte vorgenommen werden, umso mehr Ionen gehen in Lösung.

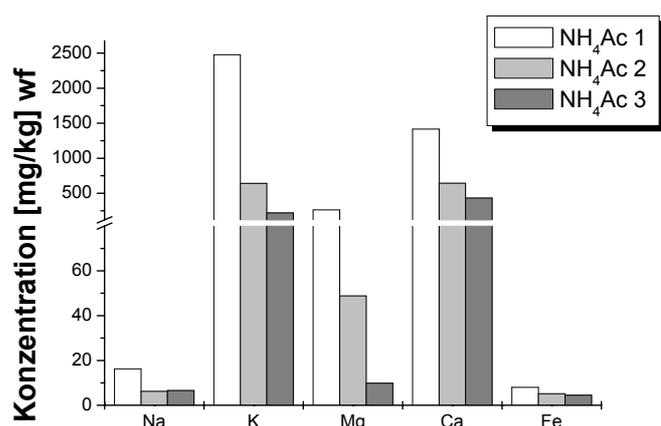


Abbildung 6-13: Konzentrationsunterschiede in den drei Acetatstufen

Die Konzentrationsunterschiede der betrachteten Elemente im NH_4Ac -Eluat sind zwischen dem untersuchten Zwei-Schritt- und Ein Schritt-Verfahren am größten. Daraus lässt sich ableiten, dass mindestens ein Zwei-Schritt-Verfahren für das NH_4Ac -Eluat verwendet werden muss.

Ergebnisse weitere Untersuchungen, wie sie in Abbildung 6-13 dargestellt sind, machen deutlich, dass zumindest für die Elemente Ca , Na und Fe ein dreifaches Eluieren mit NH_4Ac notwendig ist. Im dritten

Elutionsschritt werden bei den untersuchten Elementen ca. 20-30% der Gesamtmenge der im Acetatschritt eluierten Ionen gelöst. Bei einem Zwei-Schritt-Verfahren finden sich diese Mengen dann im HCl -Eluat wieder.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Ringversuch

Mit dem Ziel, einen Überblick über die zur Zeit in der Analytik biogener Festbrennstoffe verwendeter Verfahren zu bekommen und deren Präzision mittels statistischer Methoden zu bewerten, wurde in dieser Arbeit ein internationaler Ringversuch durchgeführt. Aufbauend auf den Ergebnissen wurden darüber hinaus gezielte Methodenempfehlungen für die zu bestimmenden Eigenschaften der Biomassen erarbeitet, um eine Basis für eine präzise und reproduzierbare Charakterisierung biogener Festbrennstoffe zu schaffen.

Mit Hilfe von robusten statistischen Methoden wurden die Variationskoeffizienten der Analyseverfahren für die einzelnen Elemente bestimmt, um damit einen Eindruck von der Präzision der Ergebnisse zu erhalten. Generell zeigte sich, dass bei niedrigen Konzentrationen der Elemente in den Biomassen ein hoher Vergleichskoeffizient und damit eine schlechte Präzision erzielt werden. Der als Bewertungsmaßstab für die Präzision herangezogene Grenzwert des Vergleichskoeffizienten von 20% wurde im Brennstoff Holz bei der Analyse der Elemente Schwefel, Stickstoff und Chlor und im Brennstoff Stroh bei Schwefel zum Teil deutlich überschritten. Wird der Einfluss der Elementkonzentration auf den Variationskoeffizienten mit Hilfe der Horrat-Werte eliminiert, so stellt sich neben Schwefel, Stickstoff und Chlor auch der Wassergehalt als Charakteristikum mit zu hohem Vergleichskoeffizienten dar.

Um die verwendeten Analyseverfahren für Biomassen in Beziehung zu mit normierten Verfahren bei anderen fossilen Brennstoffen zu setzen, wurden vergleichend statistische Daten verschiedener Kohleringversuche hinzugezogen. Auch hier zeigt sich, dass für die Elemente Stickstoff und Schwefel die Variationskoeffizienten des Biomasserings deutlich schlechter als die der Kohleringversuche ausfallen. Für Chlor wurde sowohl in den Kohleringversuchen als auch im Ringversuch dieser Arbeit eine geringe Präzision der Ergebnisse erreicht.

Im Bereich der untersuchten Kurz- und Elementaranalyse wurde von den teilnehmenden Laboratorien eine sehr große Anzahl verschiedenster Analysemethoden verwendet. Der Analyseschwerpunkt (Brennstoff, Umwelt, Landwirtschaft) der Laboratorien hatte einen großen Einfluss auf die Wahl normierter Verfahren. Klassische Brennstofflaboratorien wählten häufig Analysemethoden der Kohleanalytik, umwelttechnische oder landwirtschaftliche Laboratorien Verfahren aus der Wasser- oder Pflanzenanalytik. Bei einigen Teilnehmern wurde auf normierte Verfahren verzichtet und es kamen reine internen Verfahrensabläufe zum Einsatz.

Im Folgenden werden die verwendeten Verfahren für die jeweiligen Elemente zusammengefasst und, aufbauend auf einer kombinierten grafischen und statistischen Auswertung, Methodenempfehlungen für die im Ringversuch untersuchten Elemente und Eigenschaften der Biomassen vorgestellt.

Der **Wassergehalt** wurde von allen Laboratorien im Trocknungsofen im Temperaturbereich zwischen 95 und 110°C in einer Luft- oder Stickstoffatmosphäre ermittelt. Als geeignete Methode hat sich eine Trocknung bei einheitlich festgelegter Temperatur oberhalb von 100°C unter Stickstoffatmosphäre herausgestellt.

Bei der Bestimmung des **Aschegehaltes** haben sowohl die Veraschungstemperatur als auch die Verweilzeit im Muffelofen einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis. Eine festgelegte Veraschungstemperatur unterhalb der in der Kohleanalytik üblichen 815°C (bevorzugt 550°C) und eine ausreichende Verweilzeit (6 h) erzielte hier die besten Ergebnisse.

Die Analyse von **Kohlenstoff** und **Wasserstoff** wurde fast ausschließlich mit dem Elementaranalysator durchgeführt. Die Ergebnisse weisen eine gute Vergleichbarkeit auf; sie liegen jedoch oberhalb der Präzision von vergleichend betrachteten Ringversuchen aus der Kohleanalytik.

Für die Bestimmung von **Stickstoff** wurde neben dem Elementaranalysator noch das Kjeldahl-Verfahren mit anschließender Titration verwendet. Die Kjeldahl-Methode erweist sich für beide untersuchten Brennstoffe als geeignet, der Elementaranalysator nur für Proben mit Stickstoffgehalten deutlich größer als 0,1%.

Bei der Analyse des **Schwefelgehaltes** sind sehr verschiedene Verfahren zum Einsatz gekommen. Neben dem Elementaranalysator wurden die DIN-Aufschlussmethoden der Kohleanalytik (Eschka Mischung bzw. Verbrennung im Sauerstoffstrom), Nassaufschlüsse mit und ohne Verwendung von Flusssäure und Verbrennungsaufschlüsse in der kalorimetrischen Bombe verwendet. Der Bestimmung erfolgte durch ICP-OES oder IC. Die Analyse mittels ICP-OES oder IC nach einem Nassaufschluss in der Mikrowelle oder Bombe liefert sehr präzise Werte. Der Einsatz von Flusssäure beim Aufschluss hat dabei keinen Einfluss auf das Analyseergebnis und kann somit entfallen. Die mit dem Elementaranalysator und nach DIN-Aufschlussmethoden bestimmten Werte streuen stark über den gesamten Bereich der Ergebnisse und sind daher für die Analyse von Schwefel in biogenen Festbrennstoffen nicht geeignet.

Die Bestimmung des **Chlorgehaltes** erfolgte ebenfalls durch die Verwendung sehr vielfältiger Analysemethoden. Neben einem Verbrennungsaufschluss in der kalorimetrischen Bombe wurden die Proben durch einfache Wasserelution oder Verbrennung im Sauerstoffstrom bzw. Verbrennung unter Knallgas aufgeschlossen. Die Messung der Konzentration wurde bevorzugt mittels IC oder Titrator vorgenommen. Im Ergebnis wird deutlich, dass eine einfache Wasserelution als Aufschlussverfahren bei halmgutartigen Biomassen sehr gut geeignet ist. Bei holzartigen Biomassen hingegen treten Minderbefunde auf, so dass dieses Verfahren nicht uneingeschränkt für alle Biomassearten zu empfehlen ist. Als für alle Biomassen geeignetes Verfahren stellte sich der Verbrennungsaufschluss in der Bombe unter Zugabe von H₂O₂ heraus. Ein Einfluss der Messmethode auf das Ergebnis konnte nicht festgestellt werden, so dass sowohl der IC als auch der Titrator verwendet werden können.

Der **Brennwert** wurde mittels Verfahren nach DIN 51900 oder ISO 1928 sehr präzise bestimmt. Die Möglichkeit eines vereinfachten Verfahrens ohne Zugabe von Wasser und den daraus resultierenden Korrekturen sollte in weiteren Untersuchungen überprüft werden.

Der **Flüchtigengehalt** konnte mit Methoden der Kohleanalytik (DIN 51720) präzise bestimmt werden.

Durch Aufheizen eines Probenkörpers in einer Luft- oder Stickstoffatmosphäre wurde das **Ascheschmelzverhalten** analysiert. Die eingesetzten Normverfahren (DIN 51730, ISO 540 und ASTM D 1857) unterscheiden sich hauptsächlich durch die verschiedenen Probenkörperformen. Manche Laboratorien hatten abweichend von der Norm die Laboraschen bei 550°C anstatt der vorgeschriebenen 815°C hergestellt. Wie bei der Aschegehaltsbestimmung spielt die Veraschungstemperatur eine entscheidende Rolle für die Zusammensetzung der entstehenden Aschen. Um die in einer Feuerungsanlage anfallenden Aschen in Hinblick auf ihr Ascheschmelzverhalten möglichst gut durch Laboraschen abbilden zu können, empfiehlt sich eine Veraschungstemperatur von 815°C unter oxidierender Atmosphäre. Im Rahmen dieses Ringversuchs konnte ein Einfluss der Probenkörperform nicht untersucht werden. Dieser sollte vor einer Empfehlung für ein geeignetes Verfahren ermittelt werden.

7.2 Chemische Fraktionierung

Die im Ringversuch untersuchten Methoden zur Bestimmung anorganischer Elemente in biogenen Festbrennstoffen basieren auf der Analyse veraschter oder aufgeschlossener Proben. Sowohl die organische als auch die anorganische Matrix der Biomassen wird dabei vor der eigentlichen Messung komplett zerstört. Wichtige Informationen über die Struktur oder die Bindungsformen der Elemente gehen dabei verloren. Diese vor allem im Hinblick auf eine Vorhersage des Verbrennungsverhaltens wichtigen Charakteristika des Brennstoffs können mit Hilfe der chemischen Fraktionierung bestimmt werden. Ein in der Literatur von BAXTER (1996) für Biomassen empfohlenes Verfahren wurde jedoch nicht explizit für diese entwickelt, sondern aus der Kohleanalytik übernommen und um nicht verifizierte Parameter erweitert.

Aufbauend auf den möglichen Einflussfaktoren der Fraktionierung, die durch das Diffusionsgesetz bestimmt werden, soll durch diese Arbeit weiterführende Untersuchungen ein möglichst zeiteffizientes und vergleichbares Verfahren entwickelt werden.

Basierend auf dem in der Literatur (BAXTER 1996) empfohlenen Verfahren wurden eigene Vorgaben und verfahrenstechnische Größen erweiternd hinzugezogen. Aus theoretischen Überlegungen zur Elution von Feststoffen ergaben sich mögliche Abhängigkeiten der Ergebnisse von der Temperatur und dem pH-Wert des Eluats, der Elutionsdauer, Lösungsmittelmenge, Rührgeschwindigkeit und der Korngröße des eingesetzten Brennstoffs. Neben den Einflussfaktoren, die durch das Diffusionsgesetz beschrieben werden, wird der Ablauf der Fraktionierung und die Anzahl der Verfahrensschritte untersucht.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Elutionsversuche zusammenfassend dargestellt, um daraus ein vergleichbares und zeiteffizientes Verfahren ableiten zu können.

Eine Variation der **Eluattemperatur** im Bereich von 25 bis 70°C bewirkt keine Veränderungen in den Konzentrationen der Elemente im H₂O Eluat. Bei den in Lösung gehenden Verbindungen handelt es sich hauptsächlich um Chloride, deren Löslichkeit nahezu

unabhängig von der Temperatur ist. Im NH_4Ac Eluat kann eine Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse festgestellt werden, die sich für die untersuchten Elemente jedoch sehr unterschiedlich darstellt. Der endotherme Lösungsvorgang der Verbindungen im HCl Eluat führt im letzten Elutionsschritt zu einer Reduktion der Elementkonzentrationen mit sinkender Lösungsmitteltemperatur. Die Temperatur des Lösungsmittels übt einen großen Einfluss auf die Ergebnisse der Fraktionierung aus und muss daher für ein einheitlich verwendbares und vergleichbares Verfahren vorgegeben werden.

Untersuchungen zum Verlauf des **pH-Werts** des Eluats zeigen während der gewählten Versuchsdauer vor allem im H_2O Eluat eine starke Abnahme der Werte im Bereich von zwei pH-Stufen. Elutionsversuche mit konstant gehaltenem pH-Wert beweisen, dass die Löslichkeit der untersuchten biogenen Festbrennstoffe nicht vom pH-Wert des Eluats abhängig ist. Ein aufwendiges pH-Stat-Verfahren kann somit entfallen.

Die **Dauer der Elution** wurde im Bereich von drei bis 24 Stunden variiert. Für die betrachteten Alkali- und Erdalkalimetalle erwies sich eine Elutionsdauer von drei Stunden als ausreichend, für Eisen erweist sich, stellvertretend für die metallischen Hauptascheelemente, erst eine sechsstündigen Elution als zufriedenstellend. Die Ergebnisse machen deutlich, dass die von BAXTER (1996) und ZEVENHOVEN (2001) vorgeschlagene Elutionsdauer von 24 Stunden deutlich zu hoch bemessen ist und ein auf sechs Stunden verkürztes Verfahren vergleichbare Ergebnisse liefert.

Die Variation des Verhältnisses von **Lösungsmittel- zu Feststoffmenge** resultiert in sehr unterschiedlichen Abhängigkeiten der untersuchten Elemente. Es konnten keine Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden. Die Ergebnisse weisen jedoch eindeutig auf eine Abhängigkeit der Löslichkeiten der untersuchten Elemente von dem gewählten Verhältnis von Lösungsmittel- zu Feststoffmenge hin. Um ein einheitliches und vergleichbares Verfahren zu entwickeln, muss daher diese verfahrenstechnische Größe vorgeschrieben werden.

Die Veränderung der **Rührgeschwindigkeit** im Versuchsablauf hat gezeigt, dass die Konzentration der Alkalien im Wassereluat mit sinkender Geschwindigkeit stark abnimmt. Dies ist auf eine Verbreiterung der Diffusionsschicht am Korn der Biomasse durch die geringere Durchmischung zurückzuführen. Im gewählten Zeitraum von drei Stunden können dadurch nicht mehr die gleichen Mengen an Alkalien in Lösung gehen wie bei einer deutlich dünneren Diffusionsschicht. Die Konzentrationen der Erdalkalimetalle und des Eisens in den Lösungen sind hingegen im gewählten Zeitraum unabhängig von der Rührgeschwindigkeit. Die Rührgeschwindigkeit muss daher als Variable für ein einheitliches Verfahren festgeschrieben werden.

Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Korns der eingesetzten Biomasse wurde durch Aufmahlen variiert. Wie aufgrund des Diffusionsgesetzes zu erwarten, lösen sich die betrachteten Elemente bei Verwendung von Biomassen mit großem mittleren **Korndurchmesser** und damit kleinerem Verhältnis von Oberflächen zu Volumen in wesentlich geringeren Mengen im Wassereluat als bei Versuchen mit fein aufgemahlten Feststoffen. Der mittlere Korndurchmesser hat einen bindenden Einfluss auf das Ergebnis und muss somit für ein einheitliches Verfahren vorgegeben werden.

Der Versuch, das sehr zeitaufwendige **sequentielle Fraktionierungsverfahren** durch ein paralleles und dementsprechend schnelleres Verfahren zu ersetzen, führte aufgrund der sehr schlechten Vergleichbarkeit der Ergebnisse der beiden Verfahren zu keinem positiven Ergebnis.

Die Anzahl von drei NH₄Ac Eluatschritten gefolgt von zwei HCl Schritten erwies sich bei den abschließenden Untersuchungen zum **Verfahrensablauf** als notwendig, um die betrachteten Elemente in den jeweiligen Lösungsmitteln in Lösung zu bringen.

7.3 Ausblick

Um das Ziel einer Verdopplung des Anteils erneuerbarer Energien am Bruttoenergieverbrauch der Europäischen Union von 6% im Jahre 1995 auf 12% im Jahre 2010 realisieren zu können, ist ein vermehrter Einsatz von biogenen Festbrennstoffen zur Strom- und Wärmezeugung unumgänglich. Biomasse deckt mit einem technischen Potential ca. 6% des Primärenergiebedarfs, davon werden zur Zeit nur 30% genutzt. Einer vermehrten Nutzung stehen meist die im Vergleich zu fossilen Brennstoffen hohen Energiebereitstellungskosten im Wege. Mit der Hilfe von normierten Brennstoffen, wie sie für fossile Energieträger schon sehr lange zur Verfügung stehen, können diese Kosten deutlich reduziert werden.

Mit Hilfe des in dieser Arbeit durchgeführten Ringversuchs zur Analytik biogener Festbrennstoffe gelang es zu verdeutlichen, dass die für die Überprüfung der Qualität des biogenen Brennstoffs zur Verfügung stehenden Methoden nicht immer befriedigende Ergebnisse liefern können. In erster Linie bereitet die Bestimmung der Elemente Stickstoff, Schwefel und Chlor im Hinblick auf die Präzision der Analysen große Probleme. Aufbauend auf die für diese Elemente erarbeiteten Methodenempfehlungen werden im Rahmen der Aktivitäten des Europäischen Instituts für Normung und eines europäischen Verbundprojekts weitere Untersuchungen durchgeführt, um Wiederhol- und Vergleichbarkeiten zu evaluieren und damit die Güte der Verfahren zu verifizieren. Die Europäische Normierungskommission überführt in einem nächsten Schritt diese Verfahren dann von der in eine technische Spezifikation. Nach einer fünfjährigen Testphase können diese dann in einer Europäischen Norm festgeschrieben werden.

Diese normierte chemische Analyseverfahren, die dem im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen speziellen Charakter der Biomassen gerecht werden, ermöglichen eine verlässliche und damit reproduzierbare Überprüfung der für die normierten biogenen Festbrennstoffe festgelegten Qualitätskriterien. Es wird die Grundlage für einen transparenten und dadurch effektiven Handel mit biogenen Brennstoffen geschaffen.

Ein weiteres Hindernis für den Einsatz biogener Festbrennstoffe stellen die im Vergleich zu fossil befeuerten Anlagen häufigen Stillstandszeiten der Verbrennungsanlagen dar. Hauptursache sind Betriebsprobleme wie Verschmutzung und Verschlackung der Feuerungen. Um das Verschmutzungsverhalten des eingesetzten biogenen Brennstoffs im Vorfeld

abschätzen zu können, wird in der Literatur ein Verfahren der chemischen Fraktionierung empfohlen. Der Verfahrensablauf wurde hierbei jedoch nicht entwickelt, sondern entweder von einem Kohleverfahren übernommen oder ohne Berücksichtigung von möglichen Einflussfaktoren auf das Ergebnis festgelegt.

Hauptaufgabe dieses Teils der Arbeit ist es daher, diese Einflussfaktoren zu erkennen und zu untersuchen, um ein dem Charakter der Biomasse entsprechendes normiertes Verfahren der chemischen Fraktionierung zu entwickeln.

Die vorliegenden Untersuchungen zur chemischen Fraktionierung von biogenen Festbrennstoffen konnten nachdrücklich aufzeigen, dass das zur Zeit verwendete Verfahren zur chemischen Fraktionierung keine vergleichbaren Ergebnisse liefert, da die große Anzahl der Einflussfaktoren nicht berücksichtigt wird. Aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeit sind in Tabelle 7-1 Parameter für ein zeiteffektives, einheitliches und dadurch vergleichbares Verfahren zur chemischen Fraktionierung von Biomassen aufgeführt.

Abbildung 7-1: Parametervorgaben für eine zeiteffektive und vergleichbare chemische Fraktionierung

Parameter	Temperatur [°C]			pH-Wert	Elutionsdauer	Lösung/Feststoff	Rührgeschwindigkeit	Korngröße	Verfahrensablauf	Elutionsschritte		
	H ₂ O	NH ₄ A	HCl							H ₂ O	NH ₄ A	HCl
				[-]	[h]	[ml/g]	[U/min]	[µm]	[-]			
CF	25	25	70	frei	6	13	750	75	sequentiell	1	3	2

Um die chemische Fraktionierung als wirkungsvolles Werkzeug bei der Vorhersage der Verschmutzungs- und Verschlackungseigenschaften eines biogenen Brennstoffs einsetzen zu können, müssen in einem nächsten Forschungsschritt gezielte Verbrennungsversuche die quantitativen Aussagen zur Freisetzung der Aschebildner während der Verbrennung untersuchen. Noch lässt sich nicht eindeutig bestätigen, dass die bei der Elution mit Wasser und Acetat in Lösung gehenden Elemente auch in diesem Umfang in einer Feuerung flüchtig werden und somit den Anteil der potentiellen Verschmutzungs- und Verschlackungsbildner ausmachen. Kann der quantitative Zusammenhang zwischen den Elementen bestätigt werden, die bei der Elution in Lösung gehen und die in der Feuerung flüchtig werden, ist die chemische Fraktionierung ein weiterer wichtiger Baustein in der Charakterisierung biogener Festbrennstoffe.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden die Grundlage nationaler und internationaler Vorhaben zur standardisierten Charakterisierung biogener Festbrennstoffe und tragen dazu bei, die thermische Nutzung von Biomassen in Europa weiter voran zu treiben.

Anhang

Inhaltsverzeichnis

Anhang 1: Analysemethodenempfehlungen aus der Literatur	111
Anhang 2: Teilnehmende Laboratorien des Ringversuchs.....	117
Anhang 3: Übersicht über Methoden und Methodencodes des Ringversuchs	118
Anhang 4: Ergebnistabellen des Ringversuchs.....	122
Anhang 5: Fragebogen des Ringversuchs	143
Anhang 6: Materialien und Brennstoff der chemischen Fraktionierung	156

Anhang 1: Analysemethodenempfehlungen aus der Literatur

Tabelle A1-1: Methodenempfehlungen Wassergehalt

Autor	Bestimmung
NIELSEN & WESTBORG (1992)	Referenzmethode ist die Destillation. Praxisübliche Bestimmung durch Trocken bei 100 bis 110°C mindestens 4 h, möglichst in N ₂ -Atmosphäre.
WESTBORG & NIELSEN (1994)	Prinzip: Trocknen der Probe im Ofen bei 105° ± 2°C in N ₂ -Atmosphäre bis zur Gewichtskonstanz. In der Regel reichen dafür 2 h aus. Die N ₂ -Zufuhr je h entspricht etwa 15mal dem Ofenvolumen, das Gewicht der Probe beträgt etwa 1 g bei einer Einwaagegenauigkeit von ± 0,1 g (Referenzen: BS 1016; ISO 11722).
OBERNBERGER (1998)	In Anlehnung an ÖNorm G 1074 (feste Brennstoffe), dreifache Wiederholung
HEEMSKERK (1998), BPM 4-02	Bestimmung nach ISO 589 (Steinkohle): Trocknen der gemahlene Probe bei 105° ± 5°C bis Gewichtskonstanz, wenigsten 2 Stunden. Wiederholbarkeit der Methode bei Gehalten <10 % beträgt 0,5 % abs., bei Gehalten > 10% fünf Prozent vom Mittelwert.
DIN 51731 (Holzpresslinge)	DIN 51718 (Feste Brennstoffe, Xylol-Verfahren)
Önorm M 71352, 7133, 7135	DIN 52183 für Holz (Trocknung bei 103°C)
PARIKH & al. (1994)	ASTM D3173 (Trocknung bei 104° – 110°C während 1 h oder bis Gewichtskonstanz), IR oder TGA; Unterschiede: 0,5 bis 1,0 %.

Tabelle A1-2: Methodenempfehlungen Aschegehalt

Autor	Bestimmung
NIELSEN & WESTBORG (1992)	Veraschung bei 550°C bis Gewichtskonstanz.
WESTBORG & NIELSEN (1994)	Veraschung in Anlehnung an SS 187171 (Biomasse) Probe von 1g mit einer Messgenauigkeit von $\pm 0,1$ mg bei Umgebungstemperatur in Ofen einbringen, Ofen auf 250° einstellen, diese Temperatur 30 min halten und dann auf 550 $\pm 10^\circ\text{C}$ erhöhen. Proben bis zum Erreichen von Gewichtskonstanz im Ofen belassen. Bei unvollständiger Veraschung etwas $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ hinzugeben und erneut 30 min lang 550°C aussetzen. Da Aschen von Biomassen oft stark hygroscopisch sind, ist im Exsikator auf Umgebungstemperatur abzukühlen.
OBERNBERGER (1998)	In Anlehnung an SS 187171 bei 550°C.
OBERNBERGER & al. (1998)	Veraschungstemperatur von 550°C um auch leichtflüchtige Elemente mitzubestimmen. [Entspricht Verfahren nach SS 187171, das bei NIELSEN & WESTBORG beschrieben wird]
HEEMSKERK (1998), BPM 4-01	Veraschen bei 550°C in Luft bis Gewichtskonstanz in Anlehnung an SS 187171. Validierung mit Referenzmaterial. Die Wiederholbarkeit/Reproduzierbarkeit bei Gehalten $< 10\%$ beträgt 0,2 bzw. 0,3 % absolut und bei Gehalten $> 10\%$ 2 bzw. 3 % vom Mittelwert.
DIN 51731 (Holzpresslinge)	DIN 51719 (feste Brennstoffe) bei abweichender Veraschungstemperatur von 550°C.
ÖNORM M 71352, 7133, 7135	DIN 51719 (feste Brennstoffe) bei 815°C.
PARIKH & al. (1994)	ASTM D3174 (Veraschung 1 h oder bis Gewichtskonstant bei 750°C) oder TGA (950°C); die Ergebnisse mit TGA liegen etwa 1% höher.
ASTM E870 (Holz)	ASTM D1102 (Holz) bei 560-600°C.
AGBLEVOR & al. (1997)	Veraschung bei $575^\circ \pm 25^\circ\text{C}$. Bezug der Ergebnisse auf wf (bei 105°C) (ASTM E1755-95).

Tabelle A1-3: Methodenempfehlung Kohlenstoff und Wasserstoff

Autor	Bestimmung
WESTBORG & NIELSEN (1994)	Keine Empfehlung einer bestimmten Methode. Prinzipiell sind mit den Bestimmungsprinzipien Elementaranalysator, Hochtemperaturverbrennung (ISO 609) und Bestimmung nach LIEBIG (ISO 625) zuverlässige Ergebnisse zu erzielen. Die beiden letzten Verfahren stellen Normverfahren dar. Werden bei einer Bestimmung mit einem Elementaranalysator Standardmaterialien zur Validierung und Eichung der Ergebnisse verwendet, sind die Ergebnisse mit denen der aufgeführten Normmethoden vergleichbar.
OBERNBERGER (1998)	Verbrennung mit nachgeschalteter gaschromatographischer Trennung (Elementaranalysator) in Anlehnung an ÖNorm G 1072
HEEMSKERK (1998), BPM 3-01	Verbrennung im O ₂ -Strom, Detektion im CHN-Analysator mittels IR als CO ₂ , Validierung mittels Referenzmaterials. Der Mindestgehalt beträgt 0,05%. Da mit geringen Probenmengen gearbeitet wird, kommt der Probenahme und Probenaufbereitung eine entscheidende Bedeutung zu.
FINBIO (1998)	ISO 609, ISO 625, DIN 51721 (feste Brennstoffe), ASTM D 5373
ÖNORM M 7132	DIN 51721 (feste Brennstoffe)

Tabelle A1-4: Methodenempfehlung Stickstoff

Autor	Bestimmung
WESTBORG & NIELSEN (1994)	Keine Empfehlung einer bestimmten Methode. Prinzipiell sind mit den Bestimmungsprinzipien Elementaranalysator und Kjeldahl (ISO 333) zuverlässige Ergebnisse zu erzielen. Kjeldahl stellt ein Normverfahren dar.
OBERNBERGER (1998)	Verbrennung mit nachgeschalteter gaschromatographischer Trennung (Elementaranalysator) in Anlehnung an ÖNorm G 1073
HEEMSKERK (1998), BPM 3-01	Verbrennung im O ₂ -Strom, Messung im CHN-Analysator mittels IR als N ₂ nach katalytischer Reaktion an Kupfer. Validierung mittels Referenzmaterial. Der Mindestgehalt beträgt 0,05 %. Da mit geringen Probenmengen gearbeitet wird, kommt der Probenahme und Probenaufbereitung eine entscheidende Bedeutung zu.
FINBIO (1998)	ISO 333, ISO 625, DIN 51722 (Kohle), ASTM D 5373.
DIN 51731 (Holzpresslinge)	DIN 51722-1 (Kohle) Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren
ÖNORM M 7132, M 7135	ASTM E 778 (Residue Derived Fuels).

Tabelle A1-5: Methodenempfehlung Schwefel

Autor	Bestimmung
NIELSEN & WESTBORG (1992)	Die mit automatischer Ausrüstung erzielten Werte zeigten eine gute Übereinstimmung, so dass keine Empfehlung für ein bestimmtes Verfahren gegeben wird.
WESTBORG & NIELSEN (1994)	Es werden mit verschiedenen Methoden vergleichbare Ergebnisse erzielt: <i>Prinzip 1:</i> Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe und Bestimmung des Sulfat-Gehaltes der Absorptionslösung (ASTM D 3177). <i>Prinzip 2:</i> Verbrennung im O ₂ -Strom und Bestimmung des Sulfat-Gehaltes in der Absorbtiionslösung. (DIN 51400 Teil 3, BS 1016 Part 6) <i>Prinzip 3:</i> Lösung in Säure (Salpetersäure/überchlorige Säure) und Bestimmung des Sulfat-Gehaltes mit ICP-OES. <i>Prinzip 4:</i> automatisierte Bestimmung (LECO CS 225, LECO SC 132) Wenn automatisierte Bestimmungsmöglichkeiten genutzt werden, müssen die Ergebnisse mittels Kontrollbestimmungen nach Prinzip 1 oder 2 abgesichert werden, da es zur Validierung der Ergebnisse keine geeigneten Referenzmaterialien gibt.
OBERNBERGER (1998)	Verbrennung mit nachgeschalteter gaschromatographischer Trennung (Elementaranalysator) in Anlehnung an ÖNorm G 1071, <i>oder</i> Nasshomogenisierung und Voraufschluss von 20 g Probe mit 20 ml HNO ₃ (65%) und 10 ml HF (40%) nach PANHOLZER (1995). Mehrstufiger Säure-Druck-Aufschluss der vorhomogenisierten Probe (äquivalent zu 0,4 g wf der Originalprobe) unter Zugabe von HNO ₃ . Messung mit ICP-OES bzw. GFAAS bei Problemen mit der Nachweisgrenze.
HEEMSKERK (1998), BPM 3-03	Aufschluss in Berghofbombe mit HNO ₃ und HF (NVN 2507-C); Bestimmung mit ICP-OES. Zur Validierung der Ergebnisse soll Referenzmaterial eingesetzt werden. Referenzmethode ist das Eschka-Verfahren nach ISO 334-1992.
FINBIO (1998)	ISO 334, DIN 51724 (feste Brennstoffe), ASTM D 4239
DIN 51731 (Holzpresslinge)	DIN 51724-1 (Hochtemperaturverbrennung im Sauerstoffstrom mit anschließender Titration der entstehenden Schwefelsäure <i>oder</i> Eschka-Verfahren. Sachliche Übereinstimmung mit ISO 334-1975 (Eschka-Verfahren) bzw. ISO 351-1975 (Hochtemperaturverbrennung).
ÖNORM M 7132, M 7135	DIN 51724-1 (feste Brennstoffe).

Tabelle A1-6: Methodenempfehlung Chlor

Autor	Bestimmung
NIELSEN & WESTBORG (1992)	Als Referenzmethode ist eine Methode vorzusehen, die den Gesamtchlorgehalt bestimmt. Für den Alltagsgebrauch sind auch Bestimmungsverfahren für den Chloridgehalt vorstellbar, dann sollte dies jedoch bei den Ergebnissen angegeben werden.
WESTBORG & NIELSEN (1994)	Es werden mit verschiedenen Methoden vergleichbare Ergebnisse erzielt: <i>Prinzip 1:</i> Verbrennung in der Kalorimetrischen Bombe und Bestimmung des Chloridgehaltes der Absorptionslösung (ASTM D 2361 für Kohle). <i>Prinzip 2:</i> Verbrennung im O ₂ -Strom und Bestimmung des Chloridgehaltes in der Absorptionslösung (BS 1016 Part 8, ISO 352). <i>Prinzip 3:</i> Verbrennung nach SCHÖNIGER und potentiometrische Bestimmung des Chloridgehaltes. <i>Prinzip 4:</i> RFA. <i>Prinzip 5:</i> Aufschluss mit verd. HNO ₃ und potentiometrische Bestimmung des Chloridgehaltes (AOAC 32.034). Bei Prinzip 5 handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung des Chloridgehaltes (und nicht des Gesamtchlorgehaltes wie bei den anderen Verfahren). Kommt es zur Anwendung soll das – trotz guter Übereinstimmung der erzielten Ergebnisse mit Verfahren zur Bestimmung des Gesamtchlors – angegeben werden. Gleiches gilt für Aufschlussverfahren mit H ₂ O oder NaOH.
OBERNBERGER (1998)	Verbrennungsaufschluss (Kalorimetrische Bombe) und IC in Anlehnung an ÖNorm EN ISO 10 304-1 (Abwasser)
HEEMSKERK (1998), BPM 3-04	Drei empfohlene Methoden (darunter keine Methode zur Bestimmung von Chlorid): <i>Prinzip 1:</i> Verbrennung bei 850° und vollständige Überführung des Chlors in Salzsäure, Messung mittels Coulometrie. <i>Prinzip 2:</i> Verbrennung in Sauerstoffbombe und Bestimmung mittels IC <i>Prinzip 3:</i> NaCO ₃ /K ₂ CO ₃ -Schmelzaufschluss (NEN 3106-2) und Messung mit IC (NEN-EN-ISO 10304-1). Validierung mittels Referenzmaterials. Gültigkeit für den Konzentrationsbereich von 0,1 bis 25.000 mg/kg. Da mit geringen Probenmengen gearbeitet wird, kommt der Probenahme und Probenaufbereitung eine entscheidende Bedeutung zu.
FINBIO (1998)	ISO 587, DIN 51727 (feste Brennstoffe), ASTM D 2361 (Kohle)
DIN 51731 (Holzpresslinge)	DIN 51727 (Verbrennung im Sauerstoffstrom, Umsetzen des Chlorids mit Quecksilber (II)-thiocyanat und photometrische Bestimmung von Eisen (III)-thiocyanat nach Zugabe von Eisen (III)-Ionen).
ÖNORM M 7135 (Holz)	DIN 51727 (feste Brennstoffe).

Tabelle A1-7: Vergleichsvariationskoeffizienten (VK) und Anzahl der teilnehmenden Laboratorien (n) für bestimmte Labor-Methoden-Kombinationen in abgeschlossenen Ringversuchen, Teil Elementar- und Kurzanalyse (* = Werte errechnet, siehe Anmerkungen)

Gruppe Autor	strohartig						holzartig							
	HARTMANN et al. (1999)		NIELSEN und WESTBORG (1992)*		OBERNBERGER et al. (1998)		SAMUELS- SON et al. (o.J.; 1998)*		HARTMANN et al. (1999)		OBERNBERGER et al. (1998)		SAMUELSSON und al. (o.J.; 1998)*	
Brenn- stoff	Winter- weizenstroh	Weizenstroh, aus- gewaschen	Weizenstroh, Probe ungemahlen	Weizenstroh , Probe gemahlen	Weizenstroh, Aufschluss- lösung	(Rohglanz- gras)	Fichte	Rinde (v.a. <i>Fichte</i>), ungemahlen	Rinde (v.a. <i>Fichte</i>), gemahlen	Kiefer	Weide			
	VK [%]	n	VK [%]	n	VK [%]	n	VK [%]	n	VK [%]	n	VK [%]	n	VK [%]	n
Wasser	—	—	8,43	11	—	—	—	—	73,3	13	—	—	—	—
Asche allg.	—	—	4,88	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
550°C	—	—	—	—	7,30	4	1,40	4	—	—	3,90	12	—	—
815°C	—	—	—	—	4,40	6	2,60	6	—	—	—	—	1,40	6
C	4,60	3	1,30	6	—	—	—	—	0,60	3	—	—	—	—
Cl	15,9	3	9,29	6	13,0	7	9,90	7	—	—	18,8	8	21,4	4
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,2	8	—	—
H	20,3	2	5,80	4	—	—	—	—	—	—	5,10	4	—	—
N	7,3	4	10,20	5	—	—	—	—	—	—	17,2	6	17,2	5
S	51,6	5	15,56	5	18,0	12	5,70	12	32	6	20,4	8	51,6	5
													21,0	12
													21,0	12
													55,9	6
													35,6	7

Erläuterungen: Berechnung des VK bei SAMUELSSON et al. (o.J.; 1998) aus Grenzdifferenz, t-Quantil und Mittelwert, bei NIELSEN und WESTBORG (1992) aus Standardabweichung und Mittelwert.

Anhang 2: Teilnehmende Laboratorien des Ringversuchs

Tabelle A2-1: Teilnehmende Laboratorien

ASG Analytik Service GmbH, Neusäß
Bayerische Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft, Freising
Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Freising
Chemisches Untersuchungslabor Dr. Lörcher, Ludwigsburg
DBI-AUA GmbH, Freiberg
dk-TEKNIK, Energy and Environment, Søborg, Dänemark
Dr. Weßling Laboratorien GmbH, Bochum
ECN, Petten, Niederlande
EMPA, Dübendorf, Schweiz
Forschung und Qualitätszentrum, Eisenhüttenstadt
Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut Holzforschung, Braunschweig
GALAB, Geesthacht
Hessische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Kassel
Institut Dr. Nuß, Bad Kissingen
Institut Fresenius, Berlin
KEMA, Arnheim, Niederlande
Labor für Umweltanalytik Umlab GmbH, Kassel
Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA), Bonn
LUFA der Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe, Münster
LUFAHalle
LUFA Hameln
LUFA Oldenburg
Lausitzer Analytik GmbH, Schwarze Pumpe
Luxcontrol S.A., Esch, Luxemburg
NAFU-Labor GmbH & Co KG, Berlin
PETROLAB GmbH, Speyer
Rüdersdorfer Zement GmbH, Abt Qualitätswesen, Rüdersdorf
Ruhranalytik, Laboratorium für Kohle und Umwelt, Herne
SH Energie A/S, Aabenraa, Dänemark
LUFA Augustenberg, Karlsruhe
Laboratory for Chemistry and Biomass, Umeå, Schweden
Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Abt Untersuchungswesen für Landwirtschaft, Ernährung und Umwelt / LUFA, Jena
Umweltanalytik Dr. Rietzler & Kunze GbR, Freiberg
Universität Hohenheim, Institut für Pflanzenbau und Grünland (340), Hohenheim
Universität Hohenheim, Institut für Pflanzenernährung (330), Hohenheim
Universität Hohenheim, Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie (710), Stuttgart
Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Stuttgart
WISA- Laboratorium GmbH, Frankfurt/Oder

Anhang 3: Übersicht über Methoden und Methodencodes des Ringversuchs

Tabelle A3-1: Codierung der Wassergehaltsbestimmung

Prinzip	Temperatur	Atmosphäre
L Trocknung bei 95°C		a Umgebungsluft
M Trocknung oberhalb von 100°C	b 103°C	a Umgebungsluft
	c 105°C	b Stickstoff
	d 106°C	
	e 110°C	
	f 120°C	
	N Karl-Fischer-Methode	

Tabelle A3-2: Codierung der Aschegehaltsbestimmung

Prinzip	Temperatur	Dauer
O Muffelofen bei 550°C		a 1-3h
		b 4-6h
		c > 15h
P Muffelofen bei 600-800°C	b 600°C	a 1-3h
	c 750°C	b 4-6h
	d 775°C	c > 15h
	e 800°C	
Q Muffelofen ≥ 815°C	a 815°C	a 1-3h
	b 900°C	b 4-6h
		c > 15h

Anmerkung: Der Buchstabe der ersten Spalte (Prinzip) entspricht dem 2. Buchstaben (Bestimmungsschritt) der Codierungstabelle des Allgemeinteils.

Tabelle A3-3: Codierung der Aufschlussmethoden

Prinzip	Reagenzien	Sonstiges	
2 Druckaufschluss (ohne HF)	2 HNO ₃	3 Kalorimetrische Bombe	
	2 HNO ₃	11 Mikrowelle	
	5 H ₂ O	3 Kalorimetrische Bombe	
	6 NaOH/H ₂ O ₂	3 Kalorimetrische Bombe	
	7 NaCO ₃ /NaHCO ₃ /H ₂ O ₂	3 Kalorimetrische Bombe	
	8 HNO ₃ /H ₂ O ₂	11 Mikrowelle	
	9 NaOH	2 Wurzschmitt Bombe	
	10 (NH ₄) ₂ CO ₃ x H ₂ O	3 Kalorimetrische Bombe	
	11 Na ₂ CO ₃ /H ₂ O ₂	3 Kalorimetrische Bombe	
	12 Na ₂ CO ₃	3 Kalorimetrische Bombe	
	3 Druckaufschluss (mit HF)	1 HNO ₃ /HF/H ₃ BO ₄	3 Kalorimetrische Bombe
		1 HNO ₃ /HF/H ₃ BO ₄	11 Mikrowelle
3 HNO ₃ /HClO ₄ /HF		3 Kalorimetrische Bombe	
4 Sonstiger Nassaufschluss (ohne HF)	2 HNO ₃	99 Offener Aufschluss	
	5 Na ₂ CO ₃ /MgO (Eschka)	98 Ofen	
	9 Kjeldahl		
5 Trockenveraschung (ohne HF)	17 Soda Lösung		

Prinzip	Sonstiges
7 Schmelzaufschluss	
8 Verbrennungsaufschluss	13 Verbrennung im Sauerstoffstrom; Rückstand in wässriger H ₂ O ₂ -Lsg.
	14 Verbrennung im Sauerstoffstrom; Rückstand in Essigsäure / Acetat
	15 Verbrennung im Sauerstoffstrom; 1. Wf. NH ₃ /2. Wf. NaOH
	16 Wickbold (Knallgasflamme); NaOH
	17 Liebig
	01 Elementaranalysator
9 Eluieren mit Wasser	13 10 g auf 250 ml Wasser (heiß)
	14 5 g auf 250 ml (heiß)
0 Originalsubstanz	21 Pressling

Anmerkung: Die Zahl der ersten Spalte (Prinzip) entspricht der 2. Ziffer (Aufschluss) der Codierungstabelle des Allgemeinteils. Zum besseren Verständnis der Tabelle wird ein Beispiel gegeben: <253> aus Tabelle 107 bezeichnet einen Druckaufschluss ohne HF (2) unter Zugabe von H₂O (5) in einer kalorimetrischen Bombe (3)

Tabelle A3-4: Codierung der Brennwertbestimmung

Prinzip		Durchführung					
1	Adiabat	1	Wie erhalten				
2	Isotherm	2	Pelletisiert	0	Ohne zusätzliches Wasser in der Bombe	0	Keine Verbrennungshilfen
				1	Mit Zusatzwasser	1	Mit Verbrennungshilfen
				2	10 ml	2	PE-Beutel
				3	5 ml	3	Acetobutyrat
				4	1 ml	4	Gelatine

Tabelle A3-5: Codierung der Bestimmung des Ascheschmelzverhalten

Verwendet Norm		Umgebungsbedingungen		Veraschungstemperatur	
1	DIN 51730-84	A	Reduzierend	1	550°C
2	DIN 51730-98	B	Oxidierend	2	815°C
3	ASTM 1857-94				
4	ISO 540				

Tabelle A3-6: Übersicht über die im Ringversuch verwendeten Methoden

Labor	Bestimmung Code: Tab. A3-1	Bestimmung Code: Tab. A3-2	Aufschluss Code siehe Tabelle A3-3					Durchführung Code: Tab. A3-4	Norm Code: Tab. A3-5	Atmosphäre	Veraschungs- temperatur
	H ₂ O	Asche	C	H	N	S	Cl	Ho	Ascheschmelzverh.		
11	Mdb	Ob	801	801	801	253	2103	2201	4	A	1
12		Qaa				4598	45-				
13	Mca	Pdb			49	8-	813				
14			801		801						
15			801			801					
16			801		801	801					
17	Mca	Ob	8-	817	49	253					
20	Mba	Oa	801		801	2811	517				
21	La	Ob			49	-					
22					49		9-				
23	Mca	Oc	801		801	2811					
24	Mca	Oc	801		801	801	913				
25	Mba	O-	801	801	8-	801	021				
27	Mba	Oa	801		801	-	9-				
28	Mca	O-									
29						021	021				
30	Mca	Oa				2811					
32	La	Q-	8-		49	801	2113				
33	Mca	Pbb	801		49	801	814				
34	Mca	-a	8-		49	4598	2123				
35	La					263	263				
36	Mdb	Ob	801	801	801	813	8-	2131	2	A/B	2
37	Mca	Oa	801	801	801	801	45-	2230	3	B	1
41	N										
42	Mca	Qab	801	817	49	816	816				
43	Mdb	Oa	801	801	801	801	2123	1122	1	B	1
44	Mba	Ob									
45	N	Pea	801	801	801	801	814	1123			
46	Mfb	Qaa	801	801	801	801	813	1130	1	B	2
47	Mcb	Oc	801	801	801	253	914	2140			
48	Mca	Qab	801	801	801	801	914				
49	Mea	Qa-	801	801	801	816	816	2130	1	B	2
50	Mca	Ob	801	801	801						
51	Mca	Ob	801	801	49	273	273	1120			
52	Mca	Oa	8-	817	49	8-	815	1104			
53	Mca	O-	801	801	801						
54	Mca	Ob	801	801	801	333	253	1200			
55	M-b	Oa	801	801	801	313	3-	1140	4	B	1
56	Mcb	O-	801	801	801	801	263	1100	3	B	1
57							4299				
58				49			292				
59		Oc				313	253	2140			
60		Oc				3111	253				
61		Oc				253	914				
62						801					
63	Mcb	Qba				263	253				
64	Mca										
65	Mca					2211					
66						7-					
69		Pba									
70		Qaa									
71		Qba									

Anhang 4: Ergebnistabellen des Ringversuchs

Tabelle A4-1: Daten Wassergehalt [%] in Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	6,22	6,24	6,32	6,27			6,26	0,04
13	6,4	6,4	6,3				6,4	0,06
17	5,8	5,8	5,9	5,9	5,8		5,8	0,06
20	6,00	5,94	6,02	5,98			5,99	0,03
21	5,37	5,40	5,39	5,36			5,38	0,02
23	5,85	5,84	5,96	5,96			5,90	0,08
24	5,8	6,0	6,0	5,8			5,9	0,12
25	4,30	4,40					4,35	0,07
27	5,42	5,44	5,42	5,34			5,41	0,04
28	5,84	5,81	5,92	5,88			5,86	0,05
30	6	6	6				6	0,00
32	5,12b	7,06b	6,05	5,85			5,95	0,80
33	6,0	5,9b	6,2	6,2			6,1	0,15
34	4,91a	4,59a					4,75	0,23
35	5,41	5,80b	5,59	5,37b			5,50	0,20
36	4,9a	5,2a					5,1	0,21
37	6,05	6,08b	5,65b	5,69b	5,97	5,96	5,96	0,18
41	5,5	5,5	5,7	5,7			5,6	0,16
42	6,6	6,7	6,7	6,5b			6,6	0,10
43	5,92	5,92	5,89	5,81			5,89	0,05
44	5,74b	7,10b	6,46b	5,85b			6,16	0,63
45	6,16	6,17	6,14	6,15	6,14		6,15	0,01
46	6,3	6,4	6,2b	6,5b			6,4	0,13
47	6,24						6,24	0,00
48	5,33	5,29	5,27	5,24			5,28	0,04
49	3,8a	3,8a					3,8	0,00
50	6,78a	6,77a	6,77a	6,78a	6,78a	6,77a	6,78	0,01
51	5,91	5,90	5,90	5,89			5,90	0,01
52	5,71b	5,57	5,41b				5,57	0,15
53	5,81	5,83	5,80	5,80			5,81	0,01
54	5,79	5,92					5,86	0,09
55	6,26	6,28	6,27	6,26			6,27	0,01
56	6,36	6,25					6,31	0,08
63	6,02	6,05	6,04	6,04			6,04	0,01
65	6,5	6,6	6,4b	6,7b			6,6	0,13

Anmerkungen: L = Laboratorium, a = gewichtete Labormittelwerte, b = gewichtete Einzelwerte

Tabelle A4-2: Endkennndaten des Wassergehaltes im Brennstoff

	Fichtenholz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	35,0	36,0
Anzahl vorliegender Messwerte	128	129
Robuster Mittelwert MW [%]	5,89	6,17
Spannweite der Mittelwerte [%]	3,80- 6,78	3,95 – 7,31
Wiederholstandardabweichung [%]	0,09	0,09
Wiederholbarkeit [%]	0,24	0,24
Wiederholvariationskoeffizient [%]	1,48	1,39
Vergleichsstandardabweichung [%]	0,47	0,51
Vergleichbarkeit [%]	1,36	1,41
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	7,99	8,22

Tabelle A4-3: Daten Wassergehalt [%] in Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	6,68	6,68	6,69	6,69			6,69	0,006
13	6,7	6,8	6,6				6,7	0,10
17	6,0	6,0	5,9	6,0	5,8b		6,0	0,09
20	6,22	6,15	6,22				6,20	0,04
21	5,72	5,72	5,71	5,71			5,72	0,006
23	5,83b	5,97b	6,22b	6,23b			6,10	0,20
24	5,9b	6,0	6,3b	6,2			6,1	0,18
25	4,6a	4,6a					4,6	0,00
27	5,54	5,52	5,48	5,50			5,51	0,03
28	6,07	6,02	6,10	6,12			6,08	0,04
30	6	6	6				6	0,00
32	6,53b	6,38	6,14b	6,35			6,37	0,16
33	6,3	6,4b	6,2	6,2			6,3	0,10
34	5,00a	4,84a					4,92	0,11
35	6,44b	6,02b	6,00b	6,67b			6,23	0,33
36	5,6b	6,0b					5,8	0,28
37	6,62b	6,60b	6,10b	6,08b	6,36	6,38	6,37	0,23
41	5,60	5,60	5,50	5,40b			5,54	0,10
42	6,90b	6,60b	6,80	6,70			6,75	0,13
43	6,09	6,10	6,23	6,14			6,14	0,06
44	6,99b	6,63b	6,87	6,80			6,84	0,15
45	6,40	6,40	6,42	6,43	6,38		6,41	0,02
46	6,40b	6,70	6,80b	6,60			6,65	0,17
47	6,66						6,66	0,00
48	5,61	5,62	5,58	5,54			5,59	0,04
49	3,9a	4,0a					4,0	0,07
50	7,31a	7,31a	7,32a	7,32a	7,31a	7,31a	7,31	0,005
51	6,14	6,18	6,18	6,17			6,17	0,02
52	6,25	6,15	6,08				6,15	0,09
53	6,13	6,17	6,14	6,15			6,15	0,02
54	6,40b	6,17b					6,29	0,16
55	6,65	6,67	6,65	6,66			6,66	0,01
56	6,70	6,89					6,80	0,13
63	6,19	6,18	6,19	6,19			6,19	0,005
64	5,62	5,73					5,68	0,08
65	6,6	6,5b	6,7	6,7			6,6	0,10

Tabelle A4-4: Daten des Aschegehaltes [%wf] von Holz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	1,14	1,13	1,14	1,08			1,12	0,03
12	1,12	1,07	1,10	1,14			1,11	0,03
13	1,7b	1,5	1,4b	1,5			1,5	0,13
17	1,60	1,70b	1,70b	1,60	1,60		1,63	0,06
20	1,45	1,46	1,43	1,45			1,45	0,01
21	1,59	1,59	1,55	1,63			1,59	0,03
23	1,57	1,53	1,56	1,60			1,57	0,03
24	1,70a	1,91a	1,81a	1,70a			1,76	0,10
25	1,3	1,3					1,3	0,00
27	1,44	1,44	1,40	1,46			1,44	0,03
28	1,55	1,51	1,57	1,65b			1,56	0,06
30	1,3	1,3	1,3				1,3	0,00
32	1,20b	1,30	1,30	1,30			1,29	0,05
33	0,76a	0,80a	0,90a				0,80	0,07
34	1,56	1,58					1,57	0,01
35	1,12	1,10	1,10	1,13	1,29b	1,29b	1,14	0,09
36	1,54	1,54	1,45	1,47			1,50	0,05
37	1,53	1,47	1,64b	1,57	1,47	1,49	1,51	0,07
42	1,3	1,3	1,3	1,3			1,3	0,00
43	1,54	1,50	1,47	1,51			1,51	0,03
44	1,44	1,43	1,43	1,46			1,44	0,01
45	1,16	1,10	1,17	1,15			1,15	0,03
46	1,20	1,20	1,20	1,40b			1,22	0,10
47	1,05b	1,21b	1,05b	1,30b			1,13	0,12
48	1,20b	1,37	1,30	1,34			1,32	0,07
49	1,19	1,21					1,20	0,01
50	0,91a	0,98a	0,95a	0,92a	0,94a	0,94a	0,94	0,02
51	1,52	1,49	1,45	1,41			1,47	0,05
52	1,52	1,44	1,43				1,46	0,05
53	1,75a	1,71a	1,87a	1,83a			1,79	0,07
54	1,46	1,39					1,43	0,05
55	1,55	1,39b	1,48	1,51			1,50	0,07
56	1,50b	1,64b					1,57	0,10
57	1,01	1,05	1,04				1,03	0,02
59	1,16	1,20	1,04b	1,25b			1,18	0,09
60	1,04b	1,10b	1,27b	1,24b			1,17	0,11
61	1,13	1,11	1,22b	1,17			1,15	0,05
69	1,46	1,51					1,49	0,04
70	1,24	1,15					1,20	0,06
71	1,10	1,10	1,12				1,11	0,01

Identische Laboratorien:/11,12/;/45,63/;/47,59,60,61/;/52,57,71/;/34,69,70/

Tabelle A4-5: Endkennndaten des Aschegehaltes im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	40	41
Anzahl vorliegender Messwerte	148	151
Robuster Mittelwert MW [% wf]	1,35	6,39
Spannweite der Mittelwerte [% wf]	0,80 - 1,79	5,87 - 7,09
Wiederholstandardabweichung [% wf]	0,05	0,06
Wiederholbarkeit [% wf]	0,14	0,17
Wiederholvariationskoeffizient [%]	3,71	0,97
Vergleichsstandardabweichung [% wf]	0,23	0,27
Vergleichbarkeit [% wf]	0,64	0,73
Vergleichsvariationskoeffizient %]	17,03	4,15

Tabelle A4-6: Daten des Aschegehaltes [%wf] von Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	6,35	6,40	6,41	6,42			6,40	0,03
12	6,13	6,15	6,25	6,24			6,19	0,06
13	6,40	6,30	6,30	6,30			6,33	0,05
17	6,80	6,70	6,80	6,70			6,75	0,06
20	6,58	6,67	6,63	6,58			6,62	0,04
21	6,33	6,29	6,24	6,28			6,29	0,04
23	6,59	6,65	6,60	6,52			6,59	0,05
24	7,03a	7,14a	7,14a	7,03a			7,09	0,06
25	6,7	6,7					6,7	0,00
27	6,44	6,42	6,40	6,38			6,41	0,03
28	6,77	6,60b	6,71	6,71			6,70	0,07
30	6,4b	6,5	6,6b				6,5	0,10
32	6,10	6,10	6,10	6,00			6,08	0,05
33	6,50	6,50	6,30b				6,46	0,12
34	6,60	6,63					6,62	0,02
35	6,09	6,12	6,04	6,03	6,15	6,11	6,09	0,05
36	6,53b	6,68	6,66	6,62			6,63	0,08
37	6,57	6,52b	6,72b	6,71b	6,65	6,59	6,63	0,08
42	6,1	6,1	6,1	6,1			6,1	0,00
43	6,38	6,50b	6,35	6,30			6,37	0,09
44	6,38	6,45	6,48	6,48			6,45	0,05
45	6,37	6,35	6,46	6,40			6,40	0,05
46	6,3b	5,9b	6,8b	5,8b			6,1	0,46
47	6,09b	6,14	6,21	6,34b			6,18	0,11
48	6,26	6,17b	6,31	6,26			6,25	0,06
49	6,05	5,98					6,02	0,05
50	6,10	6,05	6,15	6,0b	6,10	6,2b	6,10	0,07
51	6,73	6,71	6,75	6,63			6,80	0,05
52	6,73	6,79	6,71				6,74	0,04
53	6,38	6,41	6,35	6,42			6,39	0,03
54	6,35	6,37					6,36	0,01
55	6,73	6,64					6,69	0,06
56	6,43	6,55					6,49	0,09
57	6,31	6,10	6,22				6,24	0,07
59	6,15	6,11	6,22	6,26			6,19	0,07
60	6,37	6,34	6,36	6,32			6,35	0,02
61	6,33	6,29	6,31	6,32			6,31	0,02
63	5,96a	5,91a	5,90a	5,83a	5,82a	5,79a	5,87	0,07
69	6,46	6,42					6,44	0,03
70	6,20	6,08					6,14	0,09
71	6,23	6,14	6,18				6,18	0,05

Identische Laboratorien:/11,12;/45,63;/47,59,60,61;/52,57,71;/34,69,70/

Tabelle A4-7: Daten der C-Konzentration [% wf] in Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	52,14	52,25	52,18	52,25			52,21	0,05
14	49,81	49,69	49,77	49,62			49,72	0,09
15	52,40	52,80	52,56	52,37	52,57	52,52	52,5	0,15
16	47,34	47,04	47,42	47,28	47,24	47,25	47,26	0,13
17	48,9	49,4b	47,7b	50,4b	48,4b	48,7	48,8	0,92
20	50,4	50,4	50,1	50,3			50,3	0,14
23	50,43	50,21	50,40	50,64			50,42	0,18
24	50,1	50,1	49,7	49,8			49,93	0,20
25	51,7	51,8	51,9	52,3b			51,9	0,26
27	47,4a	46,4a	46,7a	46,9a			46,8	0,42
32	48,66	48,60	48,37	48,30			48,48	0,18
33	48,0	47,8	47,2b				47,8	0,42
34	44,3a	40,5a	39,4a	45,2a			42,4	2,83
36	49,96	50,16	49,94	50,10			50,04	0,18
37	50,6	50,0b	50,9	50,7			50,7	0,39
42	46,98a	47,09a	47,08a	46,87a			47,09	0,10
43	51,9	51,6	51,9	51,7			51,8	0,15
45	51,33	51,19	51,25	51,20			51,24	0,06
46	50,5	50,4	50,6	50,6			50,5	0,10
47	50,7b	50,0b	51,1b	50,1b			50,4	0,52
48	51,07	50,74	50,78	51,3b			50,94	0,29
49	47,11a	47,04a					47,08	0,05
50	49,1b	48,2b	48,1b	48,9b	48,3	48,7	48,5	0,41
51	49,84	49,85	49,79	49,66	49,87	49,85	49,81	0,08
52	50,5b	49,9b					50,2	0,42
53	50,35	50,28	50,12	49,82b			50,17	0,24
54	50,3	50,4					50,4	0,07
55	50,54	50,36	50,66	50,62			50,55	0,13
56	48,16	50,15	49,77	49,92			49,50	0,79

Identische Laboratorien: /15,16/

Tabelle A4-8: Endkennndaten der C-Konzentration im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	29	29
Anzahl vorliegender Messwerte	119	119
Robuster Mittelwert MW [% wf]	49,7	45,5
Spannweite der Mittelwerte [% wf]	42,4-52,5	38,4-47,9
Wiederholstandardabweichung [% wf]	0,22	0,25
Wiederholbarkeit [% wf]	0,64	0,69
Wiederholvariationskoeffizient [%]	0,46	0,54
Vergleichsstandardabweichung [% wf]	1,99	1,80
Vergleichbarkeit [% wf]	5,50	5,00
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	4,00	3,97

Tabelle A4-9: Daten der C-Konzentration [% wf] in Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	47,98	47,77	48,00	47,86			47,90	0,11
14	45,46	45,40	45,39	45,40			45,41	0,03
15	47,33b	47,68	47,59	47,83	47,90	47,85	47,73	0,22
16	43,41	43,23	43,30	43,17	43,50	43,31	43,37	0,12
17	45,80b	45,60b	46,00b	44,70b	44,80b	44,90b	45,25	0,57
20	46,1	46,1	46,2	46,2			46,2	0,06
23	43,28	43,01	43,55	43,26			43,27	0,22
24	45,8	45,9	45,9	45,7			45,8	0,10
25	47,2	47,2	47,2	47,4			47,3	0,10
27	42,7a	43,0a	42,7a	43,2a			42,9	0,25
32	44,04	44,29	43,97	43,69b			44,01	0,25
33	41,5a	43,5a	42,7a				42,7	1,01
34	44,1	43,7	40,2b	44,2			43,9	1,91
36	45,98	46,33	46,16	45,98			46,11	0,17
37	46,6	46,2	46,5	46,4			46,4	0,17
42	38,4a	38,5a	38,3a	38,3a			38,4	0,10
43	46,9	47,0	46,9	47,0			47	0,06
45	46,77b	46,41	45,66b	45,95			46,18	0,49
46	46,1	46,2	46,3	46,2			46,2	0,08
47	46,4	45,8	46,7b	45,8			46,1	0,45
48	46,34	46,08	46,40	46,41			46,31	0,16
49	43,18	43,29					43,24	0,08
50	46,7b	46,0	45,9	44,8b	44,9b	46,2	46,0	0,75
51	45,50	45,57	45,41	45,36	45,29	45,67	45,47	0,14
52	46,1	46,3					46,2	0,14
53	45,35	45,32	45,07	44,85b			45,17	0,24
54	46,4b	47,1b					46,8	0,50
55	45,95	46,20	46,19	46,19			46,13	0,12
56	45,56	46,45	46,08	45,64			45,93	0,36

Identische Laboratorien: /15,16/

Tabelle A4-10: Daten der H-Konzentration [mg/kg wf] in Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	61200	61300	61200	61700			61350	238
17	59500	61900b	58300b	60500	60300		60100	1327
25	68100a	69100a	68900a	70200a			69000	866
36	60000	60000	59500	60300			59950	332
37	57800	58300	60400b	58300			58392	1158
42	66900a						66900	0
43	60300	59900	60700	60400			60325	330
45	62300b	60000b	67500b	58500b			61150	3940
46	58400	58100	58800	58200			58375	310
47	61400	61000	63000b	62100			61759	877
48	64203	65470	64731	65470			64968	618
49	61500	62900					62200	990
50	61800b	64900	64200	61900b	64300	64200	63973	1343
51	60500	60500	60300	60800	61100	60200	60566	333
52	58000a	56000a					57000	1414
53	64490	63490b	64660	65540b			64575	840
54	58280	58225					58252	39
55	61900	61500	62100	61800			61825	250
56	62740	65407b	66474b	65300b			64980	1372

Tabelle A4-11: Endkennzahlen der H-Konzentration im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	19	19
Anzahl vorliegender Messwerte	72	72
Robuster Mittelwert MW [mg/kg wf]	61310	57700
Spannweite der Mittelwerte [mg/kg wf]	57000-69000	54500-65900
Wiederholstandardabweichung [mg/kg wf]	759	611
Wiederholbarkeit [mg/kg wf]	2105	1694
Wiederholvariationskoeffizient [%]	1,24	1,06
Vergleichsstandardabweichung [mg/kg wf]	2965	2110
Vergleichbarkeit [mg/kg wf]	8218	5850
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	4,84	3,65

Tabelle A4-12: Daten der H-Konzentration [mg/kg wf] in Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	57600	57900	57800	58900b			57964	580
17	55900	54700b	57800b	55900	57200b		56197	1219
25	65600a	65700a	65800a	66800a			65898	556
36	57100	57000	57000	56900			57000	81,7
37	56100	55300	57000b	54700b			55700	998
42	57400						57400	0
43	57800	57800	57200	58100			57725	377
45	58800	58000	53300b	59200b			58400	2729
46	55800	55400	55300	54900			55350	370
47	59300	58500b	60000	59600			59435	635
48	61758a	62076a	62394a	61653a			61970	335
49	59600	61100					60350	1060
50	56100b	58200b	57900	57000	56900	56900	57131	763
51	56900	56800	56300	57400	56700	56600	56779	366
52	55000a	54000a					54500	707
53	57780b	59770	60030	60170			59792	1117
54	56524	57518					57021	703
55	57200	57200	57600	57000			57250	252
56	63092a	64380a	63522a	63307a			63575	489

Tabelle A4-13: Daten der N-Konzentration [mg/kg wf] in Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	970	1100	1100	1000			1042	67,5
13	1340b	1040	1050				1100	170
14	1280	1150	1100	1250			1195	84,3
15	1330b	1000b	1180	1140	1170	1110	1150	107
16	885	772	816	721	764	755	786	57,6
17	890	910	930	880			903	22,2
20	1383	1383	1489	1595			1455	101
21	750	750	470	450b			610	168
22	1320	1370	1400	1400			1378	43,5
23	980	960	1020	990			988	25,0
24	1050	1080	1020	1060			1053	25,0
25	1150	1150	1150	1050			1125	50,0
27	1540	1460	1630	1470			1525	78,5
32	852,57	802,22	843,12	816,17			828,52	23,4
33	890	910	880	890			893	12,6
34	819	879	829	800			832	33,7
36	800	700	600	600			670	95,7
37	630	620	980b	880			755	181
42	810	840	870	840			840	24,0
43	2700a	2400a	2700a	2300a			2550	206
45	11200a	10800a	10500a	10900a			10850	289
46	3300a	3200a	3100a	3400a			3250	129
47	1150	1300	1150	1600b			1237	212
48	1795b	2112b	1795b	2218b			1954	218
51	879	897	927	920			906	22,0
52	2820a	2960a	3220a	3300a			3090	224
53	542b	763	953b	690			727	171
54	3094a	3019a					3057	53,0
55	530	430	530	430			480	57,7
56	640	854	640	960b			750	141
58	2112b	2218b	1267b	1162b			1690	552

Laboratorien deren gesamten Ergebnisse unter der Nachweisgrenze lagen: 19 (...), 49 (1A8R)
 Identische Laboratorien: /15,16/;48,58/.

Tabelle A4-14: Endkenndaten der N-Konzentration im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	33	33
Anzahl der Messwerte oberhalb der Nachweisgrenze	125	130
Anzahl der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze	6	-
Prozentualer Anteil von n.b. an allen Messungen [%]	4,58	-
Robuster Mittelwert MW [mg/kg wf]	1154	6203
Spannweite der Mittelwerte [mg/kg wf]	480 - 10850	4750 - 15350
Wiederholstandardabweichung [mg/kg wf]	117	182
Wiederholbarkeit [mg/kg wf]	325	504
Wiederholvariationskoeffizient [%]	10,2	2,93
Vergleichsstandardabweichung [mg/kg wf]	531	698
Vergleichbarkeit [mg/kg wf]	1471	1933
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	46,0	11,2

Tabelle A4-15: Daten der N-Konzentration [mg/kg wf] in Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	6400	6800b	6400	6600			6529	191
13	5730	5840	5860				5810	70,0
14	7270b	6940	6740	6770			6879	243
15	6470	6220	6270	6170	6330	6180	6271	113
16	6094b	5501b	5828	58770	5641	5978	5832	218
17	5860	5880	5660	5910			5828	114
19	5600	5391	5600	5600			5548	105
20	6720	6820	6610	6820			6743	100
21	5800b	5500b	6630b	8040b			6215	1137
22	6300	6150	6340	6220			6253	84,6
23	6200	6210	6110	6130			6163	49,9
24	5870	5930	6080	5970			5963	88,5
25	6800	7000	7100	7000			6975	126
27	6560	7330b	6440b	6810			6685	395
32	5737b	5506	5339	4123b			5422	721
33	5900	5850	5870	5910			5883	27,5
34	5370b	5630	5780	5680			5634	175
36	6300	6200	6300	6100			6225	95,7
37	5160	5040b	5760b	5520			5340	330
42	5290	5290	5390	5490			5365	95,7
43	6300	6400	6500	6200			6350	129
45	15500a	15000a	16000a	15200a			15350	435
46	8800a	8700a	8600a	8200a			8638	263
47	6100	6200	6000	5900			6050	129
48	6969	6969	7181	6653b			6969	218
49	6000	6000					6000	0,00
51	6127	6097	5974	6026			6056	69,2
52	7105a	7310a	7320a				7245	121
53	5886b	6940b	6410	6524			6467	434
54	7177a	7405a					7291	161
55	4400a	4500a	5000a	5100a			4750	351
56	5774	6173	5518	6057			5881	255
58	8131b	6441	6019b	6441			6441	937

Identische Laboratorien: /15,16/;48,58/.

Tabelle A4-16: Daten der S-Konzentration [mg/kg wf] in Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	250b	230	220				231	15,3
12	240b	270	260	270			263	14,1
13	463a	253a	365a				365	105
15	135	149	137	145	137	140	141	5,4
16	135	196b	147	151	140	141	145	22,4
17	500b	300	300	300			304	100
20	204	193	199	201			199	4,65
21	159	165	155	153	159		158	4,60
23	219	220	223	226			222	3,16
24	500a	430a	350a	390a			410	64,0
25	418a	418a	418a	523a			422	52,5
27	202	212	201	200			204	5,56
29	210b	240	240	230			233	14,1
30	196	200	204	204			201	3,83
32	252,1b	240,4	221,3	223,4			232,5	14,6
34	220b	330b	310	280			295	48,0
35	1738a	1707a	1785a	1710a			1724	36,1
36	300b	200	200	200			204	50,0
37	122b	158	163	155	175	192b	163	23,4
42	104	121	144b	119			120	16,5
43	300a	300a	400a	400a			350	57,7
45	149	160	155	148			153	5,60
46	300	300	300	400b			304	50,0
47	225b	215	180b	183			199	22,6
48	245	371b	139b	276			261	95,6
49	190	200					195	7,07
51	129	142	140	128			135	7,27
52	320a	480a	365a	415a			390	68,7
53	20,8a	23,2a	15,3a	20,8a			20,0	3,35
54	176	173	180	190			180	7,41
55	213	213	320b	213			217	53,5
59	207	213	202	200	211		207	5,60
60	215	212	211	205			211	4,19
61	235b	208	192	190			201	20,8
62	221b	194	195	201			201	12,6
63	284	303	315b	261b			294	23,6
65	228	253b	219	223			227	15,3
66	227	219	221	219			222	3,79

Laboratorien deren gesamte Ergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze lagen: 33 (2D8R), 56 (1A8R)

Identische Laboratorien: /15,16/;/45,63/;/46,65/;/47,59,60,61,62/;/55,66/

Tabelle A4-17: Endkenndaten der S-Konzentration im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	40	39
Anzahl Messwerte oberhalb der Nachweisgrenze	156	159
Anzahl der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze	6	6
Prozentualer Anteil von n.b. an allen Messungen [%]	3,61	3,64
Robuster Mittelwert MW [mg/kg wf]	227	756
Spannweite der Mittelwerte [mg/kg wf]	20,0 - 1724	69,5 – 1469
Wiederholstandardabweichung [mg/kg wf]	14,5	37,1
Wiederholbarkeit [mg/kg wf]	40,2	103
Wiederholvariationskoeffizient [%]	6,38	4,91
Vergleichsstandardabweichung [mg/kg wf]	78,6	201
Vergleichbarkeit [mg/kg wf]	218	557
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	34,6	26,6

Ergebnistabellen des Ringversuchs

Tabelle A4-18: Daten der S-Konzentration [mg/kg wf] in Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	1050b	980	910	890b			945	72,7
13	664b	488b					576	124
15	666b	692	736	755	718	731	719	32,3
16	850b	776	775	755	763	812	783	35,9
17	700b	600b	500b	700b			650	95,7
20	749	756	768	822b			770	33,1
21	552	559	554	598b	516	490b	545	37,4
23	847	855	853	835			848	9,00
24	860b	940	1000	970			955	60,2
25	1255a	1255a	1255a	1150a			1243	52,5
27	774	788	769	772			776	8,42
29	800b	900	930b	850			875	57,2
30	810,0	820,0	830,0	830,0			822,5	9,57
32	620,06b	677,69	790,82b	707,58			693	71,2
34	540	570	600	580			573	25,0
35	1440a	1536a	1472a	1458a			1469	41,8
36	1100a	1100a	1000a	1000a			1050	57,7
37	771	759	756	776	735	794	765	20,1
42	630b	510	520	500			522	60,6
43	900b	1000b	900b	1000b			950	57,7
45	596	596	648	640			620	27,9
46	1100a	1000a	1000a	1200a			1050	95,7
47	756	778	716	704			737	34,5
48	476a	450a	463a	439a			457	16,0
49	280a	280a					280	0,00
51	495	528	527	537			522	18,4
52	674	704	784b				707	56,9
53	89,8a	52,0a	62,7a	73,5a			69,5	16,1
54	765	758	783	784			773	13,0
55	860	860	860	860			860	0,00
59	866	880	854	841			860	16,7
60	913	891	884	868			889	18,7
61	726	713	734	697			718	16,2
62	879	833	737b	856			843	62,4
63	740	777b	689	659b			715	52,5
65	854	844	841	869			852	12,6
66	570	557	550	544			555	11,2

Laboratorien deren gesamte Ergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze lagen: 33 (2D8R), 56 (1A8R)

Identische Laboratorien: /15,16/;/45,63/;/46,65/;/47,59,60,61,62/;/55,66/

Tabelle A4-19: Daten der Cl-Konzentration [mg/kg wf] in Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	120	130	110b	130			124	9,57
13	99	83					91	11,3
17	500a	430a	380a	330a			405	72,6
20	41	29	33	19b			31	9,15
24	28,2	30,3	27,5	30,8			29,2	1,60
25	80	80	80	70			78	5,00
27	38,0	45,4	44,0	41,4			42,2	3,25
29	80	90	70	80			80	8,17
33	66	64	61	64			64	2,06
34	54	47	52	49			51	3,11
35	981a	965a	964a	997a			973	15,6
36	70	70	50	50			60	11,5
42	62	59	57	58			59	2,16
43	56	36b	46	49			48	8,30
45	35	40	32	35			36	3,32
46	47	42	59b	44			47	7,62
47	41	35	41	36			38	3,20
48	161a	171a	172a	163a			167	5,56
51	53	57	88b	64			61	15,7
52	137	139					138	1,41
54	30						30	-
56	91	109b	51b				87	27,6
61	32	32	35	33			33	1,41
63	1655a	1596a	739a	806a	759a	1901a	1201	530

Laboratorien deren gesamte Ergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze lagen: 12 (6A5D), 19 (), 22 (4A9D), 32 (4A2D), 37 (6C4D), 49 (4A8D), 53 (3A2S), 55 (xAxS), 57 (6A4D), 58 (2A2S), 59 (3A2S) , 60 (3B2S)
 Identische Laboratorien: /11,12/;45,63/;47,59,60,61/;48,58/;52,57/.

Tabelle A4-20: Endkenndaten der Cl-Konzentration im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	36	35
Anzahl Messwerte oberhalb der Nachweisgrenze	90	128
Anzahl der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze	51	-
Prozentualer Anteil von n.b. an allen Messungen [%]	36,2	-
Robuster Mittelwert MW [mg/kg wf]	71,6	1267
Spannweite der Mittelwerte [mg/kg wf]	29,2 – 1201	745-2391
Wiederholstandardabweichung [mg/kg wf]	8,73	39,9
Wiederholbarkeit [mg/kg wf]	24,2	111
Wiederholvariationskoeffizient [%]	12,2	3,15
Vergleichsstandardabweichung [mg/kg wf]	46,9	225
Vergleichbarkeit [mg/kg wf]	130	623
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	65,5	17,7

Tabelle A4-21: Daten der Cl-Konzentration [mg/kg wf] in Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Mittelwert	Std.
11	1250b	1390	1380	1330		1352	64,0
12	1130b	1100	1050	1040		1078	42,4
13	443a	1310a				877	613
17	1630b	1450	1500	1440		1478	87,4
19	1327	1310	1357	1406b		1346	42,1
20	1512	1463	1479			1485	25,0
22	1330	1340	1340	1340		1338	5,00
24	1318	1340	1289	1366		1328	32,7
25	1430	1430	1420	1440		1430	8,17
27	1268	1279	1297	1253		1274	18,5
29	1580b	1530	1440b	1520		1525	58,0
32	1545	1570	1530	1460b		1534	47,1
33	1280	1290	1320	1320		1303	20,6
34	1230	1380b	1320	1240	1260	1272	63,1
35	2087a	2081a	2079a	2111a		2090	14,7
36	1310	1310	1310	1290		1305	10,0
37	1092	1057b	1134	1200b		1113	61,5
42	1220	1160	1180	1100b		1170	50,0
43	1000	1020	990	1020		1008	15,0
45	1370	1400	1450	1390		1401	34,0
46	1114	1124	1116	1153		1127	18,0
47	1373	1369	1366	1358		1367	6,35
48	1497	1540	1449	1503		1499	37,4
49	750a	740a				745	7,07
51	1264	1285	1256	1260		1266	12,9
52	1350b	1060	1140	1020b		1100	147
54	887a					887	-
55	1300	1300				1300	0,00
56	719a	980a	1000a			901	146
57	1170b	1078	1040			1081	66,8
58	808b	1025b	954			954	111
59	1265	1488b	1337	1234b		1301	113
60	1255	1235	1309b	1215		1249	40,4
61	1367	1358	1358	1361		1361	4,24
63	2905a	2305a	2435a	2346a		2391	277

Identische Laboratorien: /11,12/;/45,63/;/47,59,60,61/;/48,58/;/52,57/.

Tabelle A4-22: Daten des Brennwertes [J/g wf] von Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	20222	20240	20262	20309			20258	37,6
36	19918	19998	20053	19917			19972	66,3
37	20290	20283	20385	20229			20296	64,8
43	20174	20205	20210	20259			20212	35,1
45	19881	20037	19550b	20132b			19959	255
46	19934	19923	19872	19970			19925	40,5
47	20063	19955	19899	20008			19981	70,4
49	18421a	18436a					18429	10,6
51	19993	20026	20071	19956	20007	20049	20017	41,0
52	19530a	19570a					19550	28,3
54	20162						20162	0
55	19955	19851	19750b	19894			19871	86,3
56	20063	20156	20079	20159			20114	43,6
59	20112b	19810b	19710b	20052b			19931	192

Identische Laboratorien: /47,59/

Tabelle A4-23: Endkennzahlen des Brennwertes im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	14	14
Anzahl vorliegender Messwerte	51	52
Robuster Mittelwert MW [J/g wf]	20010	18390
Spannweite der Mittelwerte [J/g wf]	18430-20300	17120-19130
Wiederholstandardabweichung [J/g wf]	72,2	54,7
Wiederholbarkeit [J/g wf]	200	152
Wiederholvariationskoeffizient [%]	0,38	0,30
Vergleichsstandardabweichung [J/g wf]	216	139
Vergleichbarkeit [J/g wf]	598	385
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	1,08	0,75

Tabelle A4-24: Daten des Heizwertes [J/g wf] von Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	18920a	18938a	18960a	19007a			18956	37,6
36	18609	18688	18743	18608			18662	65,7
37	19013a	19006a	19108a	18952a			19020	64,8
43	18857	18897	18895	18940			18897	33,9
45	18591	18747	18260b	18842b			18669	255
46	18660	18650	18580	18700			18648	49,9
47	18750	18643	18586b	18768			18690	86,9
49	17629a	17638a					17634	6,36
51	18587	18620	18666	18551	18602	18643	18612	41,0
52	18290a	18330a					18310	28,3
54	18698						18698	0
55	18680	18584	18471b	18621			18598	88,0
56	18645	18738	18661	18741			18697	43,6
59	18799b	18498b	18398b	18740b			18619	192

Tabelle A4-25: Endkennwerten des Heizwertes im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	14	14
Anzahl vorliegender Messwerte	51	52
Robuster Mittelwert MW [J/g wf]	18650	17090
Spannweite der Mittelwerte [J/g wf]	17630-19020	16290-17950
Wiederholstandardabweichung [J/g wf]	75,1	55,0
Wiederholbarkeit [J/g wf]	208	152
Wiederholvariationskoeffizient [%]	0,40	0,32
Vergleichsstandardabweichung [J/g wf]	203	255
Vergleichbarkeit [J/g wf]	561	707
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	1,09	1,50

Tabelle A4-26: Daten des Brennwertes [J/g wf] von Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	18452	18463	18492	18500			18476	22,9
36	18278	18359	18288	18378	18540b		18341	105
37	18552	18671b	18603	18503b			18577	71,9
43	18386	18366	18353	18343			18362	18,6
45	17786a	17780a	17774a	17604a			17761	88,1
46	18338	18358	18372	18391			18364	22,4
47	18409	18414	18414	18241b			18393	85,7
49	17134a	17109a					17121	17,7
51	18354	18330	18454	18362	18479b	18385	18386	59,4
52	19160a	19090a					19125	49,5
54	18339						18339	0
55	18400	18330	18276b	18394			18355	58,6
56	18397	18394	18416	18469			18419	30,1
59	18608b	18461	18416b	18590			18525	94,8

Identische Laboratorien: /47,59/

Tabelle A4-27: Daten des Heizwertes [J/g wf] von Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	17226	17237	17254	17262			17244	16,3
36	16970	17050	16978	17068	17231b		17032	105
37	17337	17456b	17388	17288b			17362	71,9
43	17124	17104	17105	17075			17102	20,2
45	16579a	16574a	16568a	16398a			16554	87,9
46	17120	17150	17160	17200			17157	33,0
47	17150,00	17155,00	17155,00	16982,00b			17134	85,7
49	16301a	16282a					16291	13,4
51	17033	17009	17133	17041	17158b	17064	17065	59,4
52	17980a	17910a					17945	49,5
54	16893						16893	0
55	17222	17152	17089b	17220			17179	63,5
56	17009	17006	17028	17081			17031	30,1
59	17349b	17201	17156b	17330			17265	95,1

Tabelle A4-28: Daten des Flüchtigengehaltes [% wf] in Fichtenholz

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	81,9	82,3	82,3	81,9			82,1	0,25
36	82,5	82,4	81,9	81,7b	82,2	82,2	82,2	0,29
37	81,8	81,5	81,6	81,7			81,6	0,15
43	81,2	81,2	81,8b	81,4			81,4	0,28
45	78,5a	78,5a	78,3a	78,5a			78,5	0,10
46	82,0b	81,4	81,6	81,4			81,6	0,28
47	82,0b	81,8	81,5	81,4			81,7	0,28
49	83,5a	83,9a					83,7	0,27
54	81,41	81,59					81,5	0,13
55	87,1a	87,4a	87,7a	87,2a			87,4	0,28
56	83,0	82,7					82,9	0,21
59	82,1	82,0	81,7	81,7			81,9	0,22

Identische Laboratorien:/47,59/

Tabelle A4-29: Endkennwerten des Flüchtigengehaltes im Brennstoff

	Holz	Stroh
Gesamtzahl der Laboratorien	12	12
Anzahl vorliegender Messwerte	44	44
Robuster Mittelwert MW [% wf]	81,9	75,1
Spannweite der Mittelwerte [% wf]	78,5 - 87,4	73,6 - 80,4
Wiederholstandardabweichung [% wf]	0,26	0,23
Wiederholbarkeit [% wf]	0,73	0,64
Wiederholvariationskoeffizient [%]	0,32	0,31
Vergleichsstandardabweichung [% wf]	0,88	1,22
Vergleichbarkeit [% wf]	2,43	3,37
Vergleichsvariationskoeffizient [%]	1,07	1,62

Tabelle A4-30: Daten des Flüchtigengehaltes [% wf] in Stroh

L	Messwert 1	Messwert 2	Messwert 3	Messwert 4	Messwert 5	Messwert 6	Mittelwert	Std.
11	74,6	74,8	74,8	74,6			74,7	0,13
36	75,1	75,3	75,4	75,3	74,7b	74,8	75,1	0,26
37	74,9	75,6	75,0	74,7			74,9	0,17
43	75,9	76,0	75,6	75,8			75,8	0,17
45	73,7	73,8	73,6	73,5			73,7	0,14
46	74,8	74,5	74,6	74,3			74,6	0,21
47	74,5	74,6	74,6	74,5			74,6	0,05
49	78,7a	78,2a					78,5	0,38
54	75,0	74,7					74,9	0,23
55	80,5a	79,6a	80,3a	80,7a			80,4	0,48
56	77,4a	78,0a					77,7	0,46
59	75,0	74,8	74,9	74,7			74,9	0,12

Identische Laboratorien:/47,59/

Tabelle A4-31: Daten des Ascheschmelzverhaltens [°C] von Holz

L	<i>Sinter</i>	Std.	<i>EP</i>	Std.	<i>SP</i>	Std.	<i>HKP</i>	Std.	<i>FP</i>	Std.
11			1245	16,6			1295	26,0	1390	23,5
36			1220	-	1260	-	1270		1300	
36®			1265	5,00	1310		1370		1465	5,00
37			1360	-			1470		1470	
43	1197,5	4,30	1225	5,00			1247,5	4,30	1267,5	4,30
46			1237,8	3,30			1266,3	0,80	1270,5	1,50
49			1160	-			1210		1250	
55			1190	-	1226,3	5,40	1247,5	4,30	1387,5	16,8
56			-	-	1265	5,00	1290	10,0	1330	10,0

Erläuterungen: Sinter = Sintertemperatur; EP = Erweichungspunkttemperatur; SP = Sphärischtemperatur;
HKP = Halbkugelpunkttemperatur; FP = Fließpunkttemperatur

Tabelle A4-32: Daten des Ascheschmelzverhaltens [°C] von Stroh

L	<i>Sinter</i>	Std.	<i>EP</i>	Std.	<i>SP</i>	Std.	<i>HKP</i>	Std.	<i>FP</i>	Std.
11			882,5	8,29			1277,5	17,9	1372,5	10,9
36			850		1050		1105	5,00	1180	
36®			890		1020		1095	5,00	1240	10,0
37			903	4,71			1130	14,1	1250	14,1
43	750	7,07	900	7,07			1105	5,00	1195	11,2
46			906	5,05			1130	15,8	1260,8	24,5
49			920				1080		1190	
55			890	5,00	1027,5	10,3	1272,5	47,0	1382,5	20,8
56			-	-	1095	15,0	1195	25,0	1315	25,0

Erläuterungen: Sinter = Sintertemperatur; EP = Erweichungspunkttemperatur; SP = Sphärischtemperatur;
HKP = Halbkugelpunkttemperatur; FP = Fließpunkttemperatur

Tabelle A4-33: Methodenabhängige Auswertung

Element	Aufschluss oder Bestimmung*	Holz				Stroh			
		n	MW	rStd. Vergleich	rStd. Wiederhol	n	MW	rStd. Vergleich	rStd. Wiederhol
		[-]	[mg/kg]	[%]	[%]	[-]	[mg/kg]	[%]	[%]
N	Elementar [R]	20	1313	56	11	20	6469	11	4
	Kjeldahl [49]	10	917	22	5	10	5903	7	2
S	Elementar [R]	12	235	57	8	12	771	33	5
	Druckaufschl. + HF [3]	6	204	8	6	6	838	8	3
	Druckaufschl. ohne HF [2]	9	240	29	5	9	800	21	5
	Verbr. Druck ohne HF [2x3]	5	278	49	7	5	816	41	7
	Nassaufschluss ohne HF [2x11]	4	212	8	2	4	830	4	1
Cl	Verbrennung Drucklos [8]	4	78	69	7	4	1127	22	6
	Wasserelution [9]	3	35	23	6	5	1335	3	1
	Verbr. Druck ohne HF [2]	10	101	108	20	12	1327	26	4
	Verbr. Druck mit H ₂ O ₂ [2a3]	4	83	41	13	4	1275	8	3
	Verbr. Druck ohne H ₂ O ₂ [2b3]	7	76	308	39	9	1394	33	4

* Werte in Klammern beziehen sich auf die Codierung der Tabelle 3-2 bzw. A3-3
a steht für die Codierungsnummern 5,6,7,8,10 und 11 der Reagenzien aus Tabelle A3-3
b steht für die Codierungsnummern 2,12 der Reagenzien aus Tabelle A3-3
n gibt die Anzahl der Labors an die ein Ergebnis geliefert haben

Anhang 5: Fragebogen des Ringversuchs

Ringuntersuchung
zur Analytik biogener Festbrennstoffe

–Erhebung der Ergebnisse und der Methoden–

Inhaltsverzeichnis:

Vorbemerkungen.....	
(A) Allgemeines.....	
(B) Probenvorbereitung.....	
(C) Asche- und Wassergehalt, Elementaranalyse (C, H, N, S, Cl).....	
(D) Kurzanalyse und Ascheschmelzverhalten	
(E) Hinweise aus abgeschlossenen Ringuntersuchungen.....	
(F) Gehalte der untersuchten Biobrennstoffe nach verschiedenen Untersuchungen	

Vorbemerkungen

Analyse

Die zugesandten Laborproben entstammen Mischproben von Weizenstroh und Fichtenrestholz. Die Mischproben wurden in mehreren Schritten gemahlen. Im letzten Mahlgang kam ein Sieb mit 1 mm Lochung zum Einsatz. Anschließend wurden die Proben homogenisiert, in die Laborproben geteilt und die Probengesamtheit auf Homogenität geprüft. Von jedem Charakteristikum soll eine Bestimmung in vierfacher Wiederholung stattfinden. Die Wahl der Methoden ist freigestellt. Die gewählten Methoden sollen jedoch als geeignet angesehen und anerkannt sein. Gerne dürfen Elemente zusätzlich mit weiteren Methoden bestimmt werden. Es sollen nur Verfahren zur vollständigen Bestimmung zur Anwendung kommen. Eine Ausnahme bildet Chlor. Hier wird bislang davon ausgegangen, dass die Gehalte an wasserlöslichen Chlorid und an Gesamtchlor in Biomassen identisch sind.

Unter **(E)** finden sich einige Ergebnisse und Empfehlungen aus bisher gelaufenen Ringuntersuchungen biogener Festbrennstoffe. Diese Angaben können berücksichtigt werden, sind aber in keiner Weise als bindend zu verstehen.

Unter **(F)** finden sich Angaben zu Gehalten, die bei anderen Untersuchungen in gleichen Brennstoffen gefunden wurden. Die Daten stammen aus Datenbankauswertungen und können bestenfalls als eine Orientierungshilfe dienen, in welchem Bereich Messwerte für einzelne Elemente liegen können.

Wir bitten zu beachten, dass nur Laboratorien, die vollständig ausgefüllte Fragebogen zurücksenden, bei der Auswertung des Ringversuches berücksichtigt werden können.

Struktur des Fragebogens

Da davon ausgegangen wird, dass sich Schritte des Bestimmungsganges für einige Elemente wiederholen (z.B. gleiche Probenvorbereitung), wird im Fragebogen möglichst viel zusammengefasst.

Im Detail sieht das folgendermaßen aus: Im Fragebogen werden die Punkte „Allgemeines“ **(A)** und „Probenvorbereitung“ **(B)**, jeweils zusammengefasst. Die Abschnitte **(C)** und **(D)** umfassen detaillierte Fragen zu den jeweils eingesetzten Methoden. Sollten zu den Punkten **(A) bis (D)** weitere Hinweise nötig sein oder wurden mehrere verschiedene Verfahren angewandt als dort Platz haben bitten wir zusätzliche Blätter zu verwenden und gegebenenfalls mit der Nummerierung fortzufahren (z. B.: **(B)**, Verfahren 5) und im Fragebogen auf diese Ergänzungen zu verweisen.

Wir haben uns zu dieser Gestaltung des Fragebogens entschlossen um den Umfang möglichst gering zu halten und ein zügiges Bearbeiten zu ermöglichen.

Wie oben aufgeführt, begrüßen wir es, wenn einzelne Elemente parallel nach verschiedenen Methoden bestimmt werden.

Die Ergebnisse sind in mg/kg „wasserfreie Substanz“ [wf] anzugeben. Ausnahmen stellen C, N und der Aschengehalt dar, hier sollen in Angaben in %, bezogen auf wf, sowie der Wassergehalt mit einer Angabe in %, bezogen auf die Frischmasse bei Probenerhalt (lufttrocken).

Wenn Normmethoden zur Anwendung kamen, die entsprechenden Normen bitte zusätzlich zur Beschreibung der Vorgehensweise aufführen.

(A) Allgemeines

Zur Bestimmung der Gehalte (außer des Wassergehalts) wurde lufttrockenes / wie erhaltenes Probenmaterial verwendet und der Wassergehalt parallel bestimmt. (Ausnahmen stellen die Elemente _____ dar. Hier erfolgte Bestimmung an ofentrockenem Material. Die Trocknung erfolgte bei ___ °C in Luft / Stickstoff).

Zur Bestimmung der Gehalte (außer des Wassergehaltes) wurde ofentrockenes Probenmaterial verwendet. Die Trocknung erfolgte bei _____ °C in Luft / in Stickstoff. (Ausnahmen stellen die Elemente _____ dar. Hier erfolgte Bestimmung an lufttrockenem Material / wie erhalten).

(B) Probenvorbereitung

Verfahren 1

Mahlung der Laborprobe

Mit welchem Gerät? -----

Auf welche Partikelgröße? _____ μm (Sieblochgröße _____ mm)

Wie wurde gegebenenfalls homogenisiert? -----

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): -----

Weitere Spezifikation, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges: -----

Verfahren 2

Mahlung der Laborprobe

Mit welchem Gerät? -----

Auf welche Partikelgröße? _____ μm (Sieblochgröße _____ mm)

Wie wurde gegebenenfalls homogenisiert? -----

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): -----

Weitere Spezifikation, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges: -----

Verfahren 3

Mahlung der Laborprobe

Mit welchem Gerät? -----

Auf welche Partikelgröße? _____ μm (Sieblochgröße _____ mm)

Wie wurde gegebenenfalls homogenisiert? -----

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): -----

Weitere Spezifikation, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges: -----

Verfahren 4

Nasshomogenisierung (*bitte beschreiben*):

(C) Asche- und Wassergehalt, Elementaranalyse (C, H, N, S, Cl)

1. Wassergehalt

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) Bestimmung

Trocknung bei _____ °C; konstant oder steigend? in Luft oder in N₂?

Destillation mit Xylol

Karl-Fischer-Methode

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

Weitere Spezifikation, Kalibrierung, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges:

c) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [%] auf **Frischmasse / wie erhalten** bezogen:

--	--	--	--	--	--

2. Aschengehalt

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) Bestimmung

Veraschung bei 550°, 600°C, 815°C, _____ °C

In welcher Form wurde die Probe verascht?

Pressling, staubförmig, _____

Art des Ofens _____ und

Verweildauer [h] _____ bei oben angegebener Temperatur?

Aufheizrate des Ofens: _____ K/h

Bei welcher Temperatur wurde Probe in den Ofen eingebracht?

kalt, bei _____ °C

Die Probe wurde angefeuchtet

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

Weitere Spezifikation, Kalibrierung, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges:

c) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [%] wf :

--	--	--	--	--	--

3. Kohlenstoff

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) Bestimmung

Elementaranalysator (Hersteller und Gerät _____, Bestimmungsprinzip: Wärmeleitfähigkeit, IR, anderes: _____)

Verbrennung im Sauerstoffstrom und Bestimmung mit Halbmikroverfahren oder Makro-Verfahren nach Liebig

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

Weitere Spezifikation, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges: _____

c) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [%] wf :

--	--	--	--	--	--

4. Wasserstoff

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) Bestimmung

Elementaranalysator (Hersteller und Gerät _____, Bestimmungsprinzip: Wärmeleitfähigkeit; IR; anderes: _____)

Verbrennung im Sauerstoffstrom und Bestimmung mit Halbmikroverfahren oder Makro-Verfahren nach Liebig

Thermogravimetrie

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

Weitere Spezifikation, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges: _____

c) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [mg/kg] wf :

--	--	--	--	--	--

5. Stickstoff

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) ggf. Probenaufschluss: _____

c) Bestimmung

Elementaranalysator (Hersteller und Gerät _____, Bestimmungsprinzip: Wärmeleitfähigkeit; IR; anderes: _____

Kjeldahl; (Semimikro-Kjeldahl-Verfahren)

Dumas

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

Weitere Spezifikation, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges: _____

d) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [mg/kg] wf:

--	--	--	--	--	--

Bestimmungsgrenze [mg/kg WF]: _____

6. Schwefel

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) ggf. Probenaufschluss

Verbrennung im Sauerstoffstrom

Kalorimetrische Bombe (Sauerstoffbombe)

Wickbold

Eschka

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

c) Bestimmung

Elementaranalysator (Hersteller und Gerät _____, Bestimmungsprinzip: Wärmeleitfähigkeit; IR; anderes: _____

IC

ICP-OES

Titration mit Ba(ClO₄)₂

Titration mit BaCl₂

IR

Gravimetrie

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

Weitere Spezifikation, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges: _____

d) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [mg/kg] wf:

--	--	--	--	--	--

Bestimmungsgrenze [mg/kg WF]: _____

7. Chlor

a) Grundsätzliches

Bestimmung von Gesamtchlor

Bestimmung von Chlorid aus einer wässrigen Lösung

b) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

c) // ggf. Probenaufschluss

Wickbold

Kalorimetrische Bombe

Verbrennung im Sauerstoffstrom

Schöniger

Wässriger Aufschluss mit HNO₃

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

d) Bestimmung

IC

Titration mit AgNO₃

Titration mit Hg(CN)₂ · HgO (Quecksilber(II)-oxidcyanid)

RFA

Photometrisch (nach Versetzen mit Hg(SCN)₂)

Sonstige Methode: _____

Normiertes Verfahren (ISO, DIN, VDLUFA etc.): _____

Weitere Spezifikation, Anmerkungen, Beobachtungen, Sonstiges: _____

e) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [mg/kg] wf:

--	--	--	--	--	--

Bestimmungsgrenze [mg/kg WF]: _____

(D) Kurzanalyse und Ascheschmelzverhalten

1. Brennwert (oberer Heizwert) H_o und Heizwert (unterer Heizwert) H_u

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) Bestimmung

1. Nach welcher Norm wurde die Analyse durchgeführt?

DIN 51900; andere Vorschrift (welche?): _____

Laborspezifisch modifiziert: _____

2. Prinzip des Kalorimeters

adiabat; isotherm; anderes (bitte beschreiben): _____

3. Material des Schmelztiiegels bzw. der Bombe?

Platin; Edelstahl; Quarz; anderes (bitte nennen): _____

4. Wasserzugabe?

kein zusätzliches Wasser in der Bombe; zusätzliches Wasser in der Bombe (bitte genaue Menge angeben: _____ ml)

5. In welcher Form erfolgte die Verbrennung des Probenmaterials?

wie erhalten; vorherige Pelletierung; anderes Verfahren (bitte beschreiben): _____

6. Wurden Verbrennungshilfen zugegeben?

Nein; Ja (welche? _____)

7. Kalibrierung mittels:

Benzoessäure (Brennwert _____ J/g); anderes (bitte aufführen) _____
_____ (Brennwert _____ J/g)

8. Wurden rechnerische Korrekturen für die Bildung von Salpetersäure und Schwefelsäure durchgeführt?

Nein; Ja (bitte beschreiben): _____

9. Wie erfolgt die rechnerische Bestimmung des Heizwertes H_u und die Umrechnung auf wasserfrei? (Bitte Formel angeben und Symbole erklären)

c) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [%] auf wf bezogen:

H_o

--	--	--	--	--	--

H_u

--	--	--	--	--	--

2. Flüchtige Bestandteile

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) Bestimmung

1. Wie wurden die flüchtigen Bestandteile bestimmt (Norm)? (Bitte auch Temperatur und Verweilzeit angeben): _____

c) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [%] auf wf bezogen:

--	--	--	--	--	--

3. Fixed-C

a) Probenvorbereitung

(gegebenenfalls Ziffer aus (B) benutzen): _____

Probeneinwaage: _____ mg

b) Bestimmung

Wie wurde der Anteil an festem Kohlenstoff bestimmt?

rechnerisch als Rest nach Wasser-, Flüchtigen- und Aschebestimmung

andere Methode (bitte beschreiben): _____

c) Ergebnisse:

Anzahl der Wiederholungen: _____

Ergebnisse [%] auf wf bezogen:

--	--	--	--	--	--

4. Ascheschmelzverhalten

a) Bestimmung

1. Welches Gerät _____

und welche Norm _____ wurden verwendet?

2. Wie wird das Schmelzverhalten beobachtet?

visuell; fotografisch; Video; anderes (bitte beschreiben): _____

3. Wie erfolgte Auswertung bzw. welche Punkte oder Verläufe wurden bestimmt?

4. Welche Umgebungsbedingungen lagen vor?

reduzierend mit Gasmischung von:

CO: _____ Vol.%; CO₂: _____ Vol.%, H₂: _____ Vol.%, Andere (_____): _____ Vol.%

oxidierend mit Gasmischung von:

CO₂: _____ Vol.%, Luft: _____ Vol.%, Andere (_____): _____ Vol.%

5. Wurde ein Restkohlenstoffgehalt nach der Veraschung bestimmt?

ja; nein

6. Welche Veraschungstemperatur wurde verwendet?

Wie bei Bestimmung des Aschengehaltes unter (F) 2; andere: _____ °C

b) Ergebnisse:

→ Bitte als gesonderte Anlage beifügen.

(E) Hinweise aus abgeschlossenen Ringuntersuchungen

Probenvorbereitung

Hier gilt es zu beachten, dass Proben von Biobrennstoffen in sich selbst typischerweise sehr inhomogen sind und bei den meisten Analysenverfahren nur minimalste Einwaagen der Probensubstanz möglich sind. Teilweise wird deshalb ein Verfahren der Nasshomogenisierung unter Verwendung von HNO_3 und HF in die Diskussion gebracht.

Aschengehalt

Veraschungstemperatur, -zeit und Temperaturverlauf sind wichtig (Carbonate, Alkalimetalle). Vorgeschlagen wird schrittweise Temperaturerhöhung auf 550°C . Sind nach der Veraschung sichtbare Kohlenstoffpartikel vorhanden, empfiehlt es sich mit einigen Tropfen dest. Wasser zu benetzen und Veraschung zu wiederholen

Wassergehalt

Trocknung bis zur Gewichtskonstanz muss sichergestellt sein. Dabei ist es sinnvoll, die Probe nicht zu klein und Temperaturen von unter 100°C zu wählen. Wird der Gehalt durch Trocknung bestimmt, kann durch N_2 -Atmosphäre Oxidation von Probenmaterial verhindert werden.

Chlor

Kommt eine Methode zur Bestimmung von wasserlöslichem Chlorid zum Einsatz wird im Gegensatz zu einer Methode für Gesamtchlor organisch gebundenes Chlor nicht erfasst. Dies scheint bei Biomassen jedoch keine wichtige Rolle zu spielen. Dazu kommt, dass bei einer Bestimmung des wasserlöslichen Chlorids mit größeren Probeneinwaagen gearbeitet werden kann.

Schwefel

Bei der Bestimmung mittels Verbrennung in Kalorimetrischer Bombe und IC kann es zu einer Minderbestimmung kommen, da neben SO_3 auch SO_2 gebildet wird. Dies wird durch eine Zugabe von H_2O_2 , ev. auch von Harnstoff verhindert.

Bei einer Bestimmung mittels ICP-OES kann es bei hohen Ca-Gehalten zu einem Problem wegen Überlappung der Linien kommen. Es ist deshalb sinnvoll die Linie bei $180,669\text{ nm}$ zur Bestimmung zu nutzen.

(F) Gehalte der untersuchten Biobrennstoffe nach verschiedenen Untersuchungen

Größe	Einheit	Weizenstroh			Unbehandeltes Weizenstroh			Unbehandeltes Fichtenholz		
		Mittelwert	VK [%]	n	Mittelwert	VK [%]	n	Mittelwert	VK [%]	n
Al	mg/kg WF	62,0	80,8	7	940	—	1	600,80	39,5	5
As	mg/kg WF	0,06	40,6	9	2,5	—	1	0,48	80,2	10
Asche	Gew.% ^{a)}	5,71	18,2	58	7,1	46,1	28	0,61	67,2	37
C	Gew.% ^{a)}	45,60	2,2	43	46,9	—	1	49,74	3,1	19
Ca	mg/kg WF	3100	15,9	19	4000	11,0	2	7000	78,8	9
Cd	mg/kg WF	0,08	55,8	22	0,6	—	1	0,23	43,6	16
Cl	mg/kg WF	1922	71,7	45	7200	—	1	93	33,1	23
Co	mg/kg WF	0,23	83,5	14	1,5	—	1	0,29	63,1	6
Cr	mg/kg WF	8,22	131,7	13	3,1	—	1	6,77	101,5	10
Cu	mg/kg WF	2,43	39,7	25	2,6	—	1	3,54	50,4	15
Fe	mg/kg WF	232,2	60,1	9	580	—	1	389,50	76,8	8
H	mg/kg WF	58200	6,9	42	46000	—	1	62700	6,1	29
Hg	mg/kg WF	0,01	109,9	20	—	—	—	0,04	63,1	11
K	mg/kg WF	10100	38,1	38	11109	38,0	10	1300	53,9	9
Mg	mg/kg WF	1000	14	20	1295	66,0	2	800	50,4	7
Mn	mg/kg WF	24,0	30,7	17	17	—	1	280,3	45,6	10
Mo	mg/kg WF	0,51	32,2	11	2,3	—	1	0,32	152	6
N	Gew.% ^{a)}	0,48	19,8	55	0,7	—	1	0,13	24,9	34
Ni	mg/kg WF	1,29	61,4	10	1,3	—	1	4,76	99,9	6
P	mg/kg WF	1000	32,8	41	780	4,0	2	300	44,8	9
Pb	mg/kg WF	0,49	97,4	21	2,9	—	1	2,17	54,2	15
S	mg/kg WF	816	30,8	47	3100	—	1	190	55,3	39
Si	mg/kg WF	21394	10,2	2	34000	—	1	3451	61,4	5
V	mg/kg WF	1,7	—	1	1,7	—	1	0,75	—	1
Wasser	Gew.% ^{b)}	10,5	2,94	18	10,5	26,1	18	—	—	—
Zn	mg/kg WF	11,38	33,6	16	12	—	1	34,37	45,7	11

a) bezogen auf wasserfreie Substanz; b) bezogen auf Frischmasse (lufttrocken)

Anhang 6: Materialien und Brennstoff der chemischen Fraktionierung

Tabelle A6-1: Für die Fraktionierungsversuche verwendete Materialien

Material	Bemerkung
Erlenmeyerkolben	250 ml
Kombinierte Heiz-Rührplatten	0-900 U / min und Temperatur bis 150°C
Schwarzbandfilter	Porendurchmesser 25 µm
Zentrifuge	0-4000 U / min
Destilliertes Wasser	
Ammoniumacetat	Per Analysis
Chlorwasserstoff	Per Analysis

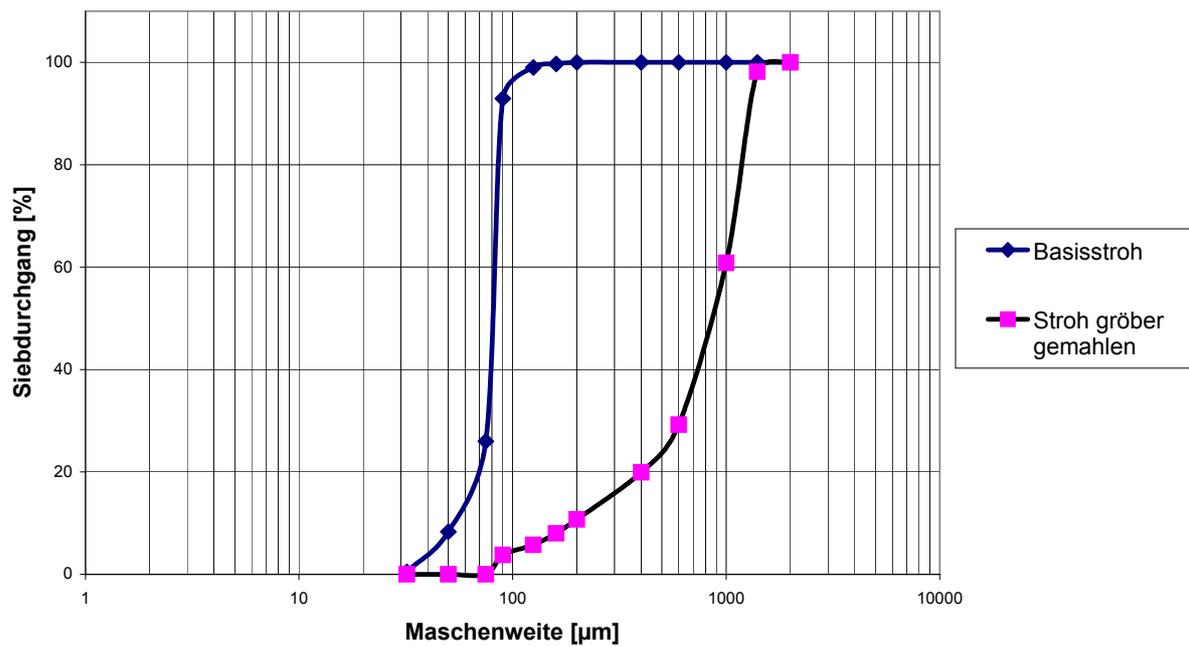


Abbildung A6-1: Korngrößenverteilung des verwendeten Winterweizenstrohs

Literaturverzeichnis

AOAC: Guidelines for Collaborative Study Procedure to Validate Characteristics of a Method of Analysis, Assoc. Off. Anal. Chem., Vol. 72, Seiten 694-704, 1989.

AUTORENKOLLEKTIV: Konstitutionsaufklärung von Kohlen und verwandten Produkten, Freiburger Forschungshefte A 742, 1986.

Backman, R.; Hupa, M.; Skrifvars, B.J.: Predicting Superheater Deposit Formation in Boilers Burning Biomass, Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion, Gupta, R; Wall, T.F.; Baxter, L.L. (Hrsg.), Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, Seiten 145-149, 1985.

BAXTER, L.L.; MILES, T.R.; MILES, T.R. JR.; JENKINS, B.M.; DAYTON, D.C.; MILNE, T.A.; BRYERS, R.W.; ODEN, L.L.: The Behavior of Inorganic Material in Biomass-Fired Power Boilers-Field and Laboratory Experiences: Volume II of Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants, Sandia National Laboratory (CA) and National Renewable Energy Laboratory (CO), USA, 1996.

BENSON; S.A., HOLM, P.L.: Comparison of Inorganic Constituents in Three Low-Rank Coals, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 24, Seiten 145-149, 1985.

BioNorm: Pre-Normative work on Sampling and Testing of Solid Biofuels for the Development of Quality Assurance Systems, ENK6-CT-2001-00556, Task Progress Report Task III.2, 2002.

Blaschette, A.: Allgemeine Chemie II, Quelle & Meyer Verlag, Wiesbaden, 1993.

BOCK, R.: Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden, VCH Verlag, Weinheim, 1972.

BÖCKENHOFF, A.: Beurteilung der Richtigkeit und Präzision von Messverfahren in der Analyse von Ringversuchen, Dissertation, Dortmund, 1996.

BRADSTREET, R.B.: The Kjeldahl Method for Organic Nitrogen, 1st Edition, Academic Press, New York, 1965.

BREUER, J.: Mündliche Mitteilung des Leiters der Abteilung Boden- und Düngemitteluntersuchungen der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie der Universität Hohenheim, 2001.

CHRISTEN, H.R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Verlag Sauerländer, Aarau, 1973.

- CURVERS, C.; GIGLER, J.K.: Characterization of Biomass Fuels. An inventory of standard procedures of biomass properties, ECN Report C-96-032, Petten, 1996.
- DANZER, K.: Robuste Statistik in der analytischen Chemie, Fresenius Zeitung der analytischen Chemie Vol. 335, Seiten 869-875, 1989.
- DAVIES, P.L.: Statistical evaluation of interlaboratory tests, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie Vol. 331, Seiten 513-519, 1988.
- FINBIO (Finnish Bioenergy Association [ed.]): Quality assurance manual for solid wood fuels in Finland, Finbio Publications Vol. 7, Jyväskylä, 1998.
- FÖRSTER, U.; HIRSCHMANN, G.: Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken. Abschlussbericht des Verbundvorhaben Deponiekörper, Teilvorhaben 1, Hamburg-Harburg, 1997.
- GOTTSCHALK, G.; KAISER, R.E.: Einführung in die Varianzanalyse und Ringversuche, Mannheim, Bibliographisches Institut, Wissenschaftsverlag, 1976.
- HARTMANN, H.; BÖHM, T., MAIER, L.: Umweltrelevante Eigenschaften naturbelassener biogener Festbrennstoffe sowie Möglichkeiten zu deren Beeinflussung, Umwelt & Entwicklung Vol. 154, München 2000.
- HAMPEL, F.R.: Robuste Schätzungen – Ein anwendungsorientierter Überblick, Biom. J., Vol. 22, Seiten 3-21, 1980.
- HASDEMIR, I.: Untersuchung von Kupferschlacken durch Elution, Dissertation, Berlin, 1996.
- HEEMSKERK, G.C.: Best Practice List for Biomass Fuel and Ash Analysis, KEMA Report 95026-KPG/TCM 98-7003, Draft 3, Arnhem, 1998.
- Heinzel, T.; Lopez, Ch.; Maier, J.; Spiezhoff, H.; Hein, K.R.G.: Ash, Deposit and Corrosion Characteristics of Coal-Biomass Blends in a 0,5 MW Pulverized Fuel Test Facility. UEF/EPRI Conference " Effects of Coal Quality on Power Plant Maintenance", Park City, USA, 2000.
- HOFFMANN, J.: Handbuch der Messtechnik, München, Hanser Verlag, 1999.
- HORWITZ, W.; ALBERT, R.: Precision in analytical measurements: Expected values and consequences in geochemical analyses, Fresenius J. Anal. Chem. Vol. 351, Seiten 507-513, 1995.
- HORWITZ, W.: Protocol for the design, conduct, and interpretation of collaborative studies, Pure Appl. Chem. Vol. 60, Seiten 855-864, 1988.
- Iler, R.K.: The chemistry of silica, John Wiley and Sons, 1979.

- KAUTER, D.; LEWANDOWSKI, I.; VON PUTTKAMER, T.: Determination of the Chemical Composition of Solid Biofuels. – Need of Standardised Methods and Results from a Round Robin Test, 1st World Conference and exhibition on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, 2000.
- Kicherer, A.: Biomasseverbrennung in Staubfeuerungen- Technische Möglichkeiten und Schadstoffemissionen-, Dissertation, Stuttgart, 1996.
- KORBEE, R., KIEL, J.H.A., ZEVENHOVEN, M., SKRIFVARS, B.J., JENSEN, P.A., AND FRANDBSEN, F.J.: Investigation of biomass inorganic matter by advanced fuel analysis and conversion experiments. UEF Conference "Power Production in the 21st Century: Impacts of Fuel Quality and Operations", Snowbird, USA, 2001.
- KUNZE;U.R.; SCHWEDT, G.: Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse, Weinheim, VCH Verlag, 2001.
- KUTSCHERA, U.: Kurzes Lehrbuch der Pflanzenphysiologie, Quelle&Meyer Verlag, Wiesbaden, 1995.
- LEITFADEN BIOENERGIE : Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), Gülzow, 2000.
- LATSCHA, H.P.; KLEIN, H.A.: Analytische Chemie, Springer Verlag, Heidelberg, 1995.
- MÄDER, M.: Auswertung von Ringversuchen mit Hilfe robuster Statistik, Dissertation, Würzburg, 1996.
- MARSCHNER, H.: Mineral Nutrition of Higher Plants, Academic Press, London, 1986.
- MILES, T.R.; MILES, T.R. JR.; BAXTER, L.L.; BRYERS, R.W.; JENKINS, B.M; ODEN, L.L.: The Behavior of Inorganic Material in Biomass-Fired Power Boilers-Field and Laboratory Experiences: Volume I of Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants, Sandia National Laboratory (CA) and National Renewable Energy Laboratory (CO), USA, 1996.
- MÜNCH, U.: Zu Konstitution, Elutionsverhalten und Kathodolumineszenz von Braunkohlenaschen, Dissertation, Freiberg, 1996.
- NAUMER, H.; HELLER, W.: Untersuchungsmethoden in der Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1997.
- NIELSEN, C.; WESTBORG, S. [Hrsg.]: IEA Round Robin Analysis of Straw and Straw Ashes, IEA-Biomass Conversion Task VII: Conversion of Straw and Similar Agricultural Wastes, dk-Teknik, Søborg, 1992.
- NIGEL, A.S.: Interlaboratory Comparability of Accuracy in Residue Analysis, Analytical Proceedings Vol. 30, Seiten 75-77, 1993.

- NIMZ, H.: Das Lignin der Buche-Entwurf eines Konstitutionsschemas, *Angewandte Chemie* Vol. 86, Seiten 336-344, 1974.
- NOGER, D.; WEBER, M.; FELBER, H.: Ringversuch zu Holz- und Holzascheanalyseverfahren, Schlussbericht, EMPA, St.Gallen, 1998.
- OBERNBERGER, I.: Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente, 3. korr. Aufl., dbv-Verlag, Graz, 1998.
- OBERNBERGER, I.; DAHL, J.; ARICH, A.: European Union. European Commission. Directorate-General XII - Science, Research and Development [Hrsg.], Round Robin on biomass fuel and ash analysis, EUR / European Commission 18262, Luxembourg, 1998.
- OTTO, M.: *Analytische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, 1995.
- PANHOLZER, F.: Druckaufschluß mit PMD. Planung von Druckaufschlüssen zur Zersetzung organischer Matrices mit HNO₃ am Beispiel PMD (Pressurized Microwave Decomposition), *Labor-Praxis* Vol. 18, Seiten 32-37, 1994.
- PANHOLZER, F.: Homogenization, Digestion and Analysis of Biomass Fuels and Ashes, Minutes of the IEA Activity Meeting of Task XIII, Graz, 1995.
- PAIKH, P.P.; REDDY, K.B.S.; BANERJEE, P.K.: On Proximate Analysis Procedures for Biomass Characterization, ASAE Meeting Presentation No. 946013, 1994.
- Peltola, K.; Hiltunen, M.; Blomquist, J.P.; Skrifvars, B.J.; Kurkela, J.; Latva-Somppi, J.; Kauppinen, E.: Fouling of the Cooling Surfaces in Biofuel-Fired Fluidized Bed Boilers, Tagungsband 15th ASME FBC Conference, Savannah, 1999.
- Phyllis Database: Internetdatenbank betrieben von ECN (Energy research Center of the Netherlands), <http://www.ecn.nl/phyllis/>.
- Prediction : Endbericht 'Prediction of Ash and Deposit Formation for Biomass PF-Combustion, JOR3-CT98-0198, 2001.
- RUHRANALYTIK: Ergebnisse von vier internationalen Ringversuchen an denen die Ruhranalytik 2001 teilgenommen hat. Nähere Auskünfte sind von Herrn Wein Abtl. KQ zu bekommen.
- SAMUELSSON, R.; BURVALL, J.; IGSELL, P.: The importance of characterization of fuel parameters in the investigation of combustion and gasification process of biofuels, Biomass for Energy and Industry, Proceedings of the International Conference, Seiten 995-998, Würzburg, 1998.
- SCHÖNIGER, W: *Zeitschrift Analytische Chemie* Vol. 181, Nr. 28, 1961.

- SCHOPFER, P.; BRENNICKE, A.: Pflanzenphysiologie, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- SCHWEDT, G.: Analytische Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- SCHWEIZERISCHES LEBENSMITTELBUCH: Methoden für die Untersuchung und Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen / bearb. von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. 5., vollständig Neubearb. Aufl., Loseblatt Ausgabe, Eidg. Drucksachen- u. Materialzentrale, Bern, o.J.
- SIGG, L.; STUMM, W.: Aquatische Chemie, Teubner Verlag, Stuttgart, 1996.
- Skrifvars, B.J.; Lauren, T.; Hupa, M.; Korbee, R.; Ljung, P.: Ash Behavior in a Pulverised Wood-Fired Boiler- A Case Study, UEF Conference 'Power Production in the 21st Century: Impacts of Fuel Quality and Operations', Snowbird, 2001.
- Spliethof, H.: Verbrennung fester Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung – Verfahren und Stand der Technik – Wirkungsgrad, Betrieb, Emissionen und Reststoffe, Fortschrittsbericht VDI Reihe 6, Nr.443, VDI Verlag, Düsseldorf, 2000.
- STANDARDISIERUNGSPROJEKT: Standardisierung biogener Festbrennstoffe, Endbericht FKZ 97NR055, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow, 2003.
- STRASBURGER, E.: Lehrbuch der Botanik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2002.
- TAIZ, L.; ZEIGER, E.: Physiologie der Pflanzen, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000.
- TUKEY, J.W.: The Future of Data Analysis, Annals of Mathematical Statistics, Vol. 33, Nr.1, Seiten 1-67, 1962.
- UHLIG, S.: Ring 4.1. ein Programm zur Auswertung von Ringuntersuchungen. Dokumentation. Berlin 1996.
- VAN DER DRIFT, A.; SCHAKELAAR, D.: National Round Robin of Biomass Fuels and Ashes, ECN Report C-97-100, Petten, 1997.
- VDLUFA-Methodenbücher: Bd. I: Die Untersuchung von Böden, 4. Aufl., 2. Teillief. 1997, Bd. II.1: Die Untersuchung von Düngemitteln, 4. Aufl. 1995, 1. Erg.lief. 1999, Bd. III: Die chemische Untersuchung von Futtermitteln, 1. Aufl. 1976, 2. Erg.lief. 1988, Bd. VII: Umweltanalytik, 1. Aufl., 1. Teillief. 1996, Darmstadt.
- Watkins, P.W.; Beran, J.A.: Chemie-einfach alles, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- WEGSCHEIDER, W.: Standardization, Quality Control and Education in Analytical Chemistry, Fresenius Journal of Analytical Chemistry Vol.349, Seiten 784-793, 1994.

WESTBORG, S.; NIELSEN, C. [Hrsg.]: Analysis of Straw and Straw Ashes. Part 1: Recommended Methods for Basic Parameters, Part 2: Parameters which Demands Further Investigation of suitable Analytical Methods, Part 3: Alternative Characterization Methods. IEA-Biomass Utilization Task X: Utilization of Straw and Similar Agricultural Residues, Danish Energy Research Project N° 1323/91-0015, dk-Teknik, Søborg, 1994.

WICKBOLD, R: *ibid.* Vol. 64, Nr. 133, 1952.

WILÉN, C.; MOILANEN, A.; KURKELA, E.: Biomass feedstock analyses, VTT Publications 282, Espoo, 1996.

WISER, W.: Preprints Fuel Division ACS Meeting, Vol. 20, Nr.2, Seite122, 1975.

Witthon, A.: Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen, Dissertation, Aachen, 2000

ZEVENHOVEN, M.: Ash-Forming Matter in Biomass Fuels, Dissertation, Turku, 2001.

Normen

American Society for Testing and Materials

- ASTM D1857 Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash.
ASTM E 691 Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method.

Deutsches Institut für Normung

- DIN 38402-42 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Ringversuche, Auswertung (A 42).
DIN 51701 Prüfung fester Brennstoffe; Probenahme und Probenvorbereitung.
DIN 51718 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Wassergehaltes.
DIN 51719 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Aschegehaltes.
DIN 51720 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen.
DIN 51721 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff.
DIN 51722 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Stickstoffgehaltes, Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren.
DIN 51724 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Schwefelgehaltes.
DIN 51730 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens.
DIN 51900 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Brennwertes.
DIN 55350 Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik, 1986.
DIN ISO 5725 Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen.

Comité Européen de Normalisation

- CEN/ TS 14588: Solid Biofuels – Terminology, Definitions and Descriptions, Final Draft, European Committee for Standardisation, 2003.

International Standard Organisation

- ISO 540 Feste mineralische Brennstoffe; Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens
ISO 562 Steinkohle und Koks; Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen
ISO 5725-6 Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen- Anwendungen in der Praxis
ISO 1928 Feste mineralische Brennstoffe; Bestimmung des Brennwertes mit den Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes

Nederlands Normalisatie-Instituut

- NEN 7310 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen – Monstervoorbehandeling – Algemene aanwijzingen (Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials – Sample pretreatment – General instructions).
- NVN 7301 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen; Monsterneming; Monsterneming van korrelvormige materialen uit materiaalstromen.

Österreichisches Normungsinstitut

- ÖNorm M 7133 Holzhackgut für energetische Zwecke – Anforderungen und Prüfbestimmungen.
- ÖNorm M 7135 Preßlinge aus naturbelassenem Holz und naturbelassener Rinde – Pellets und Briketts – Anforderungen und Prüfbestimmungen.

Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee

- SCAN-CM 41 Wood chips for pulp production – Sampling.

Standardiseringer i Sverige

- SS 18 71 12 Biobränslen – Provtagning av träd- och torvbränslen.

Lebensmittel- und Bedarfsständergesetz

- §35 LMBG Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren