





Diplomarbeit

Screening von alternativen Brennstoffen für den Einsatz in einem Heatpipe-Reformer

von

Gerald Binder

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung der Studienrichtung Maschinenbau an der Technischen Universität Graz über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

> Betreuer Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger

Begutachter Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer

Graz, September 2012

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 17.09.2012

(Gerald Binder)

Kurzfassung

Stichworte: Biomasse, allotherme Wirbelschichtvergasung, Alternativbrennstoffe, Ascheschmelzverhalten

Für die Wirtschaftlichkeit eines Biomassekraftwerks sind die spezifischen Brennstoffkosten, neben den Investitionskosten, ein wichtiger Faktor. Deshalb wird versucht im Bereich des Brennstoffs Einsparungen zu generieren. Dabei könnten diverse Problembrennstoffe, welche sonst entsorgt werden müssten, mit "negativen" Brennstoffkosten genutzt werden. Da der Einsatz derartiger Brennstoffe technisch herausfordernd ist, muss in diesem Bereich noch in Forschungsarbeit investiert werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung verschiedener Brennstoffe zur allothermen Wirbelschichtvergasung für den Einsatz in einem Heatpipe-Reformer. Dazu wurde ein Versuchsstand zur Vergasung von Biomasse aufgebaut. Dieser sollte für Untersuchungen im Inneren des Reaktors leicht zugänglich sein. Als alternative Brennstoffe wurden in mehreren Versuchen Graspellets, Laubpellets, Pellets aus den Gärresten einer Biogasanlage und pelletierte Biomasse aus Klärschlamm getestet und analysiert. Auch sogenannte Abklingversuche wurden durchgeführt, um das Verhalten des Koks und die Dauer der Umsetzung des Restkoks zu bestimmen. Bei den einzelnen Brennstoffversuchen wurden das Verhalten der Wirbelschicht, das Ascheschmelzverhalten, der Anteil an Schwefelwasserstoff, der Teergehalt sowie der Anteil an Olefinen im Gas untersucht. Es zeigte sich, dass Gärrestpellets aus einer Biogasanlage zur Vergasung nicht geeignet sind, da es schon nach sehr kurzer Versuchszeit zu Ascheschmelzerscheinungen im Reaktor kam. Ähnliches gilt für Klärschlammpellets. Bei den Graspellets gab es Schwankungen zwischen den einzelnen Chargen des Herstellers, wobei eine der getesteten Chargen Ascheschmelzungen zeigte und somit nicht geeignet ist. Am aussichtsreichsten der getesteten, alternativen Brennstoffe sind Laubpellets, obwohl auch hier nur eine begrenzte Versuchszeit erreicht werden konnte. Der Grund für den dabei aufgetretenen Zusammenbruch der Wirbelschicht ist nicht eindeutig geklärt. Es müssten weitere Tests erfolgen, um sie optimal für die Vergasung einsetzen zu können. Da im Rahmen dieser Arbeit keine geeignete Alternative für Holzpellets gefunden werden konnte, wird es auf den gewonnenen Erkenntnissen aufbauend weitere Untersuchungen geben. Es zeigte sich, dass die getesteten Brennstoffe nicht in ihrer Reinform genutzt werden können. Somit werden weitere Versuche mit sogenannten "Hybrid"- Brennstoffen folgen, welche zu einem gewissen Anteil aus Problembrennstoffen, vermischt mit Holzhackschnitzel bestehen. Dabei ist die Herausforderung ein optimales Mischungsverhältnis zu finden, um solche Brennstoffe für den Heatpipe-Reformer nutzbar zu machen und somit die Brennstoffkosten zu senken.

L

Abstract

Keywords: biomass, allothermal fluidized bed gasification, alternative fuels, ash melting behavior

To operate a biomass power station the specific fuel costs, in addition to the investment costs, are an important factor. Therefore, an attempt is made in the field of fuels to generate savings. Various problematic fuels, which would otherwise be disposed of, could be used as "negative" fuel costs. Because of the fact that the use of such fuels is technically challenging, yet research must be invested in this area.

The work presented here deals with the investigation of various fuels for the allothermal fluidized bed gasification that may be suitable for use in agnion Heatpipe-Reformer. To test possible suitable fuels, a pilot station for the gasification of biomass has been established, which should be easily accessible for investigations inside the reactor. As an alternative fuel grass pellets, leave pellets, pellets from the residue of a biogas plant and pelletized biomass from sewage sludge were tested and analyzed in several experiments. Even so-called "decay- experiments" were carried out to determine the behavior of the char and the duration of the implementation of the residual char. In the individual fuel experiments the behavior of the fluidized bed, the ash melting behavior, the proportion of hydrogen sulfide, the tar content and the proportion of olefins in the gas were investigated. The individual results of these alternative fuels have been processed, analyzed and summarized in this paper. It was found that pellets from the residues of a biogas plant are not suitable for gasification, as even after a short trial period the ash melting phenomena appeared in the reactor. The same applies to sewage sludge pellets. In the grass pellets experiments fluctuations occurred between the two used charges of the producer. One of the tested charges showed ash melting phenomena and therefore it's not suitable for gasification. The most promising of the tested alternative fuels are the leaves pellets, although only a limited trial period could be achieved. The reason for the collapse of the fluidized bed is not yet clear. Further tests with these pellets are necessary in order to use them optimally for the gasification. Because no suitable alternative to wood pellets could have been found in this work, further investigations will be done, based on the findings. It was found that these fuels cannot be used in their pure form. Thus, further experiments with so-called "hybrid"- fuels will follow. "Hybrid"- fuels contain a certain amount of wood chips, mixed with a problematic fuel. The challenge is to find the optimum mixing ratio to make such fuels useable for agnion Heatpipe-Reformer and thus reduce fuel costs.

Vorwort

Die vorliegende Diplomarbeit entstand in der Zeit von November 2011 bis August 2012 am Institut für Wärmetechnik der TU Graz in Zusammenarbeit mit der Firma agnion Highterm-Research GmbH.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger, der mich während der wissenschaftlichen Arbeit mit Ratschlägen und seiner Hilfe stets unterstützt und mir wertvolles Wissen weitergegeben hat.

Vielen Dank auch an das Institut für Wärmetechnik, besonders an Ao.Univ-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer, für die Möglichkeit die experimentelle Arbeit am Institut durchführen zu können und für die Beurteilung dieser Arbeit. Auch bedanken möchte ich mich beim ganzen Team der Werkstätte für die Mithilfe am Aufbau und für die Unterstützung während der experimentellen Arbeit.

Ebenfalls ein großes Dankeschön gilt dem gesamten Team der Firma agnion Highterm-Research in Graz für die tolle Zeit während der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner ganzen Familie und Freunden, die im Laufe der Arbeit für Abwechslung in meinem Leben gesorgt haben. Diese Diplomarbeit möchte ich meinen Eltern widmen, die mir dieses Studium ermöglicht haben und mir stets zur Seite stehen.

Besonderer Dank gilt meiner lieben Freundin Maria für die großartige Unterstützung besonders während der Zeit der Diplomarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	eitung1
2.	Auf	gabenstellung
3.	The	oretischer Hintergrund – Stand der Technik10
	3.1.	Vergasung10
	3.1.1.	Vergasungsmethoden10
	3.1.2.	Verhalten einer Wirbelschicht14
	3.1.3.	Umwandlungsprozesse
	3.1.4.	Entstehung der Teere
	3.1.5.	Einflüsse auf die Produktgaszusammensetzung bei der Wirbelschichtvergasung. 24
	3.2.	Einfluss der Brennstoffe auf die Vergasung27
	3.2.1.	Brennstoffzusammensetzung
	3.2.2.	Einflüsse des Brennstoffs auf die Entstehung der Teere
	3.2.3.	Ascheschmelzverhalten
	3.2.4.	Hochtemperaturchlorkorrosion
	3.2.5.	Auswirkungen des Schwefelgehalts bei der Vergasung
	3.2.6.	Auswirkungen des Stickstoffgehalts bei der Vergasung
4.	Ver	suchsaufbau40
	4.1.	Vergasungsreaktor
	4.1.1.	Auslegung
	4.1.2.	Dampfmengenberechnung47
	4.1.3.	Konstruktion
	4.2.	Verwendete Messtechnik
	4.2.1.	Messung der Permanentgaskomponenten

	4.2.2.	Schwefelwasserstoff- und Olefine- Messung	55
	4.2.3.	Bestimmung des Teergehalts	56
5.	Ехр	erimenteller Teil	57
	5.1.	Abklingversuche	58
	5.2.	Vergasungsversuche zur Bestimmung der Brennstoffcharakteristik	66
	5.2.1.	Versuchsmatrix	66
	5.2.2.	Versuchsgruppe 1: Konventionelle Holzpellets	69
	5.2.3.	Versuchsgruppe 2: Graspellets	74
	5.2.4.	Versuchsgruppe 3: Laubpellets	91
	5.2.5.	Versuchsgruppe 4: Gärreste aus einer Biogasanlage	97
	5.2.6.	Versuchsgruppe 5: Klärschlammpellets1	.02
6.	Zus	ammenfassung und Ausblick1	.08
Li	teratu	rverzeichnis 1	.12
A	Anhang		

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Verteilung des weltweiten Endenergieverbrauchs 2010 [1] 2
Abbildung 1-2: Ziele der EU hinsichtlich des zukünftigen Anteils erneuerbarer Energien am
Endenergieverbrauch [1]2
Abbildung 1-3: Kette zur End- bzw. Nutzenergiebereitstellung aus Biomasse [3]4
Abbildung 1-4: Schaltbild des Biomassekraftwerks der Firma agnion [4]
Abbildung 3-1: Vergleich unterschiedlicher Vergasungsmethoden [5]
Abbildung 3-2: Strömungsmechanische Einteilung von Reaktoren [7]13
Abbildung 3-3: Stationär betriebene Wirbelschicht [7]14
Abbildung 3-4: Arten inhomogener Wirbelschichten [8]15
Abbildung 3-5: Einteilung der Wirbelschichten nach Geldart- Klassifizierungen [9]
Abbildung 3-6: Einteilung des Wirbelguts nach Geldart [9]16
Abbildung 3-7: Räumliche Vergasungsstufen eines Brennstoffpartikels in der Wirbelschicht
[6]
Abbildung 3-8: Modellhafter zeitlicher Verlauf der Aufheizung, Trocknung und Pyrolyse,
sowie der Vergasung eines Brennstoffpartikels [7]
Abbildung 3-9: Arten der Teerentstehung [14]23
Abbildung 3-10: Einflüsse auf die Produktgaszusammensetzung [5] 24
Abbildung 3-11: Einfluss der Temperatur auf die Produktgaszusammensetzung [5]26
Abbildung 3-12: Einfluss des Druckes auf die Gaszusammensetzung [16]
Abbildung 3-13: Varianten der Agglomerationsbildung [21]
Abbildung 3-14: Zusammenhang zwischen Aschekomponenten und Erweichungstemperatur
[21]
Abbildung 3-15: Mechanismen der Hochtemperaturchlorkorrosion [21]
Abbildung 4-1: Schaltbild des Versuchstandes mit den Hauptelementen: Dampferzeuger,
Reaktor, Brennstoffzuführung, Abgasleitung und Gasanalytik
Abbildung 4-2: Eingebaute Fixdrossel im Inneren eines Verbindungsstücks
Abbildung 4-3: Brennstoffzufuhreinheit
Abbildung 4-4: Grobabmessungen des Reaktors
Abbildung 4-5: Schnitt durch den Reaktor 50
Abbildung 4-6: Reaktorinnenteil als gesamte Einheit51

Abbildung 4-7: Grobabmessungen der Versuchsanlage	. 52
Abbildung 4-8: Anlagenübersicht	53
Abbildung 4-9: Aufbau der Gasanalytik	53
Abbildung 4-10: ABB- Gasanalysator am IWT	54
Abbildung 4-11: Dräger- Messröhrchen zur Detektion von H ₂ S und Olefinen im Gas	. 55
Abbildung 5-1: Abklingversuch - Holzpellets	. 59
Abbildung 5-2: CO ₂ -Verlauf des Abklingversuchs mit Holzpellets	60
Abbildung 5-3: Abklingversuch 1 - Graspellests, alte Charge	63
Abbildung 5-4: Abklingversuch 2 - Graspellets, neue Charge	63
Abbildung 5-5: Abklingversuch 2 - Laubpellets	64
Abbildung 5-6: Abklingversuch 1 - Gärreste BGA	65
Abbildung 5-7: Abklingversuch 2 - Klärschlammpellets	65
Abbildung 5-8: Verlauf der Temperaturen eines typischen Vergasungsversuchs ohne	
Freeboardheizung	67
Abbildung 5-9: Gaszusammensetzung - Pelletsversuch V4	. 70
Abbildung 5-10: Temperaturverlauf - Pelletsversuch V4	. 71
Abbildung 5-11: Differenzdruckverlauf - Pelletsversuch V4	.72
Abbildung 5-12: Geöffneter Reaktor nach Pelletsversuch V4	. 72
Abbildung 5-13: Unterschiede zwischen den verschiedenen Chargen der Graspellets	.74
Abbildung 5-14: Gaszusammensetzung - Graspelletsversuch V1	. 76
Abbildung 5-15: Temperaturverlauf - Graspelletsversuch V1	. 77
Abbildung 5-16: Differenzdruckverlauf - Graspelletsversuch V1	. 77
Abbildung 5-17: H ₂ S-Verlauf - Graspelletsversuch V1	78
Abbildung 5-18: Geöffneter Reaktor nach Graspelletsversuch V1	. 79
Abbildung 5-19: Gaszusammensetzung - Graspelletsversuch V4	. 80
Abbildung 5-20: Temperaturverlauf - Graspelletsversuch V4	81
Abbildung 5-21: Differenzdruckverlauf - Graspelletsversuch V4	. 82
Abbildung 5-22: H ₂ S-Verlauf - Graspelletsversuch V4	83
Abbildung 5-23: Geöffneter Reaktor nach Graspelletsversuch V4	. 84
Abbildung 5-24: Verstopftes Fallrohr bei der Brennstoffzufuhr V4	. 84
Abbildung 5-25: Gaszusammensetzung - Graspelletsversuch V6	. 86
Abbildung 5-26: Temperaturverlauf - Gaspelletsversuch V6	. 87
Abbildung 5-27: Differenzdruckverlauf - Graspelletsversuch V6	. 87
Abbildung 5-28: Detaillierte Darstellung des Differenzdruckverlaufs bei V6	88
Abbildung 5-29: Detaillierte Darstellung des Temperaturverlaufs bei V6	. 88
Abbildung 5-30: Geöffneter Reaktor nach Graspelletsversuch V6	. 89

Abbildung 5-31: Verklumpungen nach dem Entfernen aus dem Reaktor	. 89
Abbildung 5-32: Gaszusammensetzung - Laubpelletsversuch V2	. 93
Abbildung 5-33: Temperaturverlauf - Laubpelletsversuch V2	. 94
Abbildung 5-34: Differenzdruckverlauf - Laubpelletsversuch V2	. 94
Abbildung 5-35: H ₂ S-Verlauf - Laubpelletsversuch V2	. 95
Abbildung 5-36: Agglomerationsbildung - Laubpelletsversuch V2	. 96
Abbildung 5-37: Geöffneter Reaktor nach Laubpelletsversuch V2	. 96
Abbildung 5-38: Verschiedene Stufen der Gärrestpellets bei der Vergasung	. 98
Abbildung 5-39: Ascheschmelzverhalten bei Gärrestpellets	. 99
Abbildung 5-40: Gaszusammensetzung - Gärrestpelletsversuch V2	. 99
Abbildung 5-41: Temperaturverlauf - Gärrestpelletsversuch V2	100
Abbildung 5-42: Differenzdruckverlauf - Gärrestpelletsversuch V2	101
Abbildung 5-43: Gaszusammensetzung - Klärschlammpelletsversuch V1	103
Abbildung 5-44: Temperaturverlauf - Klärschlammpelletsversuch V1	104
Abbildung 5-45: Differenzdruckverlauf - Klärschlammpelletsversuch V1	105
Abbildung 5-46: Geöffneter Reaktor nach Klärschlammpelletsversuch V1	105
Abbildung 5-47: Agglomerationen nach Klärschlammpelletsversuch V1	106
Abbildung 5-48: Anbackungen an der Reaktorwand nach Klärschlammpelletsversuch V1	106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1. Technische Daten des Biomassekraftwerks Grassau der Firma agnon [4]
Tabelle 3-1: Teerklassen nach ECN [12] 22
Tabelle 3-2: Hauptbestandteile biogener Brennstoffe und deren Auswirkung auf wichtige
Kennwerte [17]29
Tabelle 3-3: Wichtige brennstofftechnische Eigenschaften und deren Auswirkungen [17] 30
Tabelle 4-1: Sandparameter von Olivin
Tabelle 4-2: Konstruktive Auslegedaten der Versuchsanlage45
Tabelle 4-3: Dampf- und Brennstoffwerte von Holzpellets
Tabelle 4-4: Molare Massen wichtiger Komponenten von Brennstoffen 48
Tabelle 5-1: Brennstoffdaten zur Koksumsatzbilanzierung 61
Tabelle 5-2: Ergebnisse aus der Bilanzierung des Koksumsatzes
Tabelle 5-3: Versuchsmatrix der durchgeführten Laborversuche
Tabelle 5-4: Brennstoffzusammensetzung von Holzpellets [14] 14]
Tabelle 5-5: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Holzpellets [14]
Tabelle 5-6: Ergebnisse der Teeranalyse bei Pelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus
Olefinmessung
Tabelle 5-7: Brennstoffzusammensetzung von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75
Tabelle 5-8: Brennstoffzusammensetzung von Graspellets neuer Charge [siehe Anhang] 75
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge 75 [siehe Anhang] 75
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge [siehe Anhang] [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge [siehe Anhang] [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-11: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V1 inkl. Messergebnis aus
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge [siehe Anhang] [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-11: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V1 inkl. Messergebnis aus 79 Olefinmessung 79
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge [siehe Anhang] [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-11: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V1 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge [siehe Anhang] [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-11: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V1 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79 Stabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79 Stabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge [siehe Anhang] [siehe Anhang] 75 Tabelle 5-11: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V1 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 85 Tabelle 5-13: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V6 inkl. Messergebnis aus 85
 Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe Anhang] Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge [siehe Anhang] Tabelle 5-11: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V1 inkl. Messergebnis aus Olefinmessung Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus Olefinmessung 85 Tabelle 5-13: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V6 inkl. Messergebnis aus Olefinmessung
Tabelle 5-9: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets alter Charge [siehe 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge 75 Tabelle 5-10: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Graspellets neuer Charge 75 Tabelle 5-11: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V1 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 79 Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus 85 Tabelle 5-13: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V6 inkl. Messergebnis aus 85 Tabelle 5-13: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V6 inkl. Messergebnis aus 90 Tabelle 5-14: Brennstoffzusammensetzung von Laubpellets [siehe Anhang]

Tabelle 5-16: Ergebnisse der Teeranalyse bei Laubpelletsversuch V2 inkl. Messergebnis aus
Olefinmessung
Tabelle 5-17: Brennstoffzusammensetzung von Gärrestpellets einer BGA [siehe Anhang] 97
Tabelle 5-18: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Gärrestpellets einer BGA
[siehe Anhang]
Tabelle 5-19: Ergebnisse der Teeranalyse bei Gärrestpellets V2 inkl. Messergebnis aus
Olefinmessung101
Tabelle 5-20: Brennstoffzusammensetzung von Klärschlammpellets [siehe Anhang] 102
Tabelle 5-21: Ascheschmelzbeeinflussende Komponenten von Klärschlammpellets [siehe
Anhang]
Tabelle 5-22: Messergebnis aus Olefinmessung107
Tabelle 6-1: Zusammenfassung und Bewertung der Versuchsergebnisse hinsichtlich der
wichtigsten Eigenschaften der Wirbelschichtvergasung

Abkürzungsverzeichnis

BGA	Biogasanlage
BTX	Aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
GC	Gaschromatographie
НТС	Hydrothermale Carbonisierung
IWT	Institut für Wärmetechnik
КТН	Royal Institute of Technology, Schweden
KWS	Kohlenwasserstoffe
OS	Originalsubstanz
РАК	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
RME	Rapsmethylester
SNG	Substitute Natural Gas
SPA	Solid Phase Adsoption
TS	Trockensubstanz
VNC	Virtual Network Computing

Formelzeichen:

а	Ascheanteil [%OS]
A _{FB}	Fläche Freeboard [m²]
Ar	Archimedeszahl [-]
A _{WB}	Fläche Wirbelboden [m²]
fc	Kohlenstoffanteil [%OS]
d _{FB}	Durchmesser Freeboard [mm]
d _{max}	Maximale Korngröße von Olivin [mm]
d _{min}	Minimale Korngröße von Olivin [mm]
d _p	Mittlere Korngröße von Olivin [mm]
d _{P,m}	Mittlerer Größe von Holzpellets [mm]
d _{P,max}	Maximaler Größe von Holzpellets [mm]
d _{P,min}	Minimaler Größe von Holzpellets [mm]

d _{WB}	Durchmesser Wirbelboden [mm]
f	Flüchtiger Anteil [%OS]
h _a	Füllhöhe im Freeboard aufgrund der Asche [mm/h]
h _k	Füllhöhe im Freeboard aufgrund des Koks [mm]
H _u	Unterer Heizwert [kJ/kg]
m _a	Aschemassenstrom [g/h]
ṁ ₀	Dampfmassenstrom [kg/h]
m _k	Koksmenge [g/h]
m _k	Stationäre Koksmasse [g]
\mathbf{m}_{Sand}	Masse Sand [kg]
M _x	Molare Masse der jeweiligen Komponente [g/mol]
Re	Reynoldszahl [-]
Re _A	Reynoldszahl am Austragungspunkt [-]
Re _{Lo}	Reynoldszahl am Lockerungspunkt [-]
T1	Reaktortemperatur 1 in der Wirbelschicht (unten) [°C]
T2	Reaktortemperatur 2 in der Wirbelschicht (oben) [°C]
Т3	Freeboardtemperatur [°C]
t _A	Abklingzeit [min]
t _v	Bezugszeit [h]
U _A	Geschwindigkeit am Austragungspunkt [m/s]
UB	Betriebsgeschwindigkeit [m/s]
ULO	Geschwindigkeit am Lockerungspunkt [m/s]
Va	Reaktorvolumen aufgrund der Asche [dm³/h]
Ϋ́B	Betriebsvolumenstrom [m³/h]
V _k	Reaktorvolumen aufgrund des Koks [dm³]
W	Wasseranteil [%OS]
x _C	Anteil an Kohlenstoff im Brennstoff [%]
x _H	Anteil an Wasserstoff im Brennstoff [%]
x _{min}	Wasserbedarf der trockenen Biomasse [kg/kg _{Brennstoff}]
x _{tr}	Anteil an Wasser im Brennstoff [kmol/kmol _{Brennstoff}]
X _{vorh}	Eingestellte Dampfmenge [kg/kg _{Brennstoff}]
η_D	Dynamische Zähigkeit Dampf [kg/ms]
ν _D	Kinematische Zähigkeit Dampf [m²/s]
ρ _A	Dichte Asche [kg/m³]
ρ _D	Dichte Dampf [kg/m³]
ρ _K	Dichte Koks [kg/m³]

$ ho_p$	Feststoffdichte Olivin [kg/m ³]
ρ _{Ρ,Ρ}	Feststoffdichte Pellets [kg/m ³]
ρs	Schüttdichte Olivin [kg/m³]
ρs,p	Schüttdichte Pellets [kg/m ³]
σ	Dampfzahl [-]
φs	Sphärizität des Olivins [-]
ε	Betriebsporosität [-]
ELO	Lockerungsporosität [-]

1. Einleitung

Die Sicherstellung der Energieversorgung der Zukunft wird eine schwierige Aufgabe für alle Energieversorger werden. Zum einen ist die Nutzung fossiler Energieträger zeitlich begrenzt und endet in naher Zukunft. Zum anderen steht aufgrund des Treibhauseffektes der CO₂-Ausstoß bei der Energieerzeugung im Vordergrund. Die Indizien für einen anthropogenen Treibhauseffekt sind eindeutig. Aufgrund von Klimamodellen, aber auch durch die Beobachtung der Gletscher, die in den letzten Jahren enorm geschmolzen sind und in Zukunft aus den Alpen verschwinden werden kann man davon ausgehen, dass es bereits zu einer Erderwärmung gekommen ist. Immer weiter zunehmende Wetterextreme deuten zudem darauf hin, dass sich das Klima verändert. Wie sich das auf die Zukunft der Erde und der Menschheit auswirken wird und ob man diesen Prozess noch aufhalten kann, wird sich zeigen. Die energieerzeugenden Betriebe stehen aufgrund dessen jedoch vor einer großen Herausforderung. Dabei könnte unter anderem Biomasse Abhilfe schaffen.

Im Jahr 2010 wurden bereits rund 16,7% der weltweit benötigten Endenergie aus erneuerbaren Energien gewonnen [1]. Dies ist in Abbildung 1-1 dargestellt. Hier ist gut zu erkennen, dass Wasserkraft und Biomasse derzeit den größten Anteil an den sogenannten "modernen erneuerbaren Energien", welche ca. 8,2% des gesamten Endenergieverbrauchs ausmachen, darstellen. Dazu zählen Wasserkraft, Windenergie, Solarenergie, Geothermie, aber auch Biotreibstoffe und moderne Biomasse (z.B. Holzpellets). Weitere 8,5% stellt die traditionelle Biomasse dar, welche nicht für eine hochwertige Nutzung in einem Kraftwerk oder ähnlichem zum Einsatz kommt, sondern primär zum Kochen oder zu Heizzwecken, vor allem im ländlichen Raum, genutzt wird.



Abbildung 1-1: Verteilung des weltweiten Endenergieverbrauchs 2010 [1]



Abbildung 1-2: Ziele der EU hinsichtlich des zukünftigen Anteils erneuerbarer Energien am Endenergieverbrauch [1]

Ziel sollte es sein, diesen Teil der regenerativen Energie in Zukunft weiter auszubauen und die Effizienz von Anlagen zur Nutzung dieser weiter zu steigern, um den Weg, weg von fossilen Energieträgern, weiter zu forcieren. Dass zurzeit zumindest die richtige Richtung eingeschlagen wird, geht aus einer aktuellen Studie hervor. Laut Global Status Report [1] wurden im Jahr 2011 rund 257 Milliarden US-Dollar weltweit in erneuerbare Energien investiert. Zum Vergleich, im Jahr 2010 waren es 220 Milliarden US-Dollar und im Jahr 2009 rund 161 Milliarden US-Dollar. Somit ist weltweit ein eindeutiger Trend zu erkennen. Auch

Europa, inklusive Österreich, hat sich für die kommenden Jahre klare Ziele gesetzt. Diese sind in Abbildung 1-2 dargestellt. Man sieht, dass die EU das eindeutige Ziel hat, nämlich bis zum Jahr 2020 rund 20% der Endenergie aus erneuerbaren Energieträgern zu gewinnen. Für Österreich selbst ist ein Ziel von 45% angesetzt.

Um die in Abbildung 1-2 angeführten Ziele zu erreichen, ist noch einiges an Forschungsarbeit notwendig. Dabei spielt jede Art von Biomasse eine sehr wichtige Rolle. Biomasse gilt als ein CO₂- neutraler Energieträger, da bei dessen Umwandlung nur so viel CO₂ freigegeben wird, wie die Pflanze beim Wachsen aufgenommen hat. Bei dieser Bilanz aber nicht mit berücksichtigt werden die zur Bearbeitung der Biomassen benötigten fossilen Energieträger. Biomasse ist im engeren Sinne chemisch gebundene Sonnenenergie. Durch den Prozess der Photosynthese wird mit Hilfe von Pflanzen CO₂ aus der Luft in organische Materie umgewandelt [2]. Grob vereinfacht kann man sagen:

Sonnenenergie + CO₂ = Biomasse

Wie in Kaltschmitt et al. [3] beschrieben "…umfasst der Begriff Biomasse sämtliche Stoffe organischer Herkunft (d.h. kohlenstoffhaltige Materie) wie die in der Natur lebende Phytound Zoomasse (Pflanzen und Tiere), die daraus resultierenden Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle (z.B. tierische Exkremente), abgestorbene (aber noch nicht fossile) Phyto- und Zoomasse (z.B. Stroh) sowie im weiteren Sinne alle Stoffe, die beispielsweise durch eine technische Umwandlung und/oder eine stoffliche Nutzung entstanden sind bzw. anfallen (z.B. Papier und Zellstoff, Schlachthofabfälle, organische Hausmüllfraktion, Pflanzenöl, Alkohol)".

Diese Definition lässt vermuten, dass es viele unterschiedliche Arten und Zusammensetzungen von Biomasse gibt. Aus diesem Grund kann nicht jede Biomasse gleich gut für jeden beliebigen Prozess zur Umwandlung in Wärme und Strom, bzw. Biogas und Biotreibstoff eingesetzt werden. Welche prinzipiellen Einsatzmöglichkeiten es für Biomasse gibt, ist in Abbildung 1-3 dargestellt. Die darin grau unterlegten Kästchen sind Energieträger, die anderen Kästchen sollen vereinfacht Umwandlungsprozesse darstellen. Diese verschiedenen Arten der Energieumwandlung sind je nach gewünschtem Endprodukt notwendig.



Abbildung 1-3: Kette zur End- bzw. Nutzenergiebereitstellung aus Biomasse [3]

Man kann Biomasse direkt zur Wärmeerzeugung sowie auch zur Erzeugung von Strom und festen, flüssigen oder gasförmigen Sekundärenergieträgern einsetzen. Laut Kaltschmitt et al. [3] kann zwischen drei Prozessweisen unterschieden werden:

Thermo-chemische Umwandlung

Die Umwandlung organischer Stoffe erfolgt durch wärmeinduzierte, chemische Prozesse. Dabei ist die Prozessführung ausschlaggebend. Bei den jeweiligen Randbedingungen sind feste, flüssige oder gasförmige Zwischen- und/oder Endprodukte möglich, die Einsatz in der Strom- und/oder Wärmeerzeugung aber auch als Kraftstoffe finden.

Physikalisch-chemische Umwandlung

Durch Extraktion und/oder Pressung können aus ölhaltigen organischen Stoffen wie z.B. Rapssaat Pflanzenöle gewonnen werden. Diese Öle werden anschließend in Konversionsanlagen wie Fahrzeugmotoren eingesetzt. Um einen problemlosen Betrieb zu gewährleisten ist nach der Pressung eine Umesterung eventuell notwendig.

Bio-chemische Umwandlung

Bei der bio-chemischen Umwandlung kommen, um die Biomasse in Sekundärenergieträger wie Biogas oder Ethanol zu transformieren, Mikroorganismen zum Einsatz. Somit spricht man bei dieser Umwandlung von biologisch induzierten chemischen Prozessen.

Der Bereich der thermo-chemischen Umwandlung ist für diese Arbeit jener, der genauer betrachtet werden sollte, insbesondere der Zweig der Vergasung mit einem heizwertreichen Produktgas als Ziel. Dies geschieht beispielsweise mit Hilfe der allothermen Vergasung. In Zusammenarbeit mit der Firma agnion Hightherm-Research sollte dieser Prozessschritt genauer untersucht werden. Der gesamte Prozess, wie er auch schon in einigen gebauten Anlagen in Verwendung ist, ist in Abbildung 1-4 dargestellt und bis jetzt sehr gut auf den Brennstoff Holzpellets eingestellt.

Im Heatpipe-Reformer wird in einer Brennkammer Biomasse zur Erzeugung von Wärme verbrannt und über Heatpipes in den Vergasungsreaktor übertragen. Die Brennkammer und der Vergasungsreaktor sind räumlich getrennt und als Wirbelschichten ausgeführt. Die Brennkammer wird mit Luft, der Vergaser mit Wasserdampf betrieben, was einer allothermen Vergasung entspricht. Um die in der Brennkammer entstandene Wärme in den Vergasungsreaktor zu übertragen werden sogenannte Heatpipes eingesetzt. In diesen Heatpipes wird brennkammerseitig unter Aufnahme von Wärme ein Medium verdampft und dieses anschließend über Kanäle in den Heatpipes in den Reformer geleitet. Dort kann dieses Medium wieder kondensieren und dabei Wärme abgeben. Dieses Kondensat wird anschließend wieder in die Brennkammer zurückgeführt und der Kreislauf ist damit geschlossen. Somit wird die Wärme von der Brennkammer bereitgestellt und in den Reformer für den Vergasungsprozess übertragen. Unter Ausnutzung der Verdampfungsenthalpie geschieht dieser Vorgang sehr effizient.

Nach Einbringung der Biomasse in den Reformer entsteht durch Vergasung das gewünschte Produktgas. Das so entstandene Produktgas wird abgekühlt. Mit der anfallenden Wärme kann Dampf für den Vergaser bereitgestellt werden. Danach müssen Partikel und eventuell mitgerissener Sand aus dem Produktgas über einen Kerzenfilter abgeschieden werden. Das gereinigte Gas muss anschließend in einem weiteren Schritt von Teeren befreit werden, bevor es zu einem Gasmotor gelangt und dort zu Strom umgewandelt wird. Der Reinigungsschritt wird mit einer RME (Rapsmethylester)-Wäsche realisiert. Das daraus anfallende Abwasser wird in einem Verdampfer teilweise verdampft und somit gereinigt. Der daraus entstehende Dampf wird zur Vergasung dem Reformer zugeführt. Das zurückgebliebene Konzentrat wird in die Brennkammer zurückgeleitet und dort mitverbrannt.



Abbildung 1-4: Schaltbild des Biomassekraftwerks der Firma agnion [4]

Tabelle 1-1: Technische Daten des Biomassekraftwerks	Grassau der Firma agnion [4]
--	------------------------------

<u>Technische Daten</u>	
Brennstoffleistung	1,3 MW
Elektrische Leistung	400 KW
Gesamt Nutzungsgrad	80%
Elektrischer Wirkungsgrad	30%
Brennstoffkosten pro Jahr	ca. 300 000 €

Die verbrauchkostenbestimmenden Betriebsmittel der Anlage sind der Brennstoff und das für die Wäsche benötigte RME. In dieser Arbeit sollten nun mögliche biogene Alternativen für den Brennstoff Holzpellets gefunden werden. Die Brennstoffkosten pro Jahr, welche in Tabelle 1-1 dargestellt sind, berechnen sich mit einem Brennstoffpreis von 0,03 €/kWh und einer Betriebsdauer von 7500 Stunden zu ca. 300 000 €/Jahr.

Zukünftig ist geplant, anstatt die Teere in einem Wäscher abzuscheiden, sie katalytisch in einem Katalysator umzusetzen und gleichzeitig in ein methanreiches Gas umzuwandeln (Methanierung). Der große Vorteil bei dieser Variante ist, dass die Teere thermisch genützt werden können und folglich ein heißes Gas zur weiteren Verwendung zur Verfügung steht. Das verbrauchbestimmende Betriebsmittel dabei ist der für die Methanierung benötigte Katalysator, der sich mit der Zeit durch Verunreinigungen verbraucht. Der Katalysator wird durch bestimmte Stoffe, die bei der Vergasung entstehen, wie z.B. Teere und Schwefel, deaktiviert und muss deshalb nach einer gewissen Zeit erneuert werden. Da die kostenbestimmenden Komponenten aber auch sehr vom eingesetzten Brennstoff abhängen, erweist es sich als schwierig, eine geeignete und vor allem kostengünstige Alternative zu holzgutartigen Brennstoffen wie Pellets oder Holzhackschnitzel zu finden.

2. Aufgabenstellung

Im Zuge dieser Diplomarbeit soll ein Screening von verschiedenen Arten alternativer Brennstoffe durchgeführt werden, da sich der Einsatz von alternativen Brennstoffen als Kernmaßnahme zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit des agnion Heatpipe-Reformers erwiesen hat. Dabei soll eine möglichst ähnliche Produktgasqualität erreicht werden, wie bei Verwendung der bisher eingesetzten Brennstoffe. Da aber unterschiedliche elementare Zusammensetzungen im Brennstoff unterschiedliche Gasqualitäten bedeuten, hat der Brennstoff großen Einfluss auf diese. Es sollen Unterschiede im Verhalten der Wirbelschicht, dem Teergehalt, dem Schwefelgehalt, der sich im Gas ergibt, mit verschiedenen Brennstoffen untersucht werden. Die zur Vergasung benötigten Verweilzeiten können mittels sogenannter Abklingversuche bestimmt werden. Diese werden auch zur Auswertung/Bestimmung des Anteils an flüchtigen Komponenten im Brennstoff herangezogen. Auch die Restkoksumsetzung kann somit bestimmt werden. Des Weiteren sollen Auffälligkeiten im Korrosionsverhalten der verwendeten Materialien beachtet werden.

Am Institut für Wärmetechnik war für einen Einsatz dieser Art noch keine geeignete Versuchsanlage installiert. Deshalb besteht der erste Teil dieser Diplomarbeit in der Konstruktion eines geeigneten Versuchsreaktors. Hierbei soll es sich um eine Anlage mit einem stationären Wirbelschichtreaktor handeln. Als Vergasungsmedium soll Dampf eingesetzt werden, es handelt sich somit um einen allothermen Wirbelschichtreaktor.

In erster Linie soll eine kostengünstige und leicht zu wartende Anlage konzipiert werden. Ein einfacher Ein- und Ausbau ist ein wichtiges Kriterium, da nach jedem Versuch der Reaktor zerlegt und auf mögliche Schäden durch Korrosion und mögliche Agglomerationsbildung durch Überschreiten des Ascheschmelzpunktes untersucht werden muss. Die Vergasungstemperatur soll ca. 830°C betragen, um möglichst ähnliche Bedingungen wie im kommerziellen Kraftwerksbetrieb zu simulieren. Diese Tatsache stellt sehr hohe Anforderungen an die Materialien und an die Heizleistung der Versuchsanlage. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Erzeugung eines definierten Dampfmassenstromes. Dieser wird mittels Dampferzeuger produziert. Die Menge an Dampf soll zwischen ca. 0,4 und 0,7 kg

Dampf pro Stunde liegen. Nach dem Dampferzeuger folgt eine Dampfüberhitzungsleitung, welche die Aufgabe hat, den Dampf auf ca. 400°C zu überhitzen.

Das übergreifende Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Brennstoffe nach der Vergasung auf die wichtigsten Störkomponenten (z.B. Teere) des Produktgases und auf die Produktgaszusammensetzung hin zu untersuchen. Auch das Verhalten der Wirbelschicht hinsichtlich Ascheschmelzen ist zu betrachten, um eine eindeutige Aussage über die Sinnhaftigkeit von weiteren Versuchen eines Brennstoffs treffen zu können. Aufbauend auf den gewonnenen Daten sollen Langzeitversuche durchgeführt werden. Im Anschluss an diese ist der jeweilige Brennstoff soweit charakterisiert, dass der Einsatz in der kommerziellen Anlage freigegeben werden kann.

Der strukturelle Aufbau dieser Arbeit ergibt sich aus der Aufgabenstellung. Im Zuge der Literaturrecherche wurden theoretische Grundlagen zum Thema Wirbelschichtvergasung, Brennstoffzusammensetzung und deren Auswirkungen auf die Vergasung, sowie Ascheschmelzverhalten und Hochtemperaturkorrosion erarbeitet. Im Kapitel Versuchsaufbau wird ein kurzer Überblick über den Aufbau der Anlage gegeben. Des Weiteren wird kurz auf die Konstruktion und den Aufbau des Vergasungsreaktors, mit dessen Auslegung, eingegangen. Auch in diesem Kapitel beschrieben wird die verwendete Messtechnik.

Der experimentelle Teil der Arbeit gliedert sich in Abklingversuche der jeweiligen alternativen Brennstoffe und in die in Versuchsgruppen eingeteilten und durchgeführten Vergasungsversuche.

3. Theoretischer Hintergrund – Stand der Technik

In diesem Teil der Diplomarbeit werden der Prozess der thermochemischen Vergasung, das Verhalten einer Wirbelschicht und der Einfluss von verschiedensten Biomasse-Brennstoffen beschrieben.

3.1. Vergasung

Unter einer Vergasung im allgemeinen Fall versteht man die Umwandlung der Materialien von einem festen oder flüssigen Zustand in einen gasförmigen. Dies geschieht durch Zufuhr von Energie. Die Vergasung von Biomasse ist ein spezieller Vorgang, bei dem durch Zufuhr von einem Vergasungsmedium die chemisch gebundene Enthalpie des Brennstoffs vom festen in den gasförmigen Zustand übergeführt wird. Als Vergasungsmedium wird dabei meist Luft, Sauerstoff (O₂), Kohlendioxid (CO₂) oder Wasserdampf (H₂O) eingesetzt. Diese Medien reagieren mit der Biomasse bei bestimmten Temperaturen. Je nach Luftzahl entsteht ein Produktgas mit entsprechendem Heizwert. Wird Luft durch Wasserdampf ersetzt (sogenannte allotherme Vergasung), erfolgt keine partielle Oxidation des Brennstoffs. Diese Energie muss von einer externen Quelle zugeführt werden. Es entsteht nach der Trocknung ein sehr heizwertreiches Produktgas, welches sich außerordentlich gut für Synthesen bzw. Methanierungen und somit zur Methanherstellung, aber auch für 2nd Generation Fuels nutzen lässt. (vgl. [3])

3.1.1. Vergasungsmethoden

Es ist eine Vielzahl verschiedener Methoden zur Vergasung von Biomasse vorhanden, wobei jede Methode seine Vor- und Nachteile aufweist. Starke Unterschiede zeigen sich besonders in der Qualität des entstehenden Gases. Dabei gibt es vor allem bei der Gaszusammensetzung, beim Heizwert des Produktgases und bei den Verunreinigungen große Abweichungen. Einen idealen Vergaser gibt es somit nicht. (vgl. [5])

In Abbildung 3-1 sind die Möglichkeiten zur Gasbereitstellung über den Weg der thermochemischen Biomassevergasung, wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, angeführt.



Abbildung 3-1: Vergleich unterschiedlicher Vergasungsmethoden [5]

Die Vergasungsmethoden lassen sich, je nachdem wie die Wärme für die Vergasung zur Verfügung gestellt wird, in zwei grundsätzlichen Ansätzen zusammenfassen (siehe Abbildung 3-1). In der autothermen oder direkten Vergasung wird die Wärme für den insgesamt endothermen Prozess durch partielle Oxidation des Brennstoffs im Vergaser selbst freigesetzt. Die partielle Oxidation kann unter Verwendung von Luft oder Sauerstoff durchgeführt werden. Auch Dampf kann diesen Oxidationsmitteln zugesetzt werden, um den Heizwert des entstehenden Gases zu erhöhen. Bei Luft-Vergasung entsteht ein Gas mit niedrigem Heizwert (4-7 MJ/Nm³), geeignet für Motorbetrieb oder deren Einsatz in Mikroturbinen. Sauerstoffvergasung produziert ein Gas mit mittlerem Heizwert (10-18 MJ/Nm³), nutzbar für Motorbetriebe und als Grundlage für die Synthese von flüssigen Biokraftstoffen. Nachteilig hierbei ist der Energiebedarf zur Herstellung von reinem Sauerstoff. Bei allothermer oder indirekter Vergasung wird Dampf oder Kohlenstoffdioxid als Vergasungsmittel eingesetzt. Die notwendige Wärme für die Vergasung muss von einer Quelle außerhalb des Vergasers zugeführt werden. Dieses Konzept erlaubt die Erzeugung eines feuchten Gases mit einem mittleren Heizwert (14-18 MJ/Nm³), welches reich an Wasserstoff ist. Bei der sauerstoffgeblasenen - sowie bei der allothermen Vergasung tritt keine Verdünnung des Produktgases mit Stickstoff auf. Dies ist auch der Grund für die Eignung für Synthesen. (vgl. [6])

Für diese Vergasungsmethoden gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten. Die drei wichtigsten sind:

- Festbettvergaser
- Wirbelschichtvergaser
- Flugstromvergaser

Da es bereits ausführliche wissenschaftliche Arbeiten, die das Verhalten dieser Vergaser, die Vor- und Nachteile und deren Anwendungsgebiete behandeln, gibt (siehe z.B. Dissertation Tepper [7]), soll in diesem Punkt nicht näher auf Festbett- und Flugstromvergaser eingegangen werden. Die Wirbelschichtvergaser stellen hingegen einen essentiellen Teil der Arbeit dar und werden im Folgenden näher beschrieben.

Wirbelschichtvergaser haben eine Reihe von Vorteilen gegenüber Festbettvergasern, insbesondere im Hinblick auf die Durchmischung, die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Möglichkeit der Realisierung von herstellbaren Leistungen, die weit über denen von Festbettvergasern liegen. Bei Wirbelschichten wird ganz im Allgemeinen ein sich im Reaktor befindliches Medium, z.B. Olivin als Bettmaterial verwendet und von unten mit einem Vergasungsmedium fluidisiert. Das bedeutet, dass das Bettmaterial in Schwebe gehalten und so ständig durchmischt wird. Abbildung 3-2 zeigt das wichtigste Diagramm zur Feststellung des Fluidisierungszustands einer Wirbelschicht. Auf der Ordinate ist der dimensionslose Druckverlust und auf der Abszisse die dimensionslose Geschwindigkeit aufgetragen. Der dimensionslose Druckverlust entspricht dem Druckverlust x Querschnittsfläche / Gewichtskraft des Gesamtfeststoffinventars. Die dimensionslose Geschwindigkeit entspricht der Leerrohrgeschwindigkeit / tatsächliche Geschwindigkeit. Somit erkennt man, dass ein Druckverlust von 1 bedeutet, dass genau jenes Gewicht gehoben werden kann, welches den Druckverlust in der Wirbelschicht verursacht. Am sogenannten Lockerungspunkt ist die Leerrohrgeschwindigkeit genau gleich groß wie die Strömungsgeschwindigkeit des Fluidisierungsmediums durch den Reaktor. Verkleinert man die Durchströmgeschwindigkeit durch den Reaktor, sieht man, dass diese nicht ausreicht um das Bettmaterial in Schwebe zu bringen. Steigert man diese Geschwindigkeit zu sehr, wird Bettmaterial aus dem Reaktor ausgetragen. In diesem Fall handelt es sich um eine pneumatische Förderung. Prinzipiell kann gesagt werden, dass es bei Wirbelschichten einen gewissen Bereich gibt, in dem der dimensionslose Druckverlust konstant ist (Δp =konst). Dies entspricht dem Betriebszustand einer stationären Wirbelschicht. Da der Betrieb einer solchen Wirbelschicht nur in einem solchen Bereich funktioniert, muss dieser bei der Auslegung angestrebt werden.

Es gibt im Allgemeinen zwei Betriebsweisen, die stationäre und die zirkulierende Wirbelschicht. Zirkulierende Wirbelschichten werden mit einer Rückführung von Partikeln aufgebaut. Dies ermöglicht bei der Vergasung ein Recycling von Restkoks und führt zu einer größeren Effizienz der Kohlenstoffumwandlung durch Erhöhung der Verweilzeit der Teilchen im Reaktor.



Abbildung 3-2: Strömungsmechanische Einteilung von Reaktoren [7]

In Abbildung 3-2 sind die beiden Wirbelschichtbetriebsweisen dargestellt, wobei im Rahmen dieser Diplomarbeit eine stationär betriebene Wirbelschicht realisiert wurde (siehe auch Abbildung 3-3). Die zirkulierende Wirbelschicht wird meist bei größeren Anlagen eingesetzt und mit einer kontinuierlichen Feststoffrückführung für die Reinjektion von Teilchen in das Bett versehen (Partikelabscheider, Rückführung). Da diese Wirbelschichtvergaser über die Reaktorlänge immer den gleichen Querschnitt aufweisen, ist der Bettmaterialaustrag hoch und erwünscht. Somit kann Wärme mit dem Bettmaterial aus der Wirbelschicht ausgekoppelt werden. Dieses ausgetragene Bettmaterial wird dann in einem Zyklon abgeschieden und in die Brennkammer zurückgeführt. Jedoch kann bei dieser Variante ein höherer Brennstoffmassenstrom, aufgrund der höheren Gasgeschwindigkeiten, in den Reaktor befördert werden. Somit ist dieser für höhere Leistungen besser geeignet. Eine stationär betriebene Wirbelschicht besitzt üblicherweise auch eine Querschnittserweiterung (= Freeboard) nach dem Reaktor. Da in diesem Bereich die Strömungsgeschwindigkeiten abnehmen, werden kaum größere Partikel aus dem Reaktor ausgetragen. Dies hat den Vorteil, dass bei Kleinanlagen kein Zyklon zur Gasreinigung benötigt wird. In Abbildung 3-3 ist eine typische stationär betriebene Wirbelschicht dargestellt. Der fluidisierte Teil dieser Wirbelschicht befindet sich im unteren Teil, in dem meist der Brennstoffeintrag erfolgt. Das Vergasungsmedium wird von unten in den Reaktor eingeleitet. Diese Wirbelschicht wird dabei auf eine bestimmte Höhe expandieren. Auch zu erkennen ist der sogenannte Freiraum oder Freeboard. In der Abbildung, rechts neben dem skizzierten Reaktor, ist auch ein qualitativer Verlauf eines Temperaturprofils über die Wirbelschicht zu sehen. Hier ist gut erkennbar, dass sich in der Wirbelschicht ein homogen verteiltes Temperaturprofil einstellt und somit mit konstanter Temperatur zu rechnen ist. Die Temperatur nimmt danach nach oben hin ab, ist aber abhängig von der direkt aus der Wirbelschicht ausgetragenen Wärme, wenn das Freeboard nicht zusätzlich beheizt wird.



Abbildung 3-3: Stationär betriebene Wirbelschicht [7]

3.1.2. Verhalten einer Wirbelschicht

Um das Verhalten einer Wirbelschicht beschreiben zu können, sind eine Vielzahl von Randbedingungen zu beachten.

Eine wichtige Einteilung von Wirbelschichten ist nach der Art der Fluidisierung, um inhomogene Wirbelschichten zu beschreiben. Da in homogenen Wirbelschichten die Feststoffkonzentration an jedem Ort zu jeder Zeit gleich ist, kann man so eine Wirbelschicht in der Praxis kaum realisieren. Sie hat deshalb nur theoretisches Interesse. In solchen Wirbelschichten kann man die grundlegenden Zusammenhänge übersichtlich darstellen. Bei inhomogenen Wirbelschichten ist in einem definierten Kontrollvolumen die Feststoffkonzentration von Ort und Zeit abhängig. Dabei stellen sich folgende Arten von Wirbelschichten ein, in Abbildung 3-4 dargestellt. Die abgebildeten Arten von a bis e laut Michel [8] repräsentieren folgende Ausprägungsformen: klassierende Wirbelschicht, blasenbildende Wirbelschicht, stoßende Wirbelschicht, gassenbildende Wirbelschicht und Sprudelschicht (vgl. [8]).



Abbildung 3-4: Arten inhomogener Wirbelschichten [8]

- a) Klassierende Wirbelschichten treten dann auf, wenn Feststoffe gleicher Dichte, aber stark unterschiedlicher Partikelgröße verwendet werden. Dabei bleiben die feinkörnigen Teilchen im oberen Bereich der Wirbelschicht, wobei Feststoffe mit größerem Durchmesser eher im unteren Teil anzufinden sind. Ähnliches Verhalten zeigt sich, wenn Feststoffe mit gleichem Korndurchmesser, aber unterschiedlicher Dichte eingesetzt werden. Dabei "schwimmen" Feststoffe mit geringer Dichte an der Oberfläche der Wirbelschicht auf.
- b) Blasenbildende Wirbelschichten werden häufig in der Praxis verwendet. Hier wird das Wirbelbett unter Blasenbildung vom Wirbelmedium durchströmt. Die Blasen koagulieren über die Höhe des Reaktors und werden größer. Nach Auftreffen an der Oberfläche der Wirbelschicht zerplatzen diese Blasen teilweise, Feststoff kann aus der Wirbelschicht geschleudert werden. Der Grobpartikelanteil fällt zurück in die Wirbelschicht und strömt wieder abwärts. Ist die Wirbelschicht ohne Freeboard ausgeführt, kann Feingut mit dem Gasstrom mitgerissen und aus dem Reaktor ausgetragen werden.
- c) Bei stoßenden Wirbelschichten kommt es zu so einer starken Blasenbildung, dass zeitweise der größte Teil des Stömungsquerschnitts durch Blasen gefüllt ist. Diese schieben den Feststoff vor sich her, bis sie an der Oberfläche zerplatzen. Dieses Phänomen tritt vor allem bei Wirbelschichten mit kleinem Durchmesser auf und ist meist unerwünscht.
- d) Die gassenbildende Wirbelschicht ist meist die Vorstufe zur gassendurchbrochenen Schüttschicht, bei der nur noch sehr stark eingeschränkt, oder nicht mehr von einer Wirbelschicht gesprochen werden kann. Sie kann bei falscher Auslegung, oder durch Veränderungen während des Betriebs, wie z.B. bei Agglomerationsbildung, auftreten. Dabei bilden sich Kanäle im Sand, durch welche das Vergasungsmedium strömt. Somit ist keine ausreichende Durchmischung des Wirbelbetts gegeben.

e) Die Sprudelschicht und Strahlschicht sind Spezialfälle, die in ähnlicher Weise auftreten. Hier wird das das Wirbelmedium als einheitlicher Vollstrahl in den Reaktor geleitet. Um eine Sprudelschicht zu erzeugen, benötigt man einen sich nach mindestens zwei Seiten öffnenden, trichterförmigen Reaktor. Aufgrund der hohen Eintrittsgeschwindigkeit des Wirbelmediums wird der Feststoff aus der Schicht geschleudert und wandert daraufhin am Rand wieder nach unten. Diese Form der Wirbelschicht wird dort angewendet, wo das Wirbelgut dazu neigt, einen Kanal zu bilden.

Neben der Einteilung nach der Art der Fluidisierung erfolgt in der Wirbelschichttechnik eine Einteilung nach der Körnigkeit des Bettmaterials. Diese können nach Geldart in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Diese sind in derAbbildung 3-5 und Abbildung 3-6 dargestellt. Wichtig dabei sind die Partikelgröße und die Dichtedifferenz [8]. Man kann gut erkennen, dass Korngößen der Gruppe B und D meist für Feuerungen eingesetzt werden.



Abbildung 3-5: Einteilung der Wirbelschichten nach Geldart- Klassifizierungen [9]



Abbildung 3-6: Einteilung des Wirbelguts nach Geldart [9]

1: Gruppe A: Ideale Fluidisierung ohne bzw. mit kleinen Blasen

In dieser Gruppe liegen die Partikelgrößen im Bereich von etwa 20-100 μm und die Partikeldichte unter 1400 kg/m³ (sprich, kleine Partikeldurchmesser mit niedriger Partikeldichte). Ehe es bei diesen Wirbelschichten zu einer Blasenbildung kommt, expandieren diese bis zum dreifachen Volumen der Schüttdichte. Zu dieser Gruppe zählen die meisten pulverförmigen Katalysatoren und sie gehört zu den typischen Feinstkornwirbelschichten.

2: Gruppe B: Starke, homogene Blasenbildung

Feststoffe dieser Gruppe, aber auch jene der Gruppe D, werden typischerweise in Wirbelschichtfeuerungen eingesetzt. Die Partikelgrößen liegen im Bereich von etwa 40-500 μ m und die Partikeldichte beträgt 1400-4500 kg/m³. Die Blasenbildung setzt direkt nach dem Lockerungspunkt ein.

3: Gruppe C: Feine, kohäsive Partikel, schwer zu fluidisieren (stoßende Wirbelschicht)

Die Partikelgrößen dieser Gruppe liegen im Bereich von etwa 20-30 μ m. Es handelt sich somit um sehr kleine und äußerst kohäsive Partikel, die schwer oder nur mit geeigneten Hilfsmitteln (z.B. Rührer) zu fluidisieren sind.

4: Gruppe D: Große Partikel, neigen zur Kanalbildung

Die Partikelgrößen liegen über 600 µm und die Partikel weisen eine hohe Partikeldichte auf. Zur Fluidisierung wird ein sehr großer Volumenstrom benötigt, was eine Abrasion mit sich bringt. [8], [10]

3.1.3. Umwandlungsprozesse

Die Vergasung von Biomassepartikeln unterliegt einer Reihe von Umwandlungsprozessen: zunächst die Aufheizung und Trocknung, dann die Pyrolyse mit dem Entstehen von Permanentgasen, den Teeren und dem Zurückbleiben des Koks, und schließlich die Vergasung des Kokses und der flüchtigen Komponenten mit Hilfe des Vergasungsmediums (siehe Abbildung 3-7). Bei Wirbelschichten können verschiedene Phasen der Vergasung zeitlich und räumlich getrennt voneinander ablaufen. (vgl. [6])

Nach Einbringung des Brennstoffs in den unteren Teil des Betts (siehe Abbildung 3-7) werden die sogenannten flüchtigen Bestandteile des Brennstoffes aufgrund der dort herrschenden hohen Temperaturen freigesetzt. Diese verursachen thermische Spannungen und Druck im Inneren des Partikels, wodurch es zu einer Schrumpfung und primären Zersetzung in mehrere kleinere Bestandteile des Brennstoffs kommt. Die weitere Zerteilung der zurückgebliebenen Kokspartikel erfolgt gemeinsam mit der Koksumsetzung. Durch die Bewegung im Bett verteilen sich der Koks und die Brennstoffpartikel im Wirbelschichtsand gleichmäßig und schaffen so eine Umgebung aus Gas, in welcher diese Feststoffe weiter zu Gas umgewandelt werden können. Anschließend folgen, wie in Abbildung 3-7 gut erkennbar, folgende weitere Schritte bei der Vergasung:

Bettebene: Blase und Emulsionsphase

Hierbei steigen die feinen Teile des Koks mit den Blasen auf, die bei einer Fluidisierung entstehen. Durch den Gewichtsverlust, der bei der Vergasung auftritt, ändert sich die Dichte des zu vergasenden Brennstoffs und der Koks schwimmt mit der Zeit auf dem Sand auf.

Partikelebene: Freisetzung von Gasen und Vergasung von Koks

Durch das Einwirken des Vergasungsmediums und der im Reaktor herrschenden Gase auf die Oberfläche des Koks kommt es zu Diffusionsprozessen, wobei CO₂ und H₂O auf die Kokspartikel einwirken und H₂ und CO entstehen lassen. Die Dauer dieses Vorgangs hängt stark von der eingesetzten Biomasse und dem daraus resultierenden Anteil an Koks ab. Auch die Durchmischung in der Wirbelschicht spielt eine wichtige Rolle. Dabei wird der Koks zersetzt und es bleibt im Idealfall nur mehr der Ascheanteil des Brennstoffes zurück.

Gasphasenreaktionen: Dabei laufen eine Vielzahl verschiedener Reaktionen ab. Wichtig sind die Wassergas-Shift-Reaktion und auch die CH₄-Vergasung. Die entstehenden Gase reagieren aufgrund der hohen Temperaturen im Reaktor miteinander. Es wird das CO bei der allothermen Vergasung mit Dampf bevorzugt in H₂ umgewandelt. Dabei sind auch die Größe des Freeboards und die dort herrschenden Temperaturen, sowie die Gasverweilzeit im Reaktor von Bedeutung. Die Bildung eines wasserstoffreichen Gases wird damit begünstigt und es entsteht ein Produktgas, dessen Zusammensetzung von vielen Prozessen im Reaktor abhängt.



Abbildung 3-7: Räumliche Vergasungsstufen eines Brennstoffpartikels in der Wirbelschicht [6]

Wichtige Reaktionen, die bei der allothermen Vergasung von Biomasse ablaufen, sind hier dargestellt.

Shift-Reaktion:
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
 (3-1)

Reformierung: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (3-2)

Boudouard-Reaktion: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (3-3)

Befinden sich diese Reaktionen im Gleichgewicht, so befindet sich das gesamte Reaktionssystem im Gleichgewicht.

Wie oben bereits erwähnt, laufen bestimmte Prozesse räumlich und zeitlich nicht gleichzeitig, sondern getrennt voneinander ab. Der in Abbildung 3-8 dargestellte, zeitliche Prozess kann mit dem oben beschriebenen, räumlichen Prozess kombiniert werden. Die einzelnen Stufen dieses Prozesses, welcher in Abbildung 3-8 dargestellt ist, sind die Aufheizung und Trocknung, die pyrolytische Zersetzung und die darauf folgende Vergasung. (vgl. [7])



Abbildung 3-8: Modellhafter zeitlicher Verlauf der Aufheizung, Trocknung und Pyrolyse, sowie der Vergasung eines Brennstoffpartikels [7]

Aufheizung und Trocknung:

In diesem ersten Teilschritt wird der in die Wirbelschicht gelangende Brennstoff erwärmt. Bei ca. 100-200°C verdampft das in der Biomasse gebundene Wasser. Es kommt zu keiner bzw. nur sehr geringer Zersetzung des Brennstoffs. Dieser Schritt ist laut Karl [11] auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die weiteren Reaktionen. Diese sind abhängig von der Wärmeleitung im Partikel selbst (diese wird beeinflusst von den Brennstoffeigenschaften wie der Partikelgröße, der Feuchte oder der Dichte), von der Diffusion der Pyrolysegase an die Oberfläche sowie von den Grenzflächenprozessen

Pyrolyse:

Ab Temperaturen von etwa 200°C werden die größeren Moleküle, sogenannte Makromoleküle, aufgebrochen bzw. depolymerisiert. Es entstehen flüchtige Gase, die zu einem großen Teil aus CO, CO₂, H₂ und CH₄ bestehen. Weiters entstehen in diesem Schritt der Umwandlung auch dampfförmige höhere Kohlenwasserstoffe, sogenannte Teere, die bei Raumtemperatur wieder auskondensieren und für sehr viele nachgeschaltete Prozesse ein großes Problem darstellen. Bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C sind nahezu alle organischen Makromoleküle (Hemicellulosen, Cellulosen) in der eingesetzten Biomasse zersetzt. Es entsteht nur mehr sehr wenig Gas und der sogenannte Restkoks bleibt zurück. Dieser besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, der im nächsten Schritt weiter vergast werden kann. Ab ca. 600°C wird die Ligninstruktur der Biomasse aufgebrochen und es bilden sich zusätzlich noch Aromaten wie Benzol, Toluol oder Naphthalin.

Vergasung:

Um eine Vergasung mit ausreichend guter Produktgasqualität zu ermöglichen, werden die Temperaturen bis auf ca. 800°C und darüber hinaus erhöht. In diesem Schritt werden die zuvor entstandenen Gase und Teere, aber auch der zurückgebliebene Restkoks, unter Zufuhr eines Vergasungsmediums zur weiteren Umsetzung gebracht. Als Vergasungsmedium wird bei der allothermen Vergasung Wasserdampf eingesetzt. Auch die zuvor entstandenen Teere können hier zum Teil weiter umgesetzt und somit deren Gehalt etwas verringert werden. Zurück bleiben nach diesem Schritt der Vergasung nur jener Teil des Restkoks, der eventuell bei zu geringer Verweilzeit nicht vollständig vergasen konnte und die Asche des Brennstoffs, welche bei längerem Betrieb, aber auch bei Biomassen mit hohem Anteil an Asche, gesondert entnommen werden muss.

3.1.4. Entstehung der Teere

Da das Thema der Teerentstehung ein sehr wichtiges und schon oft untersuchtes bei der Vergasung von Biomasse ist, gibt es bereits zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten, auf die an dieser Stelle verwiesen sei (z.B. [12]). Da die Teerentstehung in dieser Arbeit nur eine eher untergeordnete Rolle darstellt, werden nur die wichtigsten Punkte und Einteilungen dargestellt.

Die Entstehung der Teere bei der Vergasung erfolgt maßgeblich bei der pyrolytischen Zersetzung der Biomasse, wie in der zuvor beschriebenen Abbildung 3-8 gut zu erkennen ist. Ganz allgemein kann geschrieben werden:

Biomasse \rightarrow Koks + Teer + fl. Gase (H₂O + CO + CO₂ + H₂ + CH₄ + C₂ + (3-4) N₂+...) + andere Verunreinigungen (S, Cl, N)

Für die Einteilung der Teere gibt es keine eindeutige Definition. Laut Dissertation Neubauer [12] können Teere nach ihrer Entstehung (z.B. in Abbildung 3-9), nach dem Verfahren bzw. dem Reaktor, oder nach der analytischen Möglichkeit bzw. nach deren chemischen Eigenschaften klassifiziert werden. Folgende Einteilungen werden wissenschaftlich eingesetzt:

- Einteilung in fünf Gruppen: Partikel, schwere Teere, PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), Phenole, wasserlösliche Komponenten
- Leichte und schwere Teere
- In Klassen chemischer Substanzen: BTX (Benzol, Toluol, Xylol), Furane, Phenole, PAK etc.
- Fünf Klassen System nach ECN (Energy Research Centre of the Netherlands) (vgl. Tabelle 3-1)
- Sechs Klassen nach Corella et al.

In diesem Punkt wird näher auf die Einteilung nach ECN eingegangen. Diese Methode wurde im Rahmen von Forschungsberichten erarbeitet und beinhaltet praktische Erfahrungen des Anlagenbetriebs. Diese Einteilung ist in Tabelle 3-1 dargestellt. Hierfür wurde ein Modell zur Berechnung des Teertaupunktes entwickelt. Dabei wird die Kondensation einer kritischen Teerkomponente vermieden, solange der Teertaupunkt nicht unterschritten wird. (vgl. [12])
Teerklasse	Bezeichnung	Eigenschaften	Beispiele
1	Nicht GC-	Sehr schwere Teere, die	Biomassefragmente,
	dedektierbar	nicht mit GC nachweisbar	schwerste Teere
		sind	
2	Heterocyklische	Teere mit Heteroatomen;	Pyridin, Phenol,
	Verbindungen	hoch wasserlösliche	Kresole, Benzonitril,
		Verbindungen	Dibenzophenol
3	Leichte	Leichte KWS, die keine	Toluol, Xylol, Styrol,
	Aromaten	Relevanz für Probleme mit	exklusive Benzol
		Kondensation und	
		Wasserlöslichkeit besitzen	
4	Leichte	Kondensieren erst in hoher	Naphthalin, Biphenyl,
	Polyaromaten	Konzentration bei mittleren	Acenaphtylen, Fluoren,
		Temperaturen	Phenanthren,
			Anthracen
5	Schwere	Kondensieren bereits in	Fluoranthen, Pyren,
	Polyaromaten	geringer Konzentration bei	Benzofluoranthen,
		hohen Temperaturen	Benzopyren,

Tabelle 3-1	Teerklassen	nach ECN [12]
-------------	-------------	---------------

Ein weiteres wichtiges und in der Praxis oft verwendetes Modell zur Einteilung von Teeren wurde von Evans und Milne [13] vorgeschlagen (siehe Abbildung 3-9). Hierbei wird die Entwicklung von Teeren von der Freisetzung am Partikel bis zur nachweisbaren Komponente berücksichtigt. Nach der Entstehung der Teere in der Pyrolysezone am Brennstoffpartikel, über die verschiedensten Umwandlungspfade werden die dabei entstehenden Teerkomponenten in verschiedene Klassen eingeteilt. Wie dargestellt, werden diese Klassen als Primär-, Sekundär- und Tertiärteere bezeichnet, welche sich mit zunehmender Temperatur ändern. Die möglichen Umwandlungspfade sind auch dargestellt, welche in Abhängigkeit von der Intensität der Pyrolysebedingungen aufgetragen sind.



3.1.5. Einflüsse auf die Produktgaszusammensetzung bei der Wirbelschichtvergasung

Die Einflüsse auf die Produktgaszusammensetzung gemäß der Übersichtsformel (3-4), sind sehr umfangreich und sollen in diesem Punkt genauer untersucht werden. Insbesondere soll auf die Beeinflussung durch den Brennstoff eingegangen werden. In Abbildung 3-10 sind die wichtigsten Faktoren dazu dargestellt. (vgl. [5])



Abbildung 3-10: Einflüsse auf die Produktgaszusammensetzung [5]

Wärmebereitstellung/Vergasungsmittel:

Bei einem allothermen Wirbelschichtreaktor kann die Wärme über eine Vielzahl von Möglichkeiten bereitgestellt werden (vgl. Dissertation Metz. [15]). Zum einen kann der Wärmeeintrag durch einen Sandumlauf mit externen Wärmetauschern erfolgen. Dabei wird der Sand aus der Wirbelschicht ausgetragen, erhitzt und wieder zugeführt. Eine weitere Möglichkeit die nötige Wärme bereitzustellen besteht mittels Heatpipes. Dies ist bei den ausgeführten Anlagen der Firma agnion der Fall. Diese nutzen die Verdampfungsenthalpie und können somit sehr effizient Wärme übertragen. Auch besteht die Möglichkeit Keramikkugeln oder andere inerte Materialien extern zu erhitzen, welche anschließend im Reaktor die Wärme wieder abgeben und somit die Wärme einbringen. Diese Methode wird bei der Vergasung im "Blauen Turm" angewandt. Weiters ist es möglich mittels eines Wärmetauschers oder einer elektrischen Heizung die Wärmebereitstellung zu realisierten. Auch durch eine partielle Verbrennung des bei der Vergasung entstandenen Gases kann die Wärme bereitgestellt werden. Dies ist bei der autothermen Vergasungen der Fall. Als Vergasungsmittel können wie erwähnt Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Mischungen davon eingesetzt werden. In diesem Fall wurde bei der aufgebauten Anlage überhitzter Wasserdampf als Vergasungsmittel eingesetzt.

Bauart des Vergasungsreaktors:

Dabei spielen Faktoren wie Gasverweilzeit im Reaktor und Intensität der Durchmischung des Brennstoffs eine wichtige Rolle.

Beim realisierten Reaktor handelt es sich beispielsweise um eine stationär betriebene Wirbelschichtanlage, bei der der Brennstoff von oben auf den heißen Sand zugeführt wird. Die Größe des Freeboards bestimmt hierbei die Gasverweilzeit.

Anwesenheit eines Katalysators:

Es ist beispielsweise möglich, dass das eingesetzte Bettmaterial katalytisch aktiv ist, wie man das z.B. beim Einsatz von Olivin beobachten kann. Olivin besteht hauptsächlich aus Magnesiumoxid (50%), Siliziumdioxid SiO₂ (42%), Eisenoxid (8%) und Spuren von Nickeloxid und Calciumoxid sind vorhanden. Nickel wirkt dabei katalytisch und begünstigt eine Reformierung von Teeren. Somit wirkt sich dies positiv auf die erreichbaren Produktgasqualitäten aus. (vgl. [16])

Temperatur im Reaktor:

Die Temperatur ist wie bei allen chemischen Reaktionen eine wesentliche Größe, die besonders die Reaktionsgeschwindigkeit und das chemische Gleichgewicht beeinflusst. Mit zunehmenden Temperaturen gelangen endotherme Reaktionen näher an den Gleichgewichtszustand. In Abbildung 3-11 sind die wichtigsten Gaskomponenten, die bei einer allothermen Wirbelschichtvergasung auftreten, aufgetragen. Gut zu erkennen ist, dass mit steigender Temperatur der Wasserstoffanteil deutlich zunimmt, der CO-bzw. CH₄-Anteil hingegen abnimmt. Der CO₂-Anteil bleibt in diesem Temperaturfenster annähernd konstant.



Abbildung 3-11: Einfluss der Temperatur auf die Produktgaszusammensetzung [5]

Druck im Reaktor:

Auch eine Veränderung des Drucks hat Einfluss auf die im Reaktor ablaufenden, druckabhängigen Reaktionen. Höherer Druck bedeutet zumeist höhere CO₂-und CH₄-Gehalte, wie es auch in Abbildung 3-12 gut zu erkennen ist. Ebenfalls zu sehen ist, dass man mit einem geringeren Anteil an H₂ und CO im Produktgas rechnen muss. Dabei ist hervorzuheben, dass besonders die Reformierungsreaktion druckabhängig ist.



Abbildung 3-12: Einfluss des Druckes auf die Gaszusammensetzung [16]

Art und Form des Brennstoffs:

Es spielen Faktoren wie die spezifische Oberfläche (Verhältnis Oberfläche zu Volumen) des Brennstoffs, die Stückgröße, die Feuchtigkeit und die chemische Zusammensetzung eine wichtige Rolle. Da verschiedene Brennstoffe getestet werden sollten, ist besonderes Augenmerk auf die letzten beiden Faktoren zu legen. Durch die gerade genannten Einflüsse entsteht ein Produktgas, das laut Kaltschmitt et al. [5] zum größten Teil aus folgenden Komponenten besteht:

- Brennbare Gase wie Kohlenstoffmonoxid (CO), Wasserstoff (H₂), Methan (CH₄) und eventuell weitere kurzkettige Kohlenwasserstoffverbindungen; diese Gase sind durchaus erwünscht.
- Nicht brennbare Gase wie Stickstoff (N₂), Wasserdampf (H₂O) und Kohlenstoffdioxid (CO₂)
- Unerwünschte Verunreinigungen wie Staub, Asche oder Sandpartikel aus dem Wirbelschichtreaktor, langkettige Kohlenwasserstoffe sprich Teere, Stickstoffverbindungen wie Ammoniak (NH₃), Verbindungen von Wasserstoff– Kohlenstoff-Stickstoff (HCN), Schwefelwasserstoff (H₂S), organische Schwefelverbindungen, Halogenverbindungen wie Chlorwasserstoff (HCl), um nur die wichtigsten zu nennen.

3.2. Einfluss der Brennstoffe auf die Vergasung

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Biomassearten, wie auch schon in der Einleitung beschrieben. Für diese Arbeit sind Biomassen wichtig, die in elementarer Sicht eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen wie Holzpellets, da mit diesen schon zahlreiche Versuche durchgeführt wurden und diese auch im kommerziellen Betrieb eingesetzt werden. Im Großen und Ganzen kann man Biomasse in folgende Hauptgruppen laut Kaltschmitt et al. [17] unterteilen:

- Holzartige Brennstoffe
- Halmgut und krautartige Brennstoffe
- Biomasse von Früchten
- > Definierte und undefinierte Mischungen

Diese Hauptgruppen können noch in eine Vielzahl von Untergruppen eingeteilt werden. Die Gruppe "definierte und undefinierte Mischungen" umfasst Biomasse aus Rohstoffen mit unterschiedlicher Herkunft und auch absichtlich bzw. unabsichtlich vermischte Biomassen.

3.2.1. Brennstoffzusammensetzung

Dieses Kapitel wurde großteils nach Kaltschmitt et al. [17] beschrieben. Brennstoffe unterscheiden sich vor allem durch ihre chemische Zusammensetzung. Besonders bei alternativen Brennstoffen, die noch keiner entsprechenden Norm unterliegen, ist es oft schwierig eine genaue Qualifizierung sowie gleichbleibende Qualität zu garantieren. Deshalb muss man bei solchen Brennstoffen eine geeignete Elementaranalyse durchführen. Hier wird hinsichtlich der Hauptelemente, aus denen sich pflanzliche Biomasse großteils zusammensetzt, und sogenannter Spurenelemente, untersucht.

Zu den Hauptelementen zählen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und jene Elemente, die als "Nahrung" für die Pflanze dienen und somit bei deren Wachstum aufgenommen werden. Diese sind Stickstoff (N), Calcium (Ca), Kalium (K), Magnesium (Mg), Phosphor (P), Schwefel (S) sowie Chlor (Cl), welches aber nicht unter die Kategorie Nährstoff für die Pflanze fällt. Bei den Spurenelementen gibt es eine große Anzahl an verschiedenen Metallen und Schwermetallen, die in diese Kategorie fallen. Dazu gehören unter anderem Kupfer (Cu), Aluminium (Al), Quecksilber (Hg), Chrom (Cr), Cadmium (Cd), Nickel (Ni), Arsen (As), Kobalt (Co) und Blei (Pb), um nur die wichtigsten zu nennen.

Nach Bestimmung der elementaren Bestandteile ist eine erste Aussage über die Qualität und die Eigenschaften des jeweiligen Brennstoffes möglich. Aus ihnen können wichtige Kennwerte herausgelesen werden, die für die Nutzung des Brennstoffs von Bedeutung sind. Solche Kennwerte sind z.B. der Heizwert, der stöchiometrische Luftbedarf zur Verbrennung, der stöchiometrische Dampfbedarf bei allothermer Vergasung, aber auch die zu erwartenden Emissionen und das Verhalten der Asche. In Tabelle 3-2 sind die elementaren Hauptbestandteile von Brennstoffen aus Biomasse und deren Einfluss auf wichtige Kennwerte dargestellt.

Element	Auswirkung
Kohlenstoff	Brennwert H _o , Heizwert H _u , Partikelemissionen,
	Vergasungsmediumbedarf (Luftverhältnis λ,
	Dampfmengenverhältnis σ)
Wasserstoff	Brennwert H_o , Heizwert H_u , Vergasungsmediumbedarf
	(Luftverhältnis λ, Dampfmengenverhältnis σ)
Sauerstoff	Brennwert H _o , Heizwert H _u , Vergasungsmediumbedarf
	(Luftverhältnis λ, Dampfmengenverhältnis σ)
Stickstoff	NO _x -Emissionen, N ₂ O-Emissionen, NH ₃ -Emissionen
Calcium	Ascheeinbindung von Schadstoffen,
	Ascheerweichungsverhalten, Ascheverwertung,
	Partikelemissionen
Magnesium	Ascheeinbindung von Schadstoffen,
	Ascheerweichungsverhalten, Ascheverwertung,
	Partikelemissionen
Kalium	Hochtemperaturkorrosion, Ascheerweichungsverhalten,
	Partikelemissionen
Schwefel	SO _x -Emissionen, H ₂ S-Emissionen,
	Hochtemperaturkorrosion, Partikelemissionen,
	Katalysator-Gift
Chlor	Emissionen von HCl, Hochtemperaturchlorkorrosion,
	Partikelemission
Schwermetalle	Ascheverwertung, Schwermetallemissionen, z.T.
	katalytische Wirkung, Partikelemissionen

 Tabelle 3-2: Hauptbestandteile biogener Brennstoffe und deren Auswirkung auf wichtige Kennwerte [17]

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Betrachtung alternativer Brennstoffe sind die brennstofftechnischen Eigenschaften, die Einfluss auf die Lagerfähigkeit und Betriebssicherheit nehmen. Die wichtigsten Punkte hierbei sind in Tabelle 3-3 dargestellt.

<u>Eigenschaft</u>	Auswirkung
Wasseranteil w	Heizwert H _u , Lagerfähigkeit,
	Verbrennungstemperatur,
	Brennstoffgewicht
Heizwert H _u	Anlagenauslegung, Energieinhalt des
	Brennstoffes
Ascheanteil a	Rückstandsbildung und Verwertung,
	Parikelemissionen (Staub),
Ascheerweichungsverhalten	Schlackebildung und Ablagerungen,
	Betriebssicherheit und Kontinuität,
	Wartungsbedarf

 Tabelle 3-3: Wichtige brennstofftechnische Eigenschaften und deren Auswirkungen [17]

In weiterer Folge wird genauer auf die einzelnen Komponenten, die sich aus einer Elementaranalyse ergeben, eingegangen.

Kohlenstoff (C)

Holzbrennstoffe haben mit rund 47-50 Gew.% bezogen auf die Trockenmasse, den höchsten Anteil an Kohlenstoff. Ein Großteil der nicht holzartigen Biomassen weist meist einen C-Anteil von rund 43-48% auf.

Wasserstoff (H)

Der Wasserstoffanteil liegt bei holzartigen, wie auch bei nicht holzartigen Biomassen meist zwischen 5-7 Gew.% bezogen auf die Trockenmasse.

Sauerstoff (O)

Der Sauerstoffanteil liegt meist zwischen 40-45 Gew.% bezogen auf die Trockenmasse.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind die Hauptbestandteile von Biomassen aller Art. Für Holz kann eine mittlere Summenformel von $CH_{1,44}O_{0,66}$ berechnet werden.

Stickstoff (N)

Bei Biomassen kann der Stickstoffgehalt sehr stark variieren. Diese Unterschiede kommen aufgrund der unterschiedlichen Struktur im Aufbau der Pflanze zustande. Laut Kaltschmitt et al. [17] haben Pflanzen mit einem hohen Eiweißgehalt grundsätzlich einen höheren Stickstoffgehalt als Holz. Der Grund dafür liegt im Aufbau der Lignocellulosestruktur (eine Verknüpfung zwischen Lignin und Cellulose). Beispiele für Biomassen mit einem hohen Stickstoffanteil sind deshalb Getreidekörner, Futtergräser aber auch Getreideganzpflanzen. Bei Kurzumtriebspflanzen ist ebenfalls mit höheren Stickstoffgehältern zu rechnen. Der Grund dafür liegt im hohen Anteil an Rinde im Vergleich zum Holzanteil.

Ein weiterer Grund für den höheren Stickstoffanteil in nichtholzartiger Biomasse ist, dass beim Wachstum Stickstoff, der als Düngemittel bei landwirtschaftlich genutzten Flächen zum Einsatz kommt, aufgenommen und in der Pflanze eingelagert wird. Vergleicht man den Stickstoffgehalt von Biomasse aus Wäldern, die in der Regel nicht gedüngt werden, mit jenem von landwirtschaftlich erzeugter Biomasse, so zeigt sich, dass hier der Stickstoffgehalt signifikant höher ist.

Ebenfalls einen hohen Stickstoffgehalt weisen tierische Abfälle auf und auch der Gehalt an Phosphor, Kalium und anderen Nährstoffen machen diese in der Landwirtschaft zu einem wichtigen Dünger. Die Abfälle werden außerdem auch zur energetischen Nutzung in Biogasanlagen verwendet. [18]

Der Stickstoffgehalt im Brennstoff ist aufgrund der Bildung von NO_x -Emissionen bei der Verbrennung ein wichtiges Thema. Mit steigendem N_2 -Anteil nimmt die NO_x -Bildung zu. N_2 wird nicht in die Asche eingebunden und somit meist gänzlich ausgetrieben. Bei der allothermen Vergasung kommt es vorwiegend zur NH_3 -Bildung.

<u>Kalium (K)</u>

Auch bei der Kaliumkonzentration des Brennstoffs zeigt sich bei regelmäßig gedüngter, landwirtschaftlich erzeugter Biomasse der gleiche Effekt wie beim Stickstoffgehalt. Die Pflanze nimmt Kalium auf und lagert es vermehrt in den Stängeln und Blättern ein. Somit kann es aber auch zu großen Schwankungen, je nach Anbaugebiet und Bewirtschaftung kommen. Bei holzartiger Biomasse ist dieser Wert vergleichsweise konstant gering und mit ca. 0,35% zu beziffern.

Kalium ist deshalb ein erwähnenswerter Bestandteil der Biomasse, da es an der Korrosion in den Brennkammern, an deren Wärmeübertragern, bzw. an den abgasführenden Teilen beteiligt ist. Diese Korrosion wird Hochtemperatur-Chlorkorrosion genannt und wird nachfolgend mit dem Bestandteil Chlor genauer beschrieben.

Des Weiteren beeinflusst Kalium die Temperaturen zur Erweichung der Asche. Das Element senkt den Schmelzpunkt und wird zum großen Teil in der Asche eingebunden.

Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Phosphor (P)

Auch diese Elemente sind in Biomassen aller Art enthalten. Der Calcium-Anteil ist mit bis zu 1% relativ hoch, wobei es aber auch hier große Schwankungen gibt. Calcium hat einen positiven Einfluss auf das Verhalten des Ascheschmelzpunktes. Hohe Calciumkonzentrationen ermöglichen, dass eine große Menge Schwefel in der Asche gebunden werden kann.

Magnesium ist bei holzartigen Brennstoffen mit einer Konzentration von bis zu 0,1% enthalten. Auch der Phosphorgehalt bei Holz liegt im Bereich von <0,1%, bei halmgutartiger Biomasse liegt die Konzentration jedoch bei ca. 0,2%.

Schwefel (S)

Da Schwefel auch ein häufiger Begleitstoff bei eingesetzten Düngemitteln ist, ist der Schwefelanteil bei Feldkulturen deutlich höher als bei Biomasse aus Wäldern. Auch hängt der Schwefelanteil stark von der makromolekularen Zusammensetzung der Biomasse ab, da er zum Teil am Aufbau einiger Aminosäuren und Enzyme beteiligt ist. Holzartige Biomassen haben somit in etwa einen Schwefelanteil von 0,02% bis 0,05%. Verglichen mit anderen fossilen Brennstoffen, ist die Aussage zulässig, dass Biomasse einen relativ geringen Schwefelanteil besitzen. Jedoch sind die Schwefelkonzentrationen in der Rinde in der Regel größer, laut [19] ist mit Schwefelanteilen von 0,04% bis 0,08% zu rechnen.

Chlor (Cl)

Da Chlor, wie auch bei Stickstoff und Schwefel, in Düngemitteln zum Einsatz kommt, ist der Anteil bei Biomassen aus Felderträgen höher als bei jenen aus dem Wald. Meist ist dieser Anteil bereits schwierig nachzuweisen. Bei Getreidestroh liegt der Anteil bei ca. 0,2-0,5% und damit deutlich höher, da er bei holzartigen Brennstoffen nur bei etwa 0,005-0,02% liegt.

Bedeutend ist Chlor unter anderem aufgrund der Beteiligung an der Bildung von Chlorwasserstoff (HCl). Dieser kann bei chlorhaltigen Biomassen zu HCl-Emissionsproblemen führen, obwohl ein großer Teil (40-95%) in der Asche gebunden wird. In Zusammenhang mit Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium und Schwefeloxid kann Chlor zu Korrosionsproblemen führen.

Spurenelemente

Hierzu zählen alle anderen Elemente, die sich noch in der Biomasse befinden. Dabei handelt es sich zumeist um Schwermetalle. Sie sind für die Eigenschaften und die weitere Nutzungsmöglichkeiten der anfallenden Asche verantwortlich. Hierbei können leichtflüchtige Schwermetalle die Aerosolbildung und somit den Partikelausstoß deutlich erhöhen.

3.2.2. Einflüsse des Brennstoffs auf die Entstehung der Teere

Es gibt eine Vielzahl von Einflüssen auf die Zusammensetzung und somit auch auf die Eigenschaften von Teeren. Dabei stellt der eingesetzte Brennstoff einen der wichtigsten Faktoren dar. Der Anteil an Spurenelementen, wie z.B. Alkalien, die elementare Zusammensetzung, sowie die mikro- und makroskopische Struktur beeinflussen den Vergasungsprozess immens und somit auch die Teerentstehung. Betrachtet man den Prozess, so sind die Aufheizgeschwindigkeit, sowie die maximal erreichbare Temperatur wichtige Größen. Weitere Faktoren sind die Umströmung des Partikels und die Verweilzeit von Gaskomponenten nahe den Oberflächen der Partikel. Auch die Zusammensetzung des entstehenden Produktgases, dessen Temperatur und das Vorhandensein von Sauerstoff sind weitere beeinflussende Parameter auf die Entstehung von verschiedenen Teeren. (vgl. [12])

Biomasse besteht in der Regel zu einem überwiegenden Teil aus Lignocellulose. Das bedeutet, dass ihre Zellwände aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin bestehen. Dies ist bei holzartigen, als auch bei halmgutartigen Biomassen der Fall. Zersetzt man nun solche Biomassen thermisch, brechen die Bindungen innerhalb der Makromoleküle auf. Grundsätzlich kann man sagen, dass sich Hemicellulosen relativ leicht zersetzen lassen, wobei dies hingegen bei Lignin erst bei hohen Temperaturen geschieht. Die dabei entstehenden Produkte sind äußerst vielseitig und können je nach herrschenden Umgebungsbedingungen weiterreagieren. Laut Ising et al. [20] ist die Bildung der Teere in Bezug auf die Zusammensetzung der PAK hauptsächlich von der Vergasungstemperatur abhängig und der Einfluss des eingesetzten Brennstoffs weitaus geringer. Wo aber genau der Unterschied in der Teerentstehung zwischen holzartiger Biomassen und möglichen "Problembrennstoffen" ist, wurde im Zuge der Literaturrecherche nicht gefunden. Dies wird ein wichtiger Punkt für weitere Untersuchungen sein.

3.2.3. Ascheschmelzverhalten

In diesem Punkt sollen zum einen die Biomasseaschen und zum anderen deren Schmelzverhalten genauer beschrieben werden (vgl. Gatternig et al. [21]). In einer Wirbelschicht kann es durch Unterschreitung der Ascheschmelztemperatur zu Agglomerationen kommen. Dies ist eine der größten Herausforderungen bei der Nutzung von biogenen Brennstoffen. Unter Agglomerationen versteht man das Verschmelzen des/der in einer Wirbelschicht befindlichen Sandbettes/Partikel mit flüssigen Anteilen aus der Asche des Brennstoffs. Dabei werden immer größere und vor allem schwerere Teilchen gebildet, die es schwierig machen, die Fluidisierung des Reaktors aufrecht zu erhalten. Dieser Vorgang kann bei problematischen Brennstoffen nur wenige Stunden dauern, was für einen dauerhaften Betrieb einer Wirbelschicht natürlich undenkbar wäre.

Als Ursache für sogenannte Anbackungen an einer Reaktorwand kann eine Erhöhung der Adhäsionskräfte zwischen den Bettmaterialien genannt werden. Wie schon erwähnt, kommt es zu einem meist teilweisen Schmelzen der Biomasseasche und zur Bildung von sogenannten Coatings (Ascheschichten) um einen Partikel. Diese ist in Abbildung 3-13 als sogenannte "Coating induzierte Agglomeration" dargestellt. Solche Coatings erhöhen beim Aufschmelzen die Adhäsionskräfte. Als Coatings werden Wechselwirkungen zwischen Bettmaterial und Biomasse bezeichnet, vermehrt bei holzartigen Brennstoffen auftritt.

Wie in Abbildung 3-13 dargestellt, gibt es noch einen zweiten Effekt, der zur Agglomerationsbildung führt, nämlich die sogenannte "schmelzinduzierte Agglomeration". Diese tritt vor allem aufgrund des eher niedrigeren Ascheschmelzpunktes bei halmgutartiger Biomasse auf. Dabei schmilzt die Asche komplett unabhängig vom Bettmaterial. Die Agglomerationen entstehen dann durch Flüssigkeitsbrücken zwischen den Teilchen. Dabei kann auch Ascheschmelzen auftreten, bei dem das Bettmaterial nicht beteiligt ist, sondern die Asche unabhängig davon zusammenschmilzt.



Laut Gatternig et al. [21] sind die Hauptbestandteile von Biomasseasche Erdalkalimetalle (wie Magnesium und Calcium), Silizium, Alkalimetalle (Kalium und Natrium), metallische Komponenten sowie Phosphor und Schwefel. Halmgutartige Biomassen besitzen einen

hohen Anteil an Alkalien wobei bei holzgutartigen Biomassen der Anteil an Calcium höher ist. In der Pflanze selbst liegen die einzelnen Elemente in unterschiedlichen Verbindungen vor. Zum Beispiel liegt Kalium zu über 90% als KCl vor. Diese Verbindung geht bei Temperaturen über 770°C in die Flüssigphase über und verdampft bereits zum Teil. Calciumverbindungen sind dagegen bis zu sehr hohen Temperaturen als Feststoff vorhanden. Bestimmt man die Ascheschmelztemperatur nach DIN 51730, so hat sich gezeigt, dass Calcium den größten Einfluss auf die Erweichungstemperaturen hat. Das wiederum bedeutet, je höher der Calciumanteil der Biomasse, desto weiter verschiebt sich der Erweichungspunkt der Asche hin zu höheren Temperaturen. Magnesium hat auch ähnliche Effekte, wobei sich das Verhalten von Silizium, Kalium und Phosphor eher gegenläufig auswirkt (siehe Abbildung 3-14). Leider ist das Ascheschmelzverhalten nach DIN 51730 bei Wirbelschichtanlagen nicht sehr aussagekräftig (gilt nur für schmelzinduzierte Agglomeration), da der Einfluss des Bettmaterials nicht mit berücksichtigt wird und somit diese Norm für solche Anwendungen zu hohe Ascheschmelztemperaturen liefert. Dabei haben Untersuchungen von Zevenhoven-Onderwater et al. [22] gezeigt, dass Kalium mit dem Siliziumoxid aus dem Wirbelschichtsand (bei siliziumreichen Bettmaterialien) reagiert und so niedrig schmelzende Kaliumsilicate bilden kann. Die Verwendung von Dolomit, Korrund oder Olivin als Bettmaterial kann Abhilfe schaffen, da diese keine/kaum Siliziumverbindungen besitzen. Olivin enthält zwar Silizium, verbessert aber wie Korrund und Dolomit im Gegensatz zu Quarzsand das Verhalten der Wirbelschicht in Bezug auf das Ascheschmelzverhalten.



Abbildung 3-14: Zusammenhang zwischen Aschekomponenten und Erweichungstemperatur [21]

Die Vorhersage des Ascheverhaltens in Wirbelschichtanlagen ist gerade im Bereich der Biomasse sehr schwierig, da die Schwankungen der einzelnen Biomassen in der Zusammensetzung groß sind und noch wenig Erfahrung vorhanden ist. Offensichtlich ist das Agglomerationsverhalten von der chemischen Umsetzung des Brennstoffs, dem chemischen Zusammenspiels zwischen Bettmaterial und Brennstoff aber auch von der Bettasche selbst abhängig. Es wurde trotzdem versucht Kennzahlen einzuführen, mit denen eine grobe Abschätzung durchgeführt werden kann. Der Agglomerationsindikator I₁ nach Visser [23] basiert auf einem SiO₂ Bettmaterial (Quarzsand) und wird für Verbrennungen in Wirbelschichten eingesetzt.

Agglomerationsindikator I₁:

$$I_1 = \frac{Na + K}{2S + Cl} \tag{3-5}$$

I₁ basiert auf der allgemeinen Beobachtung, dass sich die anfängliche Gasphase der Alkalien am flüchtigen Anteil des Brennstoffes binden. Die Mengen sind abhängig von deren Konzentration im Brennstoff, der Temperatur im Wirbelschichtbett und der Anwesenheit von Schwefel und Chlor, welche bei genügend hohen Temperaturen auch in die Gasphase übergehen. Hierbei wird vermutet, dass für ein relativ hohes, alkaliinduziertes Agglomerationspotential bei Temperaturen über 800°C der Wert von I₁ größer als 1 sein muss. Das ist eine grobe Abschätzung und setzt voraus, dass der gesamte Schwefel und Chlor im Brennstoff mit den Alkalien aus dem Brennstoff reagiert. Nicht berücksichtigt wird, dass ein großer Teil von Schwefel und Chlor in HCl und SO₂ übergehen und dass es auch andere Elemente gibt, die Verbindungen mit Chlor und Schwefel eingehen könnten. (vgl. [23])

Agglomerationsindikator I₂:

$$I_2 = \frac{Na + K + Si}{Ca + P + Mg}$$
(3-6)

I₂ nach Visser [23] basiert auf der Tatsache, dass in vorangegangenen Untersuchungen beim Phänomen der coating-induzierten Agglomeration (siehe unten) zwei Bereiche festgestellt werden: der innere Aklali-Silikat Reaktionsrand und der äußere Rand, welcher mit Ca, P und Mg angereichert ist. Die äußere Schicht besteht dabei aus Materialien, die einen höheren Schmelzpunkt aufweisen. Das bedeutet, dass dies zu einer verringerten Agglomeration führt. Ist nun eine ausreichend dicke Schicht vorhanden, wirkt diese äußere Randschicht als nicht klebende Schicht. Bei Brennstoffen, bei denen die Summe aus Ca+P+Mg größer ist als die Summe des K+Na+Si-Gehalts, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass sich solche nicht klebenden Schichten bilden. Ein Wert von 1 für I₂ ist aber nur ein grober Richtwert, da nicht bekannt ist, ob eine gleich dicke Schicht von diesen hochschmelzenden Verbindungen nötig ist, um die klebrige Schicht im Inneren auszugleichen. Viel wichtiger dabei wäre, die Verteilung der Elemente so zu steuern, dass eine kontinuierliche äußere, hochschmelzende Schicht zustande kommt. (vgl. [23])

Zusammengefasst gelten nach Visser [23] für den störungsfreien Betrieb folgende Grenzwerte:

- ➢ I₁>1: Vermutung von Agglomerationsbildung
- ➢ I₁>1: Vermutung von Fouling
- ➢ I₂<1: Störungsfreier Betrieb</p>

3.2.4. Hochtemperaturchlorkorrosion

Im Vergleich zu fossilen Brennstoffen besitzen besonders halmgutartige Biomassen einen relativ hohen Anteil an Chlor (z.B. Stroh). Chlor ist in der Zellflüssigkeit der Pflanze eingelagert und für deren Wasserhaushalt verantwortlich. Bei der thermischen Umsetzung solcher biogenen Brennstoffe bewirkt dieses Chlor-Korrosion und somit eine Zerstörung von metallischen Oberflächen. Die Korrosion kann nach Gatternig et al. [21] durch drei verschiedene Mechanismen verursacht werden:

- Gasphasenkorrosion: Hier kommt es zu einer Reaktion von Cl₂, die direkt am Werkstoff stattfindet.
- Flüssigkeitskorrosion: Das bedeutet, dass das Chlor in flüssiger Lösung als HCl vorliegt und so Materialien schädigt.
- Festphasenkorrosion: Diese wird auch Hochtemperaturchlorkorrosion genannt und ist eine Abfolge von mehreren chemischen Reaktionen, bei denen es zu einer Anreicherung des Chlors in den Ascheablagerungen der Heizflächen kommt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3-15 dargestellt. Die Reaktionsgleichungen dazu lauten wie folgt:

$$2KCl + SO_2 + O_2 \to K_2SO_4 + Cl_2$$
(3-7)

$$Cl_2 + Fe \rightarrow FeCl_2$$
 (3-8)

$$3FeCl_2 + 2O_2 \to Fe_3O_4 + 3Cl_2$$
 (3-9)

$$4FeCl_2 + SO_2 + O_2 \to FeS + Fe_3O_4 + 4Cl_2$$
 (3-10)



Abbildung 3-15: Mechanismen der Hochtemperaturchlorkorrosion [21]

Bei der Verbrennung von Biomasse entstehen gasförmige Alkalichloride wie z.B. Kaliumchlorid (KCl), welche bei einer Abkühlung an den Wärmeübertragerflächen kondensieren können. Dort reagieren sie mit Schwefeldioxid (SO₂) aus dem Abgas zu Alkalisulfaten (K₂SO₄) und elementarem Chlor (Cl₂). Das elementare Chlor diffundiert danach durch die Alkalisulfatschicht, bis es an die darunterliegende Rohrwand gelangt. Da dort eine reduzierende Atmosphäre vorherrscht, bildet sich Eisenchlorid (FeCl₂). Da dieses flüchtig ist, drängt es an die Oberfläche der Ablagerungen und findet dort mit Sauerstoff oder Schwefel bevorzugte Reaktionspartner. Somit entsteht erneut elementares Chlor (Cl₂). Dieses steht nun wiederum für den Korossionsprozess zur Verfügung und es beginnt eine Kettenreaktion. Diese Korrosion kann zu Abtrageraten von ca. 1-2 mm pro Jahr führen. Leider wurden bei der Literaturrecherche keine geeigneten Unterlagen zur Frage, was passiert, wenn anstatt SO₂ H₂S im erzeugten Gas vorhanden ist, gefunden. Dies würde diesem Anwendungsfall besser entsprechen. (vgl. [21])

Da aber bei der allothermen Vergasung eine Atmosphäre ohne Sauerstoff vorhanden ist, kann nicht einfach auf die gleichen Vorgänge geschlossen werden. Da jedoch laut [24] aufgrund des hohen H₂-Partialdrucks das Reaktionsgleichgewicht (3-11) vorwiegend auf der Seite von HCl (Chlorwasserstoff) liegt, entsteht weniger elementares Chlor, welches für diesen Vorgang der Korrosion benötigt und somit wird der Vorgang der Korrosion etwas abgeschwächt.

$$2 \cdot HCl = Cl_2 + H_2 \tag{3-11}$$

3.2.5. Auswirkungen des Schwefelgehalts bei der Vergasung

Schwefel kommt bei der allothermen Vergasung im Produktgas zumeist in Form von Schwefelwasserstoff (H₂S) vor. Der Anteil wird weitgehend von dem im Brennstoff befindlichen Schwefel bestimmt. Aber auch Prozessparameter bei der Vergasung, wie etwa

die Temperatur, beeinflussen dessen Konzentration. Weiters kann davon ausgegangen werden, dass H_2S bei der Vergasung an im Reaktor befindlichem Koks, aber auch an Kohlenstoff, der bei der Abscheidung an diversen Filtern haften bleibt, bindet und somit der Anteil an H_2S im Produktgas vermindert werden kann.

Der Einfluss des Schwefels auf die motorische Nutzung ist bei kleinen Anteilen aber eher gering. Da sich zeigte, dass sich bei der Vergasung von Holzpellets ein H₂S- Anteil von etwa 100 ppm einstellt, kann auf eine Entschwefelung verzichtet werden. Ist jedoch der Schwefelanteil höher oder sollte das Produktgas für eine katalytische Umsetzung (wie z. B. bei der Methanierung) bereitgestellt werden, ist eine Entfernung der Schwefelverbindungen nicht zu umgehen, da diese negative Auswirkungen auf die dazu benötigten Katalysatoren zeigen. (vgl. [17])

3.2.6. Auswirkungen des Stickstoffgehalts bei der Vergasung

Durch den Stickstoff, der sich in der Biomasse befindet, entsteht bei der allothermen Vergasung Ammoniak (NH₃). Der größte Teil dieses gebundenen Stickstoffs, rund 50-80%, wird zu NH₃. Der Rest kann in weitere Stickstoffverbindungen wie Wasserstoff-Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen (HCN) umgewandelt werden. Der Anteil der im Produktgas befindlichen Mengen an Stickstoffverbindungen ist aber je nach Vergasungssystem unterschiedlich. Auch der Stickstoffanteil im Produktgas ist vom Anteil in der Biomasse selbst abhängig. Laut Kaltschmitt et al. [17] gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Stickstoffanteil im Brennstoff und den stickstoffhaltigen Komponenten im Produktgas. Weiters wird der Anteil an Stickstoffverbindungen von der Vergasungstemperatur und dem Druck beeinflusst.

4. Versuchsaufbau

Wie in der Aufgabenstellung erwähnt, soll der Aufbau des Versuchsreaktors relativ einfach und leicht zu warten sein. Um dessen Funktionen besser veranschaulichen zu können, wurde ein Schaltbild erstellt (siehe Abbildung 4-1). Die gesamte Anlage wurde wie dargestellt aufgebaut. Dieses wird in den folgenden Absätzen genauer erklärt.



Abbildung 4-1: Schaltbild des Versuchstandes mit den Hauptelementen: Dampferzeuger, Reaktor, Brennstoffzuführung, Abgasleitung und Gasanalytik

Für die Erzeugung des Vergasungsmediums Dampf wird ein Dampferzeuger eingesetzt. Dieser benötigt einen Wasseranschluss und ein Magnetventil, um ein automatisches Nachfüllen zu ermöglichen. Nach dem Magnetventil wird eine Drossel verwendet. Die Drossel begrenzt den zufließenden Wasserstrom, damit der im Dampferzeuger erzeugte Dampfmassenstrom durch das Nachströmen von Wasser bei der Befüllung nicht zu sehr beeinflusst wird. Dadurch kann ein kontinuierlicher Dampfstrom erzeugt werden. Im Dampferzeuger selbst befinden sich ein Temperatur- und ein Drucksensor. Der

Temperatursensor dient zur Regelung der Heizung des Dampferzeugers. Der Drucksensor wiederum ist eine Sicherheitsmaßnahme, um die Heizung bei unzulässig hohem Druck auszuschalten. Der erzeugte Dampf verlässt den Dampferzeuger und trifft auf zwei eingebaute Fixdrosseln (siehe Abbildung 4-2). Der Durchmesser der Öffnung jeder Fixdrossel beträgt 1mm, bei einer Temperatur von 118°C im Dampferzeuger wird somit eine konstante Menge an Dampf von 540 g/h aus dem Dampferzeuger gefördert. Der Dampf kann dann über ein Magnetventil in den Reaktor geleitet werden, was es möglich gemacht hat, die Anlage per Fernwartung zu



Abbildung 4-2: Eingebaute Fixdrossel im Inneren eines Verbindungsstücks

betreiben. Dies kann besonders gut beim Aufheizen des Reaktors eingesetzt werden, um eine Fluidisierung der Wirbelschicht vor dem Versuchsstart herzustellen. Jene Leitung, die den Dampf in den Reaktor leitet, ist mit einer Heizung ausgestattet, um den Dampf auf ca. 400°C zu überhitzen, bevor dieser in den Reaktor geleitet wird. Über eine Düse wird der Dampf in den auf 830°C beheizten Innenraum des Reaktors geleitet. Diese Düse ist eine aufgebohrte Sechskantschraube, in der an jeder der sechs Kopfflächen eine 3mm Bohrung angebracht ist. Diese Bohrungen sind leicht nach unten geneigt, um den Dampf auf den Reaktorboden zu blasen, und so eine bessere Dampfverteilung zu erreichen. Durch den Dampf wird der Sand in Schwebe gebracht, was auch ein homogen verteiltes Temperaturfeld im Bettmaterial ergibt. Dieser Sand wird mit einem Rohrheizkörper auf rund 830°C Um den Fluidisierungszustand bestimmen zu aufgeheizt. können, wird ein Differenzdrucksensor verwendet, welcher bei ausreichender Fluidisierung einen konstanten Wert liefert. Da sich im Laufe der Versuche zeigte, dass sich ein äußerst schlechter Koksumsatz einstellte (Erklärung siehe später), wurde eine weitere Heizung (ebenfalls ein Rohrheizkörper) im Freeboard installiert, welche auch in diesem Bereich Temperaturen von rund 830°C herstellt. Um beide Heizungen überwachen zu können, befinden sich Anlegefühler direkt an den Heizungen zur Temperaturüberwachung, um die maximale Temperatur zu begrenzen. Weiters sind in der Wirbelschicht (zwei Sensoren) und im Freeboard (ein Sensor) Temperaturfühler installiert, um die Temperatur der Wirbelschicht regeln zu können. Diese wurden über eine Temperaturmesslanze (Schutzrohr) durch den oberen Flansch in die Wirbelschicht geführt, um eine Abdichtung des Reaktors nach außen zu gewährleisten. Auch der Druck im Reaktor wird überwacht. Sollte es in der Abgasleitung zu einer Verstopfung kommen, steigt der Druck im Reaktor. Aus sicherheitstechnischen Gründen wird in diesem Fall die Anlage abgeschaltet.

Die Brennstoffzufuhr wird über eine elektrische Förderschnecke realisiert (siehe Abbildung 4-3). Diese entnimmt eine zuvor kalibrierte Menge aus dem Brennstoffbehälter. Der Brennstoff wird dann über zwei pneumatisch gesteuerte Kugelhähne in den Reaktor geleitet. Zwei Kugelhähne deshalb, damit es zu keiner direkten Rückströmung von Gas aus dem Reaktor nach außen kommen kann. Zudem wird damit der Eintrag an Sauerstoff in den Reaktor minimiert. Der Raum zwischen den beiden Kugelhähnen kann nach dem Einschleusevorgang mit Stickstoff gespült werden, damit das zurückgeströmte Gas nicht in die Umgebung entweicht. Dieses Gas wird zur Fackel geleitet. Die automatische Brennstoffzufuhr wurde auch im Zuge eines Umbaus während der durchgeführten Versuche angewandt, um längere Versuchszeiten realisieren zu können. Die ersten Versuche davor wurden nach dem gleichen Prinzip, jedoch mit zwei manuell zu betätigenden Kugelhähnen durchgeführt. Dazu musste eine definierte Brennstoffmenge per Hand eingewogen und danach zugeführt werden. Dies hatte jedoch den Nachteil, dass die Versuche maximal für zwei Stunden durchgeführt werden konnten. Auch nachteilig bei dieser Variante war, dass man aufgrund des minütigen Eintaktens des Brennstoffs in den Reaktor den Versuchsstand bei möglichen Problemen und auch für Messungen von H₂S oder der Olefinen nicht verlassen konnte. Somit mussten immer zwei Personen bei einem Versuch anwesend sein, was aber für eine grobe Abschätzung der Eigenschaften des Brennstoffs dieser Variante ausreichend war. Der Nachteil bei der automatischen Brennstoffzufuhr ist, dass es zu einer unregelmäßig zugeführten Brennstoffmenge kommt, da die Schnecke kleine Mengen nur im Mittel genau dosiert.



Abbildung 4-3: Brennstoffzufuhreinheit

Weiters ist in Abbildung 4-1 jener Teil des Versuchsstandes, in dem das Vergasergas strömt als dunkelgrüne Linie zu erkennen. Dabei handelt es sich um eine verschweißte ½"–Leitung, die das entstandene Gas zu einer Fackel führt, wo das Gas aus sicherheitstechnischen Gründen verbrannt wird. Diese Leitung muss beheizt sein (auf 350°C geregelt), damit die bei der Vergasung entstehenden Teere nicht auskondensieren und Verstopfungen verursachen. In dieser Leitung befindet sich auch eine Abzweigung, welche zu einem Gasanalysator führt sowie ein Filter zur Abscheidung möglicher Brennstoffpartikel und Wirbelschichtsand. Weiters ist eine Messstelle für die Teermessung, die mittels SPA-Methode durchgeführt wird (Beschreibung siehe unten), angebracht. Das Messgas muss vor dem Analysator noch in Waschflaschen gereinigt und der Wasserdampf entfernt werden.

In Abbildung 4-1 ist zudem eine Leitung zu erkennen, mit der man aus einer Stickstoffflasche Stickstoff über ein Magnetventil in die Dampfleitung und somit in den Reaktor einbringen kann. Diese wird benötigt, um bei schlechter Fluidisierung, insbesondere beim Anfahren der Anlage, kurzfristig eine unterstützende Wirkung zu erzielen. Stickstoff wird deshalb gewählt, da es ein inertes Gas ist. Auch für die Abklingversuche wurde diese Leitung benötigt, da dabei eine definierte Menge Brennstoff in den Reaktor befördert und danach gewartet wird, bis der gesamte Brennstoff ausgegast ist. Wenn kein Gas mehr entsteht, ist nach der Kondensation des Dampfs keine Messung möglich. Deshalb wurde ein bestimmter Stickstoffstrom über ein Rotameter eingestellt und dieser als Trägergas für diese Versuche verwendet.

4.1. Vergasungsreaktor

Der Vergasungsreaktor bildet den Kern der Anlage. Der Reaktor wurde überschlagsmäßig berechnet und konstruiert, wobei besonderes Augenmerk auf die Sicherheit der Anlage gelegt wurde. Da man im Vorhinein nicht genau sagen kann, wie korrosiv und aggressiv sich verschiedenste alternative Brennstoffe auf die Werkstoffe im Reaktor auswirken, wurde diese Konstruktion als besonders sichere Anlage ausgelegt. Dies beinhaltet auch das Verhindern von unkontrolliertem Austreten von Vergasergas aus dem Reaktor. Genauere Details dazu sind im Abschnitt Konstruktion dargestellt.

4.1.1. Auslegung

Die Auslegung der Wirbelschicht im Rahmen der Diplomarbeit wurde nicht im Detail durchgeführt, da es schon bestehende und funktionierende Anlagen am Institut für Wärmetechnik gibt. Dadrurch hat man auch schon diverse Erfahrungen mit Wirbelschichten. Deshalb wurden nur die wichtigsten Kennwerte und Parameter überprüft und wie folgt berechnet.

Der erste wichtige Parameter ist das eingesetzte Bettmaterial. Bei der Anlage wird Olivin verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften dieses Sandes sind in Tabelle 4-1 dargestellt.

Minimale Korngröße	d_{\min}	0,063 mm
Maximale Korngröße	d_{max}	0,25 mm
Mittlere Korngröße	dp	0,25 mm
Schüttdichte	$ ho_s$	1500 kg/m³
Feststoffdichte	$ ho_{ m p}$	2850 kg/m³
Sphärizität	ϕ_s	0,8

Tabelle 4-1: Sandparameter von Olivin

Aus den angeführten Eigenschaften lässt sich die Auslegungs-Lockerungsporösität ε berechnen. Diese ist das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen. Würde dieser Wert 0 betragen, so hätte man ein einziges Sandkorn auf der Größe des definierten Volumens, also keine Hohlräume in der Schüttung.

$$\varepsilon = \frac{Hohlraumvolumen}{Gesamtvolumen} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_p}$$
(4-1)

Im hier vorliegenden Fall ergibt sich ein Wert von ε_{L0} =0,474. Ausgewählt wird in weiterer Folge eine Betriebsporosität von ε_B =0,6. Weitere wichtige Daten ergeben sich aus den

Abmessungen des zu konstruierenden Wirbelschichtreaktors. Diese sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

mm
mm
mm
kg
8 m²
2 m²

Tabelle 4-2: Konstruktive Auslegedaten der Versuchsanlage

Ebenfalls benötigt werden Dampfdaten. Diese können für einen abgeschätzten Betriebspunkt berechnet oder aus entsprechenden Tabellen entnommen (T= 400°C, p= 1,25 bar; entspricht überhitztem Dampf) werden. Auch Brennstoffeigenschaften sind entsprechend zu berücksichtigen. Da aber die bestehenden Anlagen zurzeit mit Holzpellets betrieben werden, werden auch diese Versuche zuerst auf den Brennstoff Holzpellets hin ausgelegt. Somit kann man das Verhalten verschiedenster Brennstoffe und deren Auswirkung auf eine Wirbelschicht, die für Pelletsbetrieb ausgelegt ist, testen, ohne konstuktive Änderungsmaßnahmen durchzuführen. Da aber nur geringe Änderungen zu erwarten sind, ist dies ein geringer Einfluss. Dabei spielen die gleichen Faktoren wie auch schon beim eingesetzten Wirbelschichtsand eine wichtige Rolle, welche in Tabelle 4-3 dargestellt sind.

Dichte Dampf	ρ _D	0,252 kg/m³
Dynamische Zähigkeit	η_D	4,14*10 ⁻⁵ kg/ms
Kinematische Zähigkeit	VD	1,64*10 ⁻⁴ m²/s
Brennstoff Holzpellets		
Minimale Größe	d _{P,min}	4 mm
Maximale Größe	$d_{P,max}$	10 mm
Mittlere Größe	$d_{P,m}$	7 mm
Schüttdichte Pellets	$\rho_{S,P}$	650 kg/m³
Partikeldichte Pellets	$\rho_{P,P}$	1120 kg/m³

Tabelle 4-3: Dampf- und Brennstoffwerte von Holzpellets

Mit Hilfe dieser Werte kann nun die dimensionslose Archimedeszahl laut (4-2) berechnen. Dies wird für die maximale und minimale Partikelgröße von Sand und Pellets durchgeführt. Da es einen Zusammenhang zwischen Archimedeszahl und Reynoldszahl gibt, welcher in den Formeln (4-3) und (4-4) dargestellt ist, kann jeweils eine Reynoldszahl für den Lockerungspunkt und eine für den Austragungspunkt berechnet werden. Diese Partikel-Reynoldszahlen beinhalten nun auch die Lockerungsgeschwindigkeit bzw. die Austraggeschwindigkeit, die durch Umformen der Gleichung (4-5) berechnet werden können. Die gleiche Berechnungsweise kann für das Bettmaterial angewandt werden.

Am Ende erhält man 2x4 Geschwindigkeiten, 4 für das Bettmaterial und weitere 4 für den Brennstoff. Bestimmend dabei sind aber nur jene für das Bettmaterial. Aus ihnen können nun je 2 Geschwindikgeiten für den Lockerungs- bzw. den Austragungpunkt berechnet werden. Nun ist es möglich einen Bereich der Geschwindigkeiten zu wählen, der über dem Lockerungspunkt liegt, aber unterhalb des Austragungspunkts. In diesem Bereich muss die Fluidisierungsgeschwindigkeit liegen, um eine ausreichende Fluidisierung zu erreichen. Diese Ansätze sind laut Michel [8] gültig.

Archimedeszahl

$$Ar = \frac{d_P^3 * g}{v_D^2} * \frac{\rho_P - \rho_D}{\rho_D}$$
(4-2)

Reynoldszahl für Lockerungspunkt

$$Re_{Lo} = \frac{Ar}{(1400 + 5,22 * \sqrt{Ar})}$$
(4-3)

Reynoldszahl für Austragungspunkt

$$Re_{A} = \frac{Ar}{(18 + 0.61 * \sqrt{Ar})}$$
(4-4)

Allgemeine Reynoldszahl

$$Re = \frac{Tr\ddot{a}gheitskraft}{Reibungskraft} = \frac{d_{Partikel} * u_{Fluid} * \rho_{Fluid}}{\eta_{Fluid}}$$
(4-5)

Allgemeine Zusammenhänge

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \tag{4-6}$$

$$u_{Lo} = \frac{Re_{Lo} * v_D}{d} \tag{4-7}$$

$$u_A = \frac{Re_A * v_D}{d} \tag{4-8}$$

Aus den gefundenen Geschwindigkeiten und der Lockerungs- und Betriebsporosität kann nun eine Betriebsgeschwindigkeit berechnet werden. Die Formel dazu ist in (4-9) dargestellt. Mit dieser Geschwindigkeit und der Querschnittsfläche ist ein Volumenstrom zu berechnen (4-10), der für diesen Betriebspunkt benötigt wird. Danach schließt man auf einen Massenstrom, der benötigt wird um diesen Volumenstrom zu erreichen. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Dampf eine Temperatur von 800°C besitzt (4-11).

$$u_B = \frac{(\varepsilon_B - \varepsilon_{Lo}) * (u_A - u_L)}{(1 - \varepsilon_{Lo})} + u_{Lo}$$
(4-9)

$$\dot{V}_B = A_{WB} * u_B \tag{4-10}$$

$$\dot{m}_D =
ho_D * \dot{V}_B$$

Somit ist der Dampfmassenstrom definiert und beim vorliegenden Versuchsaufbau ergibt sich mit den oben angegebenen Werten ein Massenstrom von 442 g/h um die gewünschte Fluidisierung (ε_B =0,6 und Klasse B nach Geldart) zu erreichen. Dabei liegt das Verhältnis der Betriebsgeschwindigkeit zur Lockerungsgeschwindigkeit bei 1,95.

$$\frac{u_B}{u_{Lo}} = 1,95$$
 (4-11)

4.1.2. Dampfmengenberechnung

Eine wichtige Kenngröße bei der Vergasung mit Wasserdampf ist der Dampfüberschuss Sigma (σ). Eine analoge Kennzahl, die aus der Verbrennung bekannt ist, wird dort mit Lambda (λ) beziffert. Bei der Verbrennung beschreibt es das Verhältnis zwischen dem für eine vollkommene Verbrennung minimal benötigten, stöchiometrischen Luftbedarf und dem tatsächlich eingestellten Luftbedarf. Analoges gilt für die Dampfzahl σ . Hier ist es das Verhältnis von der minimal stöchiometrisch benötigten Dampfmenge zur vollständigen Vergasung zu jener Dampfmenge, die tatsächlich in den Reaktor eingeleitet wird. Bei Wirbelschichtreaktoren muss zusätzlich darauf geachtet werden, dass mit der tatsächlichen Dampfmenge auch eine ausreichende Fluidisierung im Reaktor zustande kommt. Die minimal zur Vergasung benötigte Dampfmenge ergibt sich aus der elementaren Zusammensetzung des jeweiligen Brennstoffes. Dazu muss zuerst der Wasserbedarf des trockenen Brennstoffs ermittelt werden. Grundsätzlich gilt:

$$CH_n O_m + (1-m)H_2 O \leftrightarrow \left(\frac{n}{2} + 1 - m\right)H_2 + CO$$
 (4-12)

Daraus ergibt sich ein Wasserbedarf von (1-m) Mol H_2O pro Mol CH_nO_m . Dieser muss umgerechnet und anschließend auf den feuchten Brennstoff bezogen werden. Dazu werden die molaren Massen des Wassers und des Brennstoffs benötigt. Das Molekulargewicht für die relevanten Elemente ist in Tabelle 4-4 dargestellt.

Tabelle 4-4: Molare Massen wichtiger Komponenten von Brennstoffen

Molare Massen		
M _H	1	g/mol
Mc	12	g/mol
M _N	14	g/mol
Mo	16	g/mol
M_{H2O}	18	g/mol

Bei der Berechnung muss zunächst mit dem Molekulargewicht der Elemente und der Summenformel CH_nO_m, welche aus einer Elementaranalyse wie folgt berechnet wird, die molare Masse des Brennstoffs ermittelt werden. Zuerst wird die Summenformel für die trockene Biomasse, welche die Form CH_nO_m für 1kmol Brennstoff trägt, berechnet. Dabei müssen der Anteil von H und O auf den Anteil von C im Brennstoff bezogen werden. Für C ergibt sich somit ein Wert von 1 im Brennstoff. Der Anteil der anderen Komponenten wird wie folgt berechnet:

Wasserstoff:
$$n = \frac{x_H}{100 * M_H} * \frac{M_c}{\frac{x_c}{100}}$$
 (4-13)

Sauerstoff:
$$m = \frac{x_0}{100 * M_0} * \frac{M_c}{\frac{x_c}{100}}$$
 (4-14)

$$M_{Br} = M_C + n * M_H + m * M_0 \tag{4-15}$$

Aus der Formel (4-12) ergibt sich ein H₂O-Anteil von (1-m) in $\frac{kmol}{kmol Brennstoff}$. Dieser kann nun mit der molaren Masse des Brennstoffs folgendermaßen umgerechnet werden:

$$x_{tr} = M_{Br} * \frac{M_{H2O}}{(1-m)}$$
(4-16)

Diese ist jene Wassermenge, die im stöchiometrischen Fall zur Vergasung des trockenen Brennstoffs benötigt wird. Da die bereits vorhandene Feuchtigkeit im Brennstoff die benötigte Wassermenge reduziert, kann die minimal benötigte Wassermenge x_{min} berechnet werden. Diese wird dann zur Vergasung eingesetzt.

$$x_{min} = \left(1 - \frac{w}{100}\right) * x_{tr}$$
(4-17)

Die Dampfzahl selbst kann dann wie folgt berechnet werden. Dazu wird der Wert des eingestellten Dampfmassenstroms x_{vorh} benötigt.

$$\sigma = \frac{x_{vorh}}{x_{min}} \tag{4-18}$$

4.1.3. Konstruktion

Die Konstruktion des Reaktors wurde mit dem Zeichenprogramm Inventor durchgeführt. Der Reaktor ist in Abbildung 4-4 mit seinen Grobabmessungen dargestellt. Im Großen und Ganzen besteht der Hauptteil aus einem Rohr, an dem an den Enden zwei Flansche angeschweißt sind. Dieses Rohr dient als äußere Hülle für den eigentlichen Wirbelschichtreaktor, der sich im Inneren befindet.



Abbildung 4-4: Grobabmessungen des Reaktors

In Abbildung 4-5 ist ein Schnitt durch den Reaktor dargestellt. Am oberen Ende befindet sich eine Holländerverschraubung, welche zur leichteren Demontage der Brennstoffzufuhreinheit benötigt wird. Danach ist das 2"-Fallrohr angebracht, welches den Brennstoff in den Reaktor leitet. Dieses ist mit einem entsprechenden Abstand zur heißen Reaktorzone ausgeführt, um die thermischen Belastungen der Bauteile der Brennstoffzufuhr zu verringern. Weiters dichten die Flansche den Reaktorinnenraum nach außen hin ab. Diese werden mit acht Schrauben verschraubt. Dazwischen befindet sich eine Dichtung aus Graphit, welche den herrschenden hohen Temperaturen standhält. Auch gut zu erkennen ist die Temperaturmesslanze, durch welche drei Temperaturmessfühler in das Innere des Reaktors geführt werden, um die Temperaturen in der Wirbelschicht (T1 und T2) und im Freeboard (T3) zu messen.



Abbildung 4-5: Schnitt durch den Reaktor

Auch zu erkennen ist der Reaktorinnenteil, welcher, so wie in Abbildung 4-6 dargestellt, als zusammengebauter Teil von unten in den Reaktor eingepasst werden kann. Im unteren Teil ist dieser von einem Rohrheizkörper umgeben. Der Anschluss dieser Heizung ist durch den unteren Flansch geführt und abgedichtet. Diese sind mit einem gewissen Abstand zum Flansch angebracht, um die Temperatur an den Anschlüssen etwas zu senken. Der Reaktorinnenteil kann als Einheit (siehe Abbildung 4-6, Ansicht um 90° zur Abbildung 4-5 gedreht), nach Lösen der unteren Flanschverschraubungen, nach unten aus dem Reaktor ausgebaut werden. Dies hat den Vorteil, dass nicht beide Flanschverbindungen nach jedem Versuch geöffnet werden müssen. In Abbildung 4-6 ist die Temperaturmesslanze dargestellt, die aber nicht zur Einheit gehört. Diese ist im oberen Flansch befestigt und nach außen hin abgedichtet. Nicht dargestellt in Abbildung 4-5 ist die Freeboardheizung, die im Zuge von Umbauarbeiten zwischen den einzelnen Versuchen eingebaut wurde. Abbildung 4-7 stellt die Grobabmessungen der Gesamtanlage dar.



Abbildung 4-6: Reaktorinnenteil als gesamte Einheit



Abbildung 4-7: Grobabmessungen der Versuchsanlage

In Abbildung 4-8 ist ein Foto der Versuchsanlage dargestellt. Hier gut zu erkennen ist der Brennstoffbehälter mit der darin integrierten Dosierschnecke. Diese befördert eine definierte Menge Brennstoff in den vorderen Bereich, wobei dieser dann auf den ersten pneumatisch gesteuerten Kugelhahn fällt. Danach werden diese abwechselnd angesteuert und so der Brennstoff in den Reaktor getaktet. Des Weiteren wird die gesamte Anlage über VNC ferngesteuert, was eine Fernwartung möglich macht. Auch alle einzustellenden Werte müssen über diese Weise eingegeben werden. Die dazu nötige IP-Adresse lautet 129.27.100.174. Der zuvor beschriebene Reaktor ist, wie in dieser Abbildung erkennbar, mit einer dicken Schicht Wärmedämmung ausgestattet, um die Wärmeverluste nach außen hin zu minimieren. Im hinteren Teil der Anlage ist die beheizte und isolierte Abgasleitung zu sehen, welche das entstehende Gas zu einer Fackel transportiert, wo es aus sicherheitstechnischen Gründen verbrannt wird.



Abbildung 4-8: Anlagenübersicht

4.2. Verwendete Messtechnik

Im folgenden Abschnitt werden die zur Messung benötigten Messgeräte, sowie die Messdurchführung einiger der zu messenden Komponenten genauer beschrieben. Der schematische Aufbau und die Anordnung der Messgeräte ist in Abbildung 4-9 dargestellt.



Abbildung 4-9: Aufbau der Gasanalytik

4.2.1. Messung der Permanentgaskomponenten

Die Messung der Permanentgaskonzentrationen von H₂, CO, CO₂ und CH₄ wird online über einen ABB-Advanced Optima 2020 Gasanalysator durchgeführt. Da dieser Gasanalysator anfällig auf Verunreinigungen ist, muss das zu messende Gas zuerst gereinigt, also von Partikeln und Teeren befreit werden. Des Weiteren muss auch der Anteil an Wasser aus dem Vergasergas abgeschieden werden. Dies erfolgt über mehrere Gaswaschflaschen. In den ersten beiden Waschflaschen befindet sich Wasser mit Umgebungstemperatur. Dabei wird das Vergasergas von 350°C auf Raumtemperatur abgekühlt Wasser Teere und mögliche Staubpartikeln werden dabei abgeschieden. Nach diesen beiden Waschflaschen folgen zwei weitere, in denen sich Isopropanol mit einer Temperatur von ca. -10°C befindet. Diese stellen sicher, dass sich nicht wasserlösliche Teere darin lösen und aus dem Gas abgeschieden werden. Zur besseren Verteilung des Messgases befinden sich in diesen Waschflaschen Füllkörper. Im Anschluss gelangt das getrocknete und gereinigte Gas über eine Pumpe, die für einen konstanten Vordruck sorgt, in die Messzellen. Der verwendete Gasanalysator ist modular aufgebaut. Die beiden Analysemodule, CALDOS 17 und URAS 14, werden über eine Zentraleinheit gesteuert und liefern zeitlich aufgelöste Messwerte der trockenen Zusammensetzung der Permanentgase CO, CO₂, CH₄ und H₂ (siehe Abbildung 4-9). Der Wasseranteil wird über eine Bilanzierung ermittelt (siehe Abbildung 4-10). Bezüglich des genauen Aufbaus und der detaillierten Beschreibung der Funktion dieser Messeinheit sei an dieser Stelle auf Kienberger [14] hingewiesen.



Abbildung 4-10: ABB- Gasanalysator am IWT

4.2.2. Schwefelwasserstoff- und Olefine- Messung

Die Messung von Schwefelwasserstoffen (H_2S) im Vergasergas kann am Institut für Wärmetechnik prinzipiell über zwei Messverfahren erfolgen.

Zum einen kann die Messung mit Messröhrchen der Firma Dräger durchgeführt werden. Hierbei wird mittels Messbalg ein definiertes Gasvolumen angesaugt, welches dann durch ein Röhrchen strömt und zur Detektion von Schwefelwasserstoff verwendet wird. Dabei adsorbiert das im Röhrchen befindliche Adsorbens H₂S und verfärbt sich dabei. Nach einer vorgeschriebenen Anzahl an Hüben kann man auf einer auf dem Röhrchen befindlichen Skala quantitativen einen Wert der Schwefelwasserstoffkonzentration des Vergasergases ablesen. In Abbildung 4-11 ist ein solches Drägerröhrchen für die H₂S-Detektion (links) dargestellt. Dieses Röhrchen wurde bei einem Versuch mit Holzpellets als Brennstoff verwendet. Gut zu erkennen ist auch der Messwert, welcher hier mit 8 ppm beziffert wurde.

Weiters können mit dieser Dräger-Röhrchen Methode auch sogenannte Olefine im Vergasergas gemessen werden. Olefine sind Kohlenwasserstoffverbindungen, die an einer beliebigen Position im Molekül mindestens eine C-C Doppelbindung besitzen. Die allgemeine Summenformel ist C_nH_{2n}. Olefine werden auch als Alkene bezeichnet. Zur Bestimmung werden andere Dräger-Röhrchen benötigt, die Messmethode

bleibt die gleiche. Das besagte Röhrchen ist in Abbildung 4-11 (rechts) dargestellt und zur Bestimmung von Propen und Buten geeignet. Anders als bei den H₂S-Röhrchen ist hier keine Skala aufgetragen, stattdessen gibt es einen Bereich mit Adsobens, welcher sich mit jedem Messhub weiter verfärbt. Es müssen so viele Hübe (maximal 20) durchgeführt werden, bis das anfangs violette Adsorbens in eine gelbe bzw. weiße Farbe umschlägt. Zum Vergleich sind diese Farben am oberen und am unteren Rand des Röhrchens aufgetragen. Die Anzahl der Hübe, die benötigt werden bis der Farbumschlag erreicht wird, gibt nun Aufschluss über die Konzentration der sich im Vergasergas befindlichen Alkene.

Der Nachteil dieser Messmethode besteht darin, dass der Messwert sehr punktuell ist und dass sich Änderungen im Vergasergas nicht als Verlauf darstellen lassen. Auch gibt es eine gewisse Querempfindlichkeit, da viele organische Verbindungen eine C-C Doppelbindung besitzen und ebenfalls angezeigt werden. Eine Differenzierung dieser ist aber nicht möglich.

^{0.5} 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 ppm

Abbildung 4-11: Dräger-Messröhrchen zur Detektion von H₂S und Olefinen im Gas

Zum anderen gibt es die Möglichkeit H₂S mittels Monocolor (vgl. [25]) online zu messen (siehe Abbildung 4-9). Hierbei wird ein gereinigtes Gas in eine Messzelle geleitet und in Kontakt mit Bleiacetat gebracht, wobei sich dieses, je nach Schwefelanteil, verfärbt. Über einen optischen Sensor kann dadurch auf den Anteil von H₂S im Messgas geschlossen werden. Die Werte werden digital erfasst und gespeichert, um anschließend eine Auswertung durchführen zu können. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Messung. Es kann der Verlauf des H₂S-Gehalts im Vergasergas während der Versuchszeit dargestellt werden. Der Monocolor besitzt zwei Messbereiche, Messbereich I von 0-32 ppm und Messbereich II von 0-320 ppm. Da der zweite Messbereich erst im Zuge der Diplomarbeit kalibriert wurde, stand dieser bei den ersten Versuchen noch nicht zur Verfügung (bzw. nur ein kalibrierter Messbereich von 0-160 ppm). Genauere Details zur Funktion des Monocolors sind in der Betriebsanleitung für den Monocolor in [25] dargestellt.

4.2.3. Bestimmung des Teergehalts

Teer wird mit der SPA (Solid Phase Adsorption)-Methode bestimmt. Bei dieser Methode wird ein bestimmter Volumenstrom des Vergasergases über ein Adsorbens geleitet, welcher im Gas befindliche Teere adsorbiert. Nach der Messung wird das beladene Adsorbens zur Analyse an die KTH-Stockholm, Schweden, verschickt, wo es ausgewertet wird. Zur genaueren Erklärung und weiteren Vorgehensweise der Auswertung sei an dieser Stelle auf die wissenschafliche Arbeit von Brage und Yu [26] verwiesen. Um einen gemittelten Wert des Teergehalts im Vergasergas zu erhalten, wird bei der Messung eine Vorrichtung verwendet, die über die Dauer von etwa einer halben Stunde einen konstanten Volumenstrom des Vergasergases über das Adsorbens leitet. So erhält man einen gemittelten Teergehalt über diese Zeit und man kann somit eventuelle Spitzen an Teeren im Gas, die beispielsweise durch unregelmäßigen Brennstoffeintrag entstehen, ausgleichen.

5. Experimenteller Teil

In diesem Teil der Arbeit sollen die Ergebnisse der Versuche zum Test verschiedener Brennstoffe für den Vergaserbetrieb veranschaulicht und diskutiert werden. Im ersten Abschnitt des experimentellen Teils soll durch Abklingversuche das mögliche Verhalten der getesteten Brennstoffe in einer Wirbelschicht ermittelt werden. Im Anschluss sind die einzelnen Brennstoffe mit den dazugehörigen Versuchen aufgelistet, ehe sie im Detail diskutiert werden. Für die Vergasungsversuche wurden Brennstoffe aus konventionellen Holzpellets, Laubpellets, Graspellets, Gärresten einer Biogasanlage und Klärschlammpellets eingesetzt. Diese werden nun genauer beschrieben.

- Graspellets: Graspellets werden mit Hilfe eines patentierten Verfahrens der Firma florafuel hergestellt. Dabei wird versucht, große Mengen an Landschaftspflegematerial (vorwiegend Gras) und Biomassereststoffen für eine thermische Nutzung aufzubereiten. Besonders eignet sich Gras und Feuchtwiesenschnitt, Straßenbegleitgrün, Laub, Silage und Fermentierungsabfälle für dieses Verfahren. Die Umwandlung dieser Biomasse in eine geeignete Pelletsform erfolgt im Rahmen folgender Schritte: Waschen, Zerkleinerung, mechanische Entwässerung, Auflockerung, thermische Trocknung und Verdichtung zu Pellets. Der vergasungstechnisch wichtigste Schritt ist der Waschvorgang. Hierbei werden Sand, Stein, Erde sowie Metalle und für Halmgut übliche Inhaltsstoffe wie Kalium und Chlor herausgewaschen. Somit kann auch Gras zur thermischen Nutzung eingesetzt werden. (vgl. [27])
- Laubpellets: Diese Art der Pellets entsteht, anders als Graspellets, durch Pressung von nicht aufbereitetem Rohmaterial, welches hauptsächlich aus Laub und Waldresthölzern besteht, mit folgender Verarbeitung zu Pellets. Die Verfügbarkeit dieses Brennstoffs kann jedoch im Gegensatz zu den Graspellets nicht vollständig gewährleistet werden.
- <u>Gärreste einer Biogasanlage</u>: Bei diesem alternativen Brennstoff werden die Überreste nach der Gasgewinnung in einer Biogasanlage nicht wie üblich auf ein Feld ausgebracht und als Dünger eingesetzt, sondern es wird versucht, diese thermisch
weiter zu nutzen. Deshalb müssen sie aufbereitet, getrocknet und zu Pellets verarbeitet werden. Zusätzlich werden den Überresten ca. 10% Rindergülle beigegeben um den Heizwert dieser Pellets zu steigern. Durch eine solche Nutzung könnten der Nutzungsgrad und die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen gesteigert werden.

 <u>Klärschlammpellets:</u> Klärschlammpellets müssen aufgrund der hygienischen Randbedingungen gesondert aufbereitet werden. Dabei kommt die hydrothermale Carbonisation (HTC) zum Einsatz. Durch dieses Verfahren wird der hohe Anteil an Wasser aus dem Klärschlamm herausgelöst und zurück bleibt eine hohe Konzentration des Kohlenstoffs, was eine gute Energieausbeute ermöglicht. Nach diesem Verfahren sollte es keine gesundheitlichen Risiken bei der Handhabung solcher Pellets mehr geben, jedoch entsteht trotz dieser Behandlung eine enorme Geruchsbelastung.

5.1. Abklingversuche

Innerhalb der Tests der einzelnen Brennstoffe wurden zunächst sogenannte Abklingversuche durchgeführt. Diese Abklingversuche dienen zur Ermittlung jener Zeit, die benötigt wird, um sowohl den flüchtigen Anteil als auch den festen Kohlenstoff des jeweiligen Brennstoffs zu vergasen. Für diese Versuche wurde der Reaktor auf stationäre Temperaturen gebracht, fluidisiert und ein definierter Stickstoffvolumenstrom eingestellt. Stickstoff wurde als Trägergas benötigt, um die Gasanalyse mit ausreichend Gas zu versorgen. Der Versuch sollte so lange dauern, bis der gesamte Koks vergast war. Gasförmiger Stickstoff wurde deshalb eingesetzt, da er im Reaktor mit keinem anderen Gasen reagiert. Danach wurde eine definierte geringe Menge Brennstoff (8 g) in den Reaktor eingebracht und gewartet bis kein Vergasergas mehr, sprich 100% Stickstoff bei der Gasanalyse, zu erkennen war. Die Menge des Brennstoffs bestimmt wie ausgeprägt die Antwort in bei der Gasanalyse zu erkennen ist. Diese sollten einen idealen Impuls simulieren, um die Impulsantwort zu erhalten. Diese Abklingversuche wurden zu Überprüfung als Doppelbestimmung durchgeführt.

Aus der Gasanalyse kann die oben beschriebene Antwort abgeleitet werden. Diese ist beispielhaft für Holzpellets in Abbildung 5-1 dargestellt. Wichtig dabei ist natürlich auch die Temperatur, bei der dieser Versuch durchgeführt wurde. Dazu ist zu erwähnen, dass aufgrund der Brennstoffmenge zu Beginn des Versuchs die Temperatur auf ca. 810°C absank und sich danach wieder bei etwa 830°C einpendelte. Dieses Verhalten war bei allen



Versuchen dasselbe und ist deshalb nicht explizit dargestellt. Die Temperaturen entsprechen aber im Allgemeinen einer Wirbelschicht unter idealen Bedingungen.

Der zur Bestimmung des Anteils an flüchtigen Komponenten wichtige Verlauf, ist der der Komponente CO. Betrachtet man diesen Verlauf und bildet man gedanklich eine Linie, welche im höchsten Punkt des CO-Verlaufs beginnt und der Kurve dann folgt, ergibt sich im stark abfallenden Bereich eine Gerade mit konstanter Steigung. Verlängert man diese immer weiter, bis sie die Abszisse schneidet, so kann man erkennen, dass bei Holzpellets beispielsweise die flüchtigen Komponenten nach ca. 2,5 Minuten vergast sind. Zur Aussage, wie lange der zurückgebliebene Koks benötigte, bis dieser vollständig vergast war, können die H₂- und CO₂-Verläufe betrachtet werden. Nach dem Vergasen der flüchtigen Komponenten sind zur Vergasung des Koks hauptsächlich die heterogene Wassergas- (5-1) und Wassergasshift- (5-2) Reaktionen abgelaufen. Dabei reagiert der Kohlenstoff im Koks mit Wasserdampf zu CO und H₂. Danach hat sich das entstandene CO wieder mit H₂O in H₂ und CO₂ umgewandelt. Aufgrund dessen wurden diese Verläufe für den Koksumsatz herangezogen. Eine typische Auswertung des Abklingversuchs ist in Abbildung 5-1 für Holzpellets dargestellt.

$$C + H_2 O \to H_2 + CO \tag{5-1}$$

$$CO + H_2O \to H_2 + CO_2$$
 (5-2)

Um aus diesen Verläufen den Koksumsatz zu bestimmen, ist in Abbildung 5-2 der CO₂-Verlauf des Abklingversuchs mit Holzpellets dargestellt. Es könnte hierfür auch der H₂-Verlauf herangezogen werden. Der CO₂-Verlauf deshalb, da der H₂-Verlauf bei allen Versuchen etwas früher abgeklungen ist und somit die Bewertung des CO₂-Verlaufs der konservativere Fall war. Die Unterschiede zwischen den beiden Verläufen waren aber sehr gering. Theoretisch sollten diese aber gleichzeitig auslaufen, wie in den oben angeführten Gleichungen ersichtlich ist. Grund hierfür könnte sein, dass möglicherweise etwas CO₂ im Wasser der Waschflaschen gelöst ist.

In Abbildung 5-2 ist auf der Ordinate der Anteil des CO₂ logarithmisch in Prozent des Maximalwerts aufgetragen, auf der Abszisse die Versuchszeit des Abklingversuchs. Die parallele Linie zur Abszisse wurde bei 5% des maximal aufgetretenen Werts des CO₂-Anteils gezogen. Der Schnittpunkt des CO₂-Verlaufs mit dieser 5% Linie bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt ca. 95% des Koks vergast waren. An dieser Stelle kann nun die dafür benötigte Zeit abgelesen und zur Bilanzierung des Koksumsatzes herangezogen werden.



Abbildung 5-2: CO₂-Verlauf des Abklingversuchs mit Holzpellets

Die Bilanzierung des Koksumsatzes kann wie folgt durchgeführt werden. Dazu werden die Werte aus der Elementaranalyse für Holzpellets aus der Dissertation Kienberger [14] herangezogen. Diese sind in Tabelle 5-1 dargestellt.

_	<u>Brennstoffdaten</u>	Pelle	<u>ts</u>			
-	Flüchtiger Anteil	f	65,33	%OS		
	Fester Kohlenstof	ff fc	26,32	%OS		
	Asche	а	1,42	%OS		
	Wasser	w	6,9	%OS		
	Dichte Koks	ρκ	0,116	kg/dm³		
	Dichte Asche	ρ	0,3	kg/dm³	Für Holzasche	
-	<u>Versuchsdaten</u>					
-	Brennstoffmenge	e ṁ _{Br}	0,5	kg/h		
	Versuchszeit	tv	1	h		
	Abklingzeit	ta	35	min	Für 95% Umsatz	
_	Anm.: OSOrigina	lsubsta	anz; TSTrocl	kensubstanz		
Koksmenge n	'n _k [g/h]		$\dot{m}_k = \dot{m}_{Bl}$	$r * \frac{fc}{100}$		(5-3
Stationäre Ko	oksmasse m _k [g]		$m_k = \dot{m}$	$_k * t_a$		(5-4
Aschemasser	nstrom ṁa [g/h]		$\dot{m}_a = \dot{m}$	$Br * \frac{a}{100}$		(5-5
Reaktorvolur durch Koks V	nen eingenomme ′ _k [dm³]	n	$V_k = \frac{m_k}{\rho_K}$	-		(5-6
Höhe im Free durch Koks h	eboard eingenom _k [mm]	men	$h_k = \frac{V_k}{A_F}$	<u>c</u> B		(5-7
Reaktorvolur durch Asche	nen eingenomme Va [dm³/h]	n	$V_a = \frac{\dot{m}_a}{\rho_A}$	* t _v		(5-8
Höhe im Free durch Asche	eboard eingenom im ha [mm/h]	men	$h_a = \frac{V_a}{A_F}$	B		(5-9

Tabelle 5-1: Brennstoffdaten zur Koksumsatzbilanzierung

Die Werte der aus (5-3) berechneten Formel beschreiben den Anteil an Koks, welcher sich im Brennstoff befindet. Aufgrund der Abklingzeit, welche aus den Abklingversuchen bekannt ist, konnte auf eine stationäre Koksmasse geschlossen werden (siehe (5-4)). Dies ist jenes Koksbett, welches sich bei längeren Versuchen stationär im Reaktor einstellt. Abhängig ist diese von der Abklingzeit und dem Anteil an festem Kohlenstoff des jeweiligen Brennstoffs. Auch der Ascheanteil konnte mit den aus der Elementaranalyse bekannten prozentuellen Anteilen laut (5-5) berechnet werden. Anders als beim Koks, steigt mit der Zeit auch die Aschemenge. Aus den berechneten Massenströmen bzw. Massen konnte nun ein Volumen (5-6) für den Koks und ein konstanter Volumenstrom (5-8) für die Asche ermittelt werden. Da die Dichten für diese Umrechnung benötigt wurden, diese aber nicht bekannt waren, wurden Näherungswerte aus bestehenden Tabellen dafür herangezogen und für alle Versuche konstant gehalten. Aus dem berechneten Volumen für den Koks, ließ sich in weiterer Folge die Höhe berechnen, welche der Koks im Vergasungsreaktor eingenommen hatte. Dies geschah mit der Formel (5-7). Da sich die Höhe im Freeboard des Reaktors, welche die Asche eingenommen hat änderte, wird diese pro Stunde angegeben und gemäß Formel (5-9) berechnet.

Zusammengefasst sind die Ergebnisse dieser Auswertungen in Tabelle 5-2. Da sich die Dichten der Aschen und des Koks schwer abschätzen lassen, werden diese als konstant angenommen und die Werte der Tabelle 5-1 zur Berechnung herangezogen. Auch die Bezugszeit von einer Stunde und die Brennstoffmenge von 0,5 kg pro Stunde werden bei diesen Berechnungen konstant gehalten, um eine Vergleichbarkeit zu gewähren.

	f	fc	а	W	ta	m _k	m _a	V _R	h _k	ha
	[%OS]	[%OS]	[%OS]	[%OS]	[min]	[g]	[g/h]	[dm³]	[mm]	[mm
										/nj
Pellets	65,3	26,3	1,4	6,9	35	76,7	7,1	0,685	30,6	1,1
Graspellets (alt)	61,8	14,9	5,7	17,6	26	32,3	28,5	0,256	7,5	4,4
Graspellets (neu)	67,2	13,6	4,98	14,2	28	31,7	24,9	0,242	7,3	3,8
Laubpellets	68,7	19,2	8,9	3,2	24	38,4	44,5	0,028	8,9	6,9
Gärreste BGA	60,2	15,1	15,9	8,8	28	35,3	79,5	0,442	8,2	12,2
Klärschlamm -pellets	37,6	7,8	48,6	6	41	99,6	146	0,984	23	22,5

Tabelle 5-2: Ergebnisse aus der Bilanzierung des Koksumsatzes

Anm.: OS...Originalsubstanz; TS...Trockensubstanz

Bei der Bilanzierung ist zu erkennen, dass Graspellets Laubpellets und Gärrestpellets einen durchschnittlichen Koksumsatz aufweisen. Dies wird jedoch nicht an der Höhe des im Reaktor befindlichen Koks ersichtlich (siehe Tabelle 5-2), da für diese Berechnung Annahmen in der Dichte der Asche getroffen wurden, die bei diesen Brennstoffen unterschiedlich sind.

Man kann dies an der Abklingzeit erkennen. Laut Ergebnis für die Füllhöhe im Reaktor während des Versuchs sollte es bei keinem alternativen Brennstoff Probleme geben. Bei Brennstoffen mit sehr hohem Ascheanteil, wie es bei Klärschlammpellets der Fall ist, wurde der Ascheeinfluss erst bei Versuchszeiten länger als eine Stunde ausschlaggebend, da die Asche im Reaktor zurückgeblieben war. Zusätzlich ist auch die Abklingzeit höher als bei den anderen Brennstoffen.In den folgenden Absätzen werden die Abklingversuche der verschiedenen Brennstoffe dargestellt, um die Unterschiede im Anteil der flüchtigen Komponenten und des Kohlenstoffs im Brennstoff besser zu veranschaulichen.



Abbildung 5-4: Abklingversuch 2 - Graspellets, neue Charge

In Abbildung 5-3 sind die Verläufe des Graspelletsversuchs der alten Charge zu sehen. Im Vergleich dazu sind die Verläufe der neuen Graspelletsversuche in Abbildung 5-4 dargestellt. Man kann gut Unterschiede im Verlauf der beiden erkennen. Der Anteil an flüchtigen Komponenten war bei der neuen Charge etwas höher, was sich im höheren Ausschlag des CO-Verlaufs bei gleicher Zeit für die Vergasung widerspiegelte. Auch die Flächen unter dem H₂-Verlauf sind unterschiedlich. Dies lässt auch darauf hinweisen, dass die Kinetik der ablaufenden Reaktionen nicht dieselbe war. Bei der alten Charge der Graspellets war diese Reaktionsgeschwindigkeit geringer als bei der neuen Charge. Geringe Unterschiede zeigten sich bei der Abklingzeit. Brennstoffe beider Chargen benötigten etwa 27 Minuten, bis 95% des Brennstoffs vergast waren.

Darunter in Abbildung 5-5 ist der Abklingversuch mit Laubpellets dargestellt. Auffällig dabei ist der etwas höhere Anteil an flüchtigen Komponenten im Vergleich zu den Graspellets der neuen Charge, erkennbar am CO-Verlauf. Auch der ausgeprägte und lang andauernde H₂-Verlauf deutet auf eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit am Beginn des Vergasungsvorgangs hin. Die Abklingzeit ist mit ca. 24 Minuten kurz im Gegensatz zu den anderen Brennstoffen.





In Abbildung 5-6 ist der Verlauf des Abklingversuchs der Gärrestpellets dargestellt. Dieser zeigt ähnliches verhalten wie jener des Laubpelletsversuchs. Der Anteil an flüchtigen Komponenten war gering. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Vergasung der Gärrestpellets war langsam(vgl. Tabelle 5-2). Schlussendlich wurden rund 28 Minuten zur Vergasung dieses Brennstoffs benötigt.



Abbildung 5-7 zeigt den Abklingversuch mit den Klärschlammpellets. Auffällig hier war der relativ geringe Anteil an flüchtigen Komponenten im Brennstoff. Es benötigte ca. 41 Minuten bis zur vollständigen Vergasung des Kokses. Diese Eigenschaften erschwerten einen Vergasungsbetrieb.

Zusammengefasst können Laubpellets am schnellsten von allen Brennstoffen vergast werden, wobei sich bei Klärschlammpellets dagegen das schlechteste Verhalten gezeigt hat. Zusätzlich hat dieser Brennstoff einen sehr großen Anteil an Asche, was ein Vergasen im Versuchsreaktor erschwert.

5.2. Vergasungsversuche zur Bestimmung der Brennstoffcharakteristik

5.2.1. Versuchsmatrix

In Tabelle 5-3 sind die Daten der im Labor durchgeführten Versuche dargestellt. Die Holzpellets wurden für Vorversuche eingesetzt, um die Funktion des Versuchsstandes zu überprüfen und um die dabei erhaltenen Ergebnisse mit Erfahrungswerten anderer Versuchsstände mit Pellets als Brennstoff zu vergleichen.

Es gabt Unterschiede in der Versuchsdurchführung, da sich zum Teil Bauteile und Versuchsbedingungen im Laufe der Arbeit änderten. So wurde beispielsweise die Brennstoffzufuhr bei den ersten Versuchen manuell durchgeführt. In Tabelle 5-3 sind diese Änderungen nachvollziehbar. In der weiteren Versuchsdiskussion sind nicht alle Versuche aufgelistet.

Brennstoff	Versuch	<u>Datum</u>	<u>Dampfmenge</u> [g/h]	<u>Brennstoff-</u> <u>menge</u> [g/h]	Brennstoff leistung [kW]	<u>Soll-</u> Temperatur [°C]	<u>Brennstoff-</u> zufuhr	<u>Versuchs-</u> zeit [h]	Anmerkung
Pellets	V1	17.01.2012	560	200	1	830	manuell	1	Funktions- überprüfung
	V2	23.01.2012	560	500	2,5	830	manuell	1,5	
	V3	31.01.2012	560	500	2,5	830	manuell	1,5	Problem Dampf
	V4	28.02.2012	560	500	2,5	830	manuell	1,5	erster sauberer Versuch
Laubpellets	V1	13.02.2012	500	410	2,04	830	manuell	1,75	
	V2	28/29.03.2012	500	410	2,04	830	automatisch	2x5	erster Langzeitversuch
Graspellets	V1	07.02.2012	500	540	2,1	830	manuell	1,6	
	V2	01.03.2012	500	540	2,11	830	manuell	1,2	Verstopfung Brennstoffeintrag
	V3	4/5.4.2012	500	445	1,85	830	automatisch	2x6	
	V4	24.04.2012	500	445	1,85	830	automatisch	11	Koksumsatz
	V5	22.05.2012	570	445	1,85	830	automatisch	8	inkl. Freeboardheizung
	V6	05.06.2012	560	400	1,65	830	automatisch	11	
Gärreste BGA	V1	16.02.2012	500	506	2,04	830	manuell	1,2	Zusammenbruch der WS
	V2	03.05.2012	500	506	2,04	830	automatisch	1,5	Zusammenbruch der WS
Klärschlamm- pellets	V1	19.06.2012	540	290	0,934	830	automatisch	2	Zusammenbruch der WS

Tabelle 5-3: Versuchsmatrix der durchgeführten Laborversuche

Abbildung 5-8 zeigt einen typischen qualitativen Verlauf der Temperatur während der Versuchszeit. Es sei dabei schon vorweg genommen, dass dieser in etwa bei jedem Versuch ohne Freeboardheizung ähnlich aussieht. Aufgrund dieses Verhaltens wurden im Laufe der einzelnen Versuche diverse Umbauarbeiten durchgeführt. Die Gründe dafür werden nun im folgenden Teil genauer beschrieben. In der Abbildung sind die Temperaturen T1 und T2

(Position siehe Abbildung 4-5) jene, die im Reaktor direkt in der Wirbelschicht auftreten (bei idealer Fluidisierung keine Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Temperaturen). T3 ist die Temperatur im Freeboard des Reaktors.



Abbildung 5-8: Verlauf der Temperaturen eines typischen Vergasungsversuchs ohne Freeboardheizung

Der Verlauf der Temperaturen kann in drei Phasen eingeteilt werden. Vor Beginn eines jeden Versuchs waren alle Temperaturen eingeschwungen und konstant.

Phase 1: Phase 1 beginnt zum Zeitpunkt t0 mit dem Einbringen des Brennstoffs in den aufgeheizten Reaktor. Dadurch fällt die Temperatur im Sand der Wirbelschicht ab, die Temperatur im Freeboard bleibt von dieser Veränderung zunächst unbeeinflusst.

Phase 2: Nach einer gewissen Zeit beginnt die Temperatur im Freeboard abzusinken (siehe Zeitpunkt t1; warum: siehe folgender Absatz), die Temperatur im Wirbelschichtsand steigt aufgrund der Einbringung von elektrischer Energie wieder an.

Phase 3: Zum Zeitpunkt t2 hat die Freeboard-Temperatur ihren Tiefpunkt erreicht und beginnt wieder zu steigen. Die Temperatur in der Wirbelschicht bleibt nach wie vor annähernd konstant.

Bei einem idealen Vergasungsversuch sollten sich die Temperaturen nach einem kurzen Einschwingvorgang wieder auf ein konstantes Level einpendeln. Dies weist auf einen stationären Koksumsatz und demnach auf einen stationären und nachvollziehbaren Betriebspunkt hin. Leider ist das, wie in Abbildung 5-8 gut ersichtlich, bei den durchgeführten Versuchen nicht der Fall. Die Gründe für diesen Verlauf der Temperaturen liegen im Aufbau des Reaktors (keine Freeboardheizung) und es ist anzunehmen, dass auch der Brennstoff einen Einfluss darauf hat.

In Phase 1 trifft kalter Brennstoff direkt auf den in der Wirbelschicht befindlichen Sand, welcher dadurch abgekühlt wird. Da die Heizung in ihrer Leistung begrenzt ist, ist dieser Effekt verständlich. Zum Zeitpunkt t1 hat sich eine Schicht aus Koks und Asche über der Wirbelschicht gebildet, die das Austragen der Wärme aus dem Bettmaterial verhindert. Dies lässt somit die Temperatur im Freeboard absinken (Phase 2). Aufgrund einer niedrigeren Temperatur im Freeboard wird aber auch der Koksumsatz immer schlechter, was zur Folge hat, dass die wärmeisolierende Schicht aus Koks und Asche immer dicker wird und die Freeboardtemperatur weiter absinkt. Diese Schicht verhindert auch, dass der Brennstoff direkt auf die Wirbelschicht auftrifft. Es folgt eine schlechte Durchmischung und somit kommt es mit der Zeit zum Füllen des Reaktors. In Phase 3, die ab Zeitpunkt t2 auftritt, nimmt der Einfluss der aus der Wirbelschicht ausgetragenen Wärme wieder zu, da wahrscheinlich die Koksschicht über dem Temperaturfühler hinausragt. Aufgrund der Wärmeleitung kommt es zu einer Temperaturschichtung im Koksbett und somit steigt die Temperatur am Fühler wieder an. Spätestens in dieser Phase mussten alle Versuche abgebrochen werden, da der Reaktor mit Koks vollgelaufen war. Zur genaueren Beschreibung sei an dieser Stelle auf die unten angeführten Punkte der einzelnen Versuche verwiesen. Um dem Absinken der Temperatur im Freeboard entgegenzuwirken wurde der Einbau der Freeboardheizung veranlasst.

An den in Tabelle 5-3 angeführten Daten der durchgeführten Versuche ist zu erkennen, dass sich im Laufe der Versuche die Brennstoffzufuhr geändert hat. Dies liegt daran, dass man mittels manueller Einbringung nur eine Versuchszeit, die kurz über den Zeitpunkt t1 liegt, realisieren konnte. Das erlaubt zwar schon eine erste Aussage über den jeweiligen Brennstoff, aber auf das Verhalten der Wirbelschicht (Ascheagglomeration) kann man durch diese Versuche noch nicht schließen. Deshalb wurde die automatische Brennstoffzufuhr eingebaut. Die zweite große Umbaumaßnahme wurde aufgrund des in Phase 2 vorkommenden Temperaturabfalls im Freeboard durchgeführt. Es wurde mit einer unabhängigen Freeboardheizung versucht, das Absinken der Temperatur zu verhindern um den Koksumsatz zu verbessern.

5.2.2. Versuchsgruppe 1: Konventionelle Holzpellets

Die Reihe der Pelletsversuche zu Beginn der Versuche dienten zur Funktionsüberprüfung der Anlage sowie dazu, das Verhalten der Wirbelschicht besser zu verstehen. Deshalb werden die ersten Vorversuche (V1, V2) in diesem Abschnitt nicht dargestellt. Bei den Versuchen V1 und V2 wurden die Heizung, das Aufheizverhalten, aber auch die Handhabung der Anlage getestet. Dabei stellte sich heraus, dass die Leistung der zuerst eingebauten 3 kW-Elektroheizung für das Beheizen der Wirbelschicht nicht ausreichend ist. So wurde die Leistung durch Einbau einer neuen Heizung auf 3,5 kW erhöht. Auch die Einstellung und Kalibrierung des Dampfes wurde im Zuge dessen durchgeführt. Die Kalibrierung musste für jeden Brennstoff durchgeführt und vor jedem Versuch kontrolliert werden. Beim Versuch V3 gab es Probleme mit der Dampfmenge, da diese bei diesem Versuch noch zu hoch war. Diese Probleme konnten beim Pelletsversuch V4 beseitigt werden und es folgte der erste längere Versuch ohne Probleme, wodurch danach die weiteren Test mit den alternativen Brennstoffen beginnen konnten. Dieser Versuch ist auch in weiterer Folge dargestellt. In Tabelle 5-4 ist die Brennstoffzusammensetzung von Holzpellets dargestellt. Aus ihr lässt sich mit der Formel (4-12) die nötigte Dampf- und Brennstoffmenge berechnen. Die in Tabelle 5-5 dargestellten, aschebeeinflussenden Komponenten ermöglichen einen ersten Vergleich mit anderen Brennstoffen.

Tabelle5-4:BrennstoffzusammensetzungvonHolzpellets [14]

<u>Brennstoffzusammensetzung</u>				
Kohlenstoff C	47,4	%OS		
Wasserstoff H	5,4	%OS		
Sauerstoff O	38,45	%OS		
Stickstoff N	0,36	%OS		
Schwefel S	0,06	%OS		
Wasser H_2O	9,92	%OS		
Asche	1,42	%OS		
Heizwert H _u	18146	kJ/kg		
m ·				

Anm.:

OS...Originalsubstanz

TS...Trockensubstanz

Tabelle	5-5:	Ascheschmelzbeeinflussende
Komponent	en von	Holzpellets [14]

<u>Asch</u>	eschm	<u>Ascheschmelzbeeinflussende</u>				
Komponenten						
Natrium	Na	11	mg/kgTS			
Kalium	К	400	mg/kgTS			
Magnesium	n Mg	127	mg/kgTS			
Chlor	Cl	250	mg/kgTS			
Schwefel	S	600	mg/kgTS			
Calcium	Ca	910	mg/kgTS			
Phosphor	Р	470	mg/kgTS			
Silizium	Si	154	mg/kgTS			
Erweichung	gs-	1200	°C			
temperatur						
I ₁ (bis 1)		0,283	[-]			
I ₂ (bis 1)		0,375	[-]			

Die Indikatoren I₁ und I₂, welche zur Abschätzung des Ascheschmelzverhaltens dienen, werden laut Gleichung (3-5) und (3-6) berechnet. Sie befinden sich in einem Bereich, in dem ein störungsfreier Betrieb möglich sein sollte. Da die Indikatoren aber auch nur aus anderen Experimenten ermittelt werden, sind sie zwar eine erste Abschätzung, aber eine ausschließende Aussage kann dadurch nicht getroffen werden. Auch wurden diese Indikatoren für eine Wirbelschichtverbrennung mit Quarzsand als Bettmaterial ermittelt, was auch Veränderungen im Schmelzverhalten mit sich bringen kann. Diese Indikatoren werden bei den weiteren Versuche auch immer mit angeführt und es wird danach diskutiert, wie sich diese berechneten Werte von der Realität unterscheiden.

In Abbildung 5-9 ist der Verlauf der Gaszusammensetzung des abschließenden Pelletsversuchs V4 dargestellt. Die Schwankungen ergaben sich aufgrund des Eintaktvorgangs, welcher bei diesem Versuch halb-minutenweise durchgeführt wurde. Beim Einschleusen des Brennstoffs gelang auch immer eine geringe Menge Luft in den Reaktor, was den Stickstoffanteil erklären lässt. Man kann auch gut den Einschwingvorgang erkennen, welcher nach etwa 80 Minuten abgeschlossen war. Danach hatte sich ein Koksbett aufgebaut. Der Einfluss der flüchtigen Gase, die bei jedem Eintaktvorgang als erstes aus dem Brennstoff vergast wurden, werden geringer, der Anteil an vergasten Koks nimmt zu. Es ist mit Volumenanteilen von etwa 45% H₂, 22% CO₂, 18% CO, 7% CH₄ und 8% N₂ (siehe Abbildung 5-9) zu rechnen. Diese Werte stimmen gut mit aus der Literatur (z.B. [14]) bekannten Werten für die allotherme Holzpelletsvergasung überein.



Abbildung 5-9: Gaszusammensetzung - Pelletsversuch V4

In Abbildung 5-10 ist der Temperaturverlauf während des Pelletsversuchs V4 dargestellt. Gut zu erkennen sind die zuvor beschriebenen Phasen, wenn auch nicht so stark ausgeprägt. Da der Brennstoffeintaktvorgang bei diesem Versuch halbminütlich und manuell durchgeführt wurde, war eine Versuchszeit von über zwei Stunden nicht möglich. Aus diesem Grund wurde der Versuch während Phase 2 der Temperaturverläufe beendet. Daher konnte das Koksproblem erst bei den Versuchen mit der automatischen Brennstoffzufuhr als Problem erkannt werden, welches sich mit abfallender Temperatur im Freeboard T3 verstärkte (schlechtere Vergasungsbedingungen) und ein Füllen des Reaktors zur Folge hatte.

Bei diesem Versuch ist eine gute Durchmischung des Sands in der Wirbelschicht gegeben, da die Temperaturen (T1, T2) in der Wirbelschicht nur um ca. 20 K voneinander abweichen. Die Temperatur T3 nimmt nach einer gewissen Zeit ab, was auf einen geringeren Wärmeaustrag aus der Wirbelschicht schließen lässt. In diesem Versuch stellten sich keine stationären Bedingungen ein. Nach etwa 140 Minuten wurde dieser Versuch beendet.



Abbildung 5-10: Temperaturverlauf - Pelletsversuch V4

Eine weitere wichtige Kenngröße, die das Verhalten der Wirbelschicht beschreibt, ist in Abbildung 5-11 dargestellt. Es handelt sich dabei um den Differenzdruck, der zwischen Eingang und Ausgang des Reaktors gemessen wird (siehe Abbildung 4-1). An ihm kann man das Verhalten der Wirbelschicht erkennen. Der Differenzdruck sollte während der Dauer eines Versuches konstant sein. Der leichte Anstieg, welcher in Abbildung 5-11 zu sehen ist, ist auf den Koks zurückzuführen, welcher sich mit der Zeit im Reaktor ansammelt und deshalb in geringem Ausmaß den Differenzdruck ansteigen lässt.



Abbildung 5-11: Differenzdruckverlauf - Pelletsversuch V4

Nach jedem Versuch wurde der Reaktor abgebaut, geöffnet und auf mögliche Schäden und sonstige Auffälligkeiten untersucht. Nach dem Pelletsversuch konnten keine Schäden oder sonstige Veränderungen festgestellt werden. In Abbildung 5-12 ist der geöffnete Reaktor nach dem Versuch dargestellt. Gut zu erkennen ist der zurückgebliebene Restkoks (schwarze Pellets), welcher noch nicht vergast wurde und die weiße Asche, die großteils im Reaktor zurückblieb. Des Weiteren konnten keine Agglomerationsbildung festgestellt werden. Somit werden die oben berechneten Indikatoren für Holzpellets in ihrer Richtigkeit bestätigt.



Abbildung 5-12: Geöffneter Reaktor nach Pelletsversuch V4

In Tabelle 5-6 sind die Konzentrationen und die Zusammensetzung der Hauptkomponenten der Teere zusammengefasst dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass bei diesem Versuch mit 7,52 g/Nm³ Teeren (Summe der Teere ohne BTX) eine etwas erhöhte Teerkonzentration im Vergleich mit Messungen an einem anderen Versuchsreaktor am IWT gemessen wurde. Daraus sind Werte um ca. 5 g/Nm³ (Summe der Teere ohne BTX) bei einer Leistung von

1,5 kW bekannt. Der Grund für den etwas erhöhten Wert könnte darin bestehen, dass diese Probe nach 1,5 Versuchsstunden genommen wurde und sich die Vergasungsbedingungen aufgrund des nicht stationären Koksbettes zu diesem Zeitpunkt schon verschlechtert hatten. Aufgrund dessen wurde der Brennstoff nicht mehr in der heißen Wirbelschicht zersetzt, sondern großteils im Freeboard bei niedrigeren Temperaturen. Dies hätte eine hohe Teerkonzentration zur Folge. Den Hauptbestandteil von Teeren bilden Phenol und Naphthalin.

Auch in Tabelle 5-6 angeführt ist der mittels Dräger-Röhrchen bestimmte Anteil an den Olefinen Propen und Buten. Da auch diese Messung, genauso wie die Teermessung mittels SPA-Methode, eine punktuelle Messung ist und es sich daraus kein zeitlicher Verlauf darstellen lässt, sind diese beiden Messungen in einer Tabelle zusammengefasst. Auch der Wert dieser Messung stimmt gut mit den Werten anderer Versuche mit Holzpellets überein.

Summe der Teere ohne BTX	7,52	g/Nm³
Leitsubstanzen		
Phenol	1,50	g/Nm³
Naphthalin	0,86	g/Nm³
p-Cresol	0,45	g/Nm³
Indene	0,42	g/Nm³
m-Cresol	0,36	g/Nm³
Olefine		
Propen	1,75	Vol%
Buten	1,3	Vol%

Tabelle 5-6: Ergebnisse der Teeranalyse bei Pelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus Olefinmessung

5.2.3. Versuchsgruppe 2: Graspellets

Im Zuge der einzelnen Graspelletsversuche wurden einige Veränderungen durchgeführt. Graspellets stellten nach den ersten Versuchen eine sehr aussichtsreiche Alternative zu den Holzpellets dar. Deshalb wurde dieser Brennstoff auch etwas genauer untersucht. Dabei kristallisierten sich drei Versuchspaare heraus, zu denen die sechs durchgeführten Versuche eingeteilt wurden (vgl. Tabelle 5-3). Ein Paar enthielt zwei Versuche mit sehr ähnlichen Betriebsbedingungen (Doppelbestimmung), um die jeweiligen Aussagen bestätigen zu können. Beim ersten Versuchspaar (V1 und V2) wurde bei kurzer Versuchszeit der Brennstoff manuell in den Reaktor eingebracht, wie es auch schon bei den Holzpellets der Fall war. Das zweite Versuchspaar (V3 und V4) wurde bereits mit einer automatischen Brennstoffzufuhr mit längeren Versuchszeiten durchgeführt. Somit kann eine vergleichsweise bessere Aussage über das Verhalten in der Wirbelschicht bezüglich Ascheschmelzung und Korrosion getroffen

werden. Das dritte Versuchspaar bildeten die letzten zwei Versuche (V5 und V6), mit Unterschieden welche in der Prozessführung der Anlage durchgeführt wurden. Um den schlechten Koksumsatz (Grund: siehe Versuchsbeschreibung) zu erhöhen, wurde eine Freeboardheizung installiert. Die zweite Änderung bei dieser Abbildung Versuchsgruppe war jene, dass eine andere verschiedenen Chargen der Graspellets Charge an Graspellets für diese Versuche



5-13: Unterschiede zwischen den

verwendet wurde. Dabei gab es bereits bei erster Betrachtung große Unterschiede in Bezug auf die Dichte bzw. auf die Art wie die Pellets verpresst waren (siehe Abbildung 5-13). Ein Vergleich der Elementaranalysen (alle Elementaranalysen der getesteten Brennstoffe wurden von der Firma ASG durchgeführt und befinden sich im Anhang) der beiden Chargen zeigte drastische Unterschiede. Diese sind in den unten angeführten Tabellen (Tabelle 5-7, Tabelle 5-8, Tabelle 5-9 und Tabelle 5-10) dargestellt. Es zeigt sich, dass der Wasseranteil und der Anteil an Kalium, Calcium und Schwefel deutlich voneinander abweichen. Auch die Erweichungstemperatur änderte sich. Laut den Agglomerationsindikatoren würde bei beiden Chargen Graspellets kein gutes Ergebnis bezüglich Ascheschmelzverhalten zu erwarten sein, wobei die neue Charge besseres Verhalten zeigen sollte. Dies kann bei diesen Versuchen jedoch nicht bestätigt werden.

Tabelle5-7:BrennstoffzusammensetzungvonGraspellets alter Charge [siehe Anhang]

Brennstoffzusammensetzung				
Kohlenstoff C	39,14	%OS		
Wasserstoff H	4,73	%OS		
Sauerstoff O	32,9	%OS		
Stickstoff N	1,71	%OS		
Schwefel S	0,016	%OS		
Wasser H_2O	17,6	%OS		
Asche	5,71	%OS		
Heizwert H _u	17700	kJ/kgTS		

Anm.:

OS...Original substanz

TS...Trockensubstanz

Tabelle5-9:AscheschmelzbeeinflussendeKomponenten von Graspellets alter Charge [sieheAnhang]

Ascheschmelzbeeinflussende						
	<u>Komponenten</u>					
Natrium	Na	430	mg/kgTS			
Kalium	К	5550	mg/kgTS			
Magnesiun	n Mg	3150	mg/kgTS			
Chlor	Cl	210	mg/kgTS			
Schwefel	S	200	mg/kgTS			
Calcium	Ca	16100	mg/kgTS			
Phosphor	Р	3020	mg/kgTS			
Silizium	Si	100	mg/kgTS			
Erweichun	gs-	1150	°C			
temperatur						
I ₁ (bis 1)		9,83	[-]			
I ₂ (bis 1)		0,27	[-]			

Tabelle5-8:BrennstoffzusammensetzungvonGraspellets neuer Charge [siehe Anhang]

<u>Brennstoffzu</u>	sammense	tzung
Kohlenstoff C	40,24	%OS
Wasserstoff H	5,08	%OS
Sauerstoff O	35	%OS
Stickstoff N	1,07	%OS
Schwefel S	0,076	%OS
Wasser H ₂ O	14,2	%OS
Asche	4,976	%OS
Heizwert H _u	17850	kJ/kgTS

Anm.:

OS...Original substanz

TS...Trockensubstanz

Tabelle5-10:AscheschmelzbeeinflussendeKomponentenvonGraspelletsneuer[siehe Anhang]

<u>Ascheschmelzbeeinflussende</u>				
	Kompo	<u>nenten</u>		
Natrium	Na	28	mg/kgTS	
Kalium	К	2800	mg/kgTS	
Magnesium	Mg	580	mg/kgTS	
Chlor	Cl	370	mg/kgTS	
Schwefel	S	880	mg/kgTS	
Calcium	Ca	3800	mg/kgTS	
Phosphor	Р	650	mg/kgTS	
Silizium	Si	370	mg/kgTS	
Erweichung	S-	900	°C	
temperatur				
l1 (bis 1)		1,328	[-]	
l ₂ (bis 1)		0,636	[-]	

In den folgenden Punkten werden die einzelnen Versuchspaare genauer beschrieben, beginnend mit dem Versuchspaar 1. Hier wurden die einzelnen Brennstoffmengen zuerst genau abgewogen und dann in den Reaktor eingebracht. Die maximale Versuchszeit betrug etwa 100 Minuten. Durch diese Versuche ist es möglich eine erste gute Aussage über die erreichte Gasqualität zu treffen. Die beiden Versuche wurden unter denselben Bedingungen durchgeführt (Doppelbestimmung). Versuch 1 wird repräsentativ für beide dargestellt. In Abbildung 5-14 ist die Gaszusammensetzung des bei diesem Versuch entstandenen Gases dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass nach etwa 60 Minuten der Einschwingvorgang abgeschlossen ist, und sich eine, im Mittel fast konstante Gaszusammensetzung, einstellt. Das Gas besteht in etwa aus 48% H₂, 28% CO₂, 11% CO, 8% N₂ und 5% CH₄ (alles bezogen auf Vol%, trockene Gaszusammensetzung).



Abbildung 5-14: Gaszusammensetzung - Graspelletsversuch V1

In Abbildung 5-15 ist der Temperaturverlauf dieses Versuchs aufgetragen. Zu erkennen sind bei den Temperaturverläufen wieder, wie oben beschrieben, die Phasen 1 und 2, diesmal aber nicht so ausgeprägt. Auch gut ersichtlich wird, dass die Spreizung der Temperaturen in der Wirbelschicht nicht groß ist und somit von einer guten Fluidiesierung ausgegangen werden kann. Die sinkende Temperatur im Freeboard ist auf den Aufbau des Koksbetts und den damit verringerten Austrag an Wärme aus der Wirbelschicht zurückzuführen. Diese Temperatur erreichte noch keinen stationären Zustand, was zum Umbau auf eine automatische Brennstoffzufuhr führte. Die Ergebnisse, die sich nach dem Umbau ergaben, werden beim Versuchspaar 2 (mit V4 siehe Abbildung 5-19) genauer beschrieben.



Abbildung 5-15: Temperaturverlauf - Graspelletsversuch V1

Auch der Differenzdruck, in Abbildung 5-16 dargestellt, ist bei diesem Versuch annähernd konstant. Die Schwankungen, die erkennbar sind, entstanden durch das Einbringen des Brennstoffs und dessen direktes Auftreffen auf den Sand.



Abbildung 5-16: Differenzdruckverlauf - Graspelletsversuch V1

Eine weitere wichtige Messung bei diesem Versuch war die Schwefelwasserstoffmessung (H₂S), die hier mittels Monocolor und zur Kontrolle über Dräger Messungen durchgeführt wurde. Der Verlauf der vom Monocolor aufgezeichneten Werte ist in Abbildung 5-17 dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass der Verlauf zu Beginn der H₂S-Messung laut Monocolor-Messung weit über 32 ppm liegt, laut Dräger Messröhrchen bei etwa 130 ppm. Grund dafür ist, dass der Gesamtanteil an Schwefel im Brennstoff höher war als bei Holzpellets und somit mehr Schwefel im Gas gemessen wurde. Im Laufe des Versuchs baute sich ein Koks-/Aschebett auf, welches einen Teil des H₂S an sich binden konnte. Gleichzeitig nahm auch die Temperatur im Freeboard ab. Somit verringerte sich der Anteil an

Schwefelwasserstoff. Am Ende dieses Versuchs wurden ca. 20 ppm H₂S gemessen. Denkt man an die Weiterverwendung dieses Gases z.B. in einem Methanierungsreaktor um SNG (Substitute Natural Gas) herzustellen, müsste das Gas dafür entschwefelt werden, da auch ein Gehalt von 20 ppm zu hoch ist für eine ausreichend lange Lebensdauer des Katalysators. Dabei entsteht ein großer Kostenunterschied, je nachdem wie viel H₂S aus dem Gas entzogen werden muss.



Abbildung 5-17: H₂S-Verlauf - Graspelletsversuch V1

In Abbildung 5-18 ist der geöffnete Reaktor nach diesem Versuch zu sehen. Auffällig dabei war die große Menge an Restkoks, welche sich im vorderen Bereich befand. Dieser scheint für die Reduktion des Schwefelwasserstoffs verantwortlich zu sein. Da sich scheinbar noch kein stationärer Zustand im Reaktor eingestellt hatte, wie aus dem H₂S-Verlauf in Abbildung 5-17 ersichtlich wird, nahm dieser nach wie vor Schwefel auf und der H₂S-Anteil im Gas sank. Aus diesem Grund ist man zu längeren Versuchen übergegangen, um den Effekt des Koksbetts genauer zu verstehen und ermitteln zu können. Auch bei der Bildung von Agglomerationen und Korrosion sind längere Versuchszeiten von Vorteil, da mehr Asche und korrosive Produkte kumuliert werden können.



Abbildung 5-18: Geöffneter Reaktor nach Graspelletsversuch V1

In Tabelle 5-11 sind die Summenteerbeladung und die Konzentration der Leitkomponenten dargestellt. Die Probe wurde nach rund einer Stunde Versuchszeit genommen. Die Teerkonzentration war im Vergleich zu den Holzpellets etwas höher, aber auch die Zusammensetzung war eine andere. Phenol war jene Substanz, die in größter Konzentration vorkam, die Beladung war wesentlich geringer als bei den Holzpellets. Bei diesen Pellets zeigte die Analyse das Vorhandensein vieler weiterer verschiedener Teere. Es werden hier nur jene Teere mit den höchsten Anteilen angeführt.

Bei den Olefinen gibt es bei den Graspellets keine Unterschiede zu den Holzpellets.

Summe der Teere ohne BTX	8,29	g/Nm³
Leitsubstanzen		
Phenol	0,89	g/Nm³
p-Cresol	0,56	g/Nm³
Naphthalene	0,39	g/Nm³
Unknown	0,38	g/Nm³
Unknown	0,38	g/Nm³
Olefine		
Propen	1,75	Vol%
Buten	1,3	Vol%

Tabelle 5-11: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V1 inkl. Messergebnis aus Olefinmessung

Beim Versuchspaar 2 der Versuchsreihe wurde die Brennstoffzufuhr nicht mehr manuell, sondern wie oben beschrieben, mittels einer Dosierschnecke und zwei, pneumatisch angesteuerten Kugelhähnen, durchgeführt (siehe Abbildung 4-3). Dies ermöglichte eine Versuchszeit von mehreren Stunden. Geplant war ein 20 Stunden Langzeitversuch. Dies konnte leider nicht erreicht werden. Die Gründe dafür werden im Folgenden näher erläutert.

Da die Versuche V3 und V4 sehr ähnliches Verhalten zeigten, wird auch in diesem Fall nur ein Versuch (V4) repräsentativ dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Versuchen liegt in der Versuchsdauer. Versuch V3 wurde an einem Tag fünf Stunden lang durchgeführt, über Nacht der Reaktor mit Stickstoff gespült und inertisiert, um am nächsten Tag den Versuch fortsetzen zu können. Bei Versuch V4 betrug die Versuchszeit rund zwölf Stunden, ohne Unterbrechung. Diese Differenzen verursachen aber keinen Unterschied in der Auswertung. In Abbildung 5-19 ist die Gaszusammensetzung im Laufe der Versuchsdauer dargestellt. Man beachte, dass auf der Abszisse die Zeit nicht mehr wie vorhin in Minuten aufgetragen ist, sondern in Stunden. Man kann erkennen, dass sich die Gaszusammensetzung nach etwa 1,5-2 Stunden Versuchszeit eingependelt hatte und in etwa jenen Werten entspricht, die schon bei Versuchsgruppe 1 gemessen wurden. Danach kam es zu einer stetigen, langsamen Änderung der Gaszusammensetzung, die bis zum Ende des Versuchs immer geringer wurde, aber von jener, die zu Beginn des Versuchs geherrscht hatte, stark abwich. Dies traf besonders auf CO₂ und CO zu. Der Grund dafür, wie sich nach dem Versuch herausstellte, lag daran, dass sich der Reaktor immer weiter mit Koks gefüllt hat, bis kein Brennstoffeintrag mehr stattfinden konnte. Dies bewirkte, dass der eingebrachte Brennstoff nicht mehr auf den Sand auftraf, sondern im darauf schwimmenden Koks bei Temperaturen um ca. 650°C pyrolisiert wurde (siehe Abbildung 5-20).



Abbildung 5-19: Gaszusammensetzung - Graspelletsversuch V4

In Abbildung 5-20 ist der Temperaturverlauf des Graspelletsversuchs V4 dargestellt. Hier sind die oben beschriebenen Phasen sehr gut zu erkennen. Man sieht, dass die Temperatur in der Wirbelschicht zu Beginn bis auf ca. 750°C abgesunken war. Es dauerte etwa 2 Stunden bis diese wieder auf Temperatur kam. Es wird vermutet, dass sich in dieser Zeit eine Isolierschicht aus Asche und Restkoks gebildet hatte. Dadurch war der Wärmeaustrag hin zum Brennstoff geringer als zu Beginn des Versuchs. Der Brennstoff traf nicht mehr direkt auf den Sand auf, sondern tauchte nur mehr geringfügig in den Sand ein. Die Koks- und Ascheschicht wurde immer dicker. Das hatte zur Folge, dass irgendwann der Brennstoff nicht mehr auf den Sand auftraf, sondern in der darüber liegenden Koksschicht vergast wurde. Es entstand eine große Konzentration an Teeren. Die Aussage aller weiteren Ergebnisse war nicht mehr repräsentativ.

Weiters nahm die Temperatur im Freeboard (T3) wie auch der Koksumsatz stetig ab. Der Reaktor lief voll. Der Anstieg der Temperatur nach ca. 7 Stunden erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass die Koksschicht bis weit über die Position des Temperaturfühlers stand. Aufgrund von Wärmeleitung kam es zu einer Temperaturschichtung im Koksbett und somit zu einem Temperaturanstieg.



Abbildung 5-20: Temperaturverlauf - Graspelletsversuch V4

Der Differenzdruckverlauf ist in Abbildung 5-21 dargestellt. Man kann einen kleinen Anstieg innerhalb der ersten Stunde erkennen, aber danach verläuft der Differenzdruck im Mittel gesehen, ausgenommen von kleinen Spitzen, annähernd konstant. Gegen Ende des Versuchs wurden diese Spitzen nach oben hin immer größer, was bedeutet, dass die Wirbelschicht immer schwieriger fluidisiert werden konnte, bis zur Stunde 11 schließlich einen deutlichen Abfall des Differenzdruckes erkennbar ist. Dies deutete auf eine Strähnenbildung in der Wirbelschicht hin. Der Versuch wurde nach einer weiteren Versuchsstunde beendet.



Auch der Verlauf des H₂S-Anteils im Produktgas wurde, wie in Abbildung 5-22 dargestellt, bei diesem Versuch überprüft. Die Messung mittels Monocolor stand nicht während der gesamten Versuchszeit zur Verfügung. Zwischen Versuchsstunde 6 und 8 wurden nur zwei punktuelle Messungen mittels Dräger-Röhrchen durchgeführt. Auch nach Versuchsstunde 9 wurde nur eine solche Messung durchgeführt. Man kann in der graphischen Darstellung erkennen, dass zu Beginn der Messung die H₂S-Konzentration im Gas (bei diesem Versuch wurde der Monocolor schon auf den größeren Messbereich von 320 ppm kalibriert) über 320 ppm liegt und dass sich nach ca. 2 Stunden Versuchszeit ein Koksbett aufbaute, welches diesen adsorbierte. Zu diesem Zeitpunkt nahm aber auch die Temperatur im Freeboard ab. Dadurch verringert sich der Schwefelanteil in den folgenden Versuchsstunden auf unter 50 ppm. Danach kommt es wieder zu einem Anstieg des Schwefelanteils, wobei sich der Wert bei ca. 120 ppm einpendelt. Dieser interpolierte Verlauf ist in Abbildung 5-22 mittels schwarzer Strichpunktlinie dargestellt, da keine durchgehende Messung erfolgen konnte. Wie aussagekräftig dieser Wert ist, ist aufgrund des Adsorpitonsverhaltens des Koks im Reaktor jedoch fraglich, da sich kein stationäres Koksbett aufbauen konnte. Auch nahm die Temperatur im Freeboard nach der Versuchsstunde wieder etwas zu. Nach Versuchsende zeigte sich, dass der Reaktor mit Koks befüllt war. Dadurch wurden auch die Versuchsbedingungen schlechter, wodurch möglicherweise nicht mehr der gesamte Schwefel aus dem Brennstoff in die Gasphase gelangt war.



Abbildung 5-22: H₂S-Verlauf - Graspelletsversuch V4

In Abbildung 5-23 ist das bereits beschriebene und aufgetretene Phänomen des Volllaufens des Reaktors ersichtlich. Nach Abbau und Öffnen des Reaktors an der Oberseite konnte man erkennen, dass der Reaktor bis zum Rand mit Koks vollgelaufen war. Sogar die Brennstoffzufuhr (siehe Abbildung 5-24) war bis zu den pneumatisch gesteuerten Kugelhähnen mit Brennstoff gefüllt. Über dem Sand befand sich eine Schicht aus Asche, welche in der Abbildung als weißer Anteil im Koks zu erkennen ist. Die Erkenntnis aus diesem Versuchspaar war jene, dass man den Koksumsatz im Reaktor verbessern musste. Da die Temperatur im Freeboard immer auf ein Niveau sank, welches den Koksumsatz drastisch verschlechterte, wurde entschieden eine weitere Heizung einzubauen, welche nur das Freeboard beheizen sollte. Da auch die Dampfmenge Einfluss auf den Koksumsatz hat, wurde als weitere Maßnahme für die folgenden Versuche eine reduzierte Leistung (von 1,85 kW auf 1,65 kW) und gleichzeitig eine höhere Dampfzahl (von 500 g/h auf 560 g/h, entspricht einer Erhöhung der Dampfzahl σ von 5 auf 6) realisiert.



Abbildung 5-23: Geöffneter Reaktor nach Graspelletsversuch V4



Abbildung 5-24: Verstopftes Fallrohr bei der Brennstoffzufuhr V4

In Tabelle 5-12 sind die Teerkonzentrationen bei diesem Versuch angegeben. Hier wurden zwei SPA-Messungen durchgeführt, die erste nach etwa 7 Versuchsstunden und die zweite nach etwa 10 Versuchsstunden. Dabei zeigten sich enorme Unterschiede in den Konzentrationen. Waren die Konzentrationen der ersten Versuchsprobe noch ähnlich wie jene beim Graspelletsversuch V1 mit manueller Brennstoffzufuhr, so hatten sich diese in den folgenden Versuchsstunden doch deutlich erhöht. Der Brennstoff wurde gegen Ende des Versuchs nur mehr pyrolysiert, da der Reaktor mit Koks befüllt war und sich die Bedingungen für die Vergasung deutlich verschlechtert hatten (niedrigere Vergasungstemperatur). Das war auch der Grund für die hohen Teerkonzentrationen. Als Hauptkomponente war wieder Phenol zu verzeichnen und danach folgt eine Reihe von unbekannten Teeren, mit einer Konzentration in Summe von ca. 1 g/Nm³.

Bei den Olefinen gibt es auch bei diesem Versuch keine Unterschiede zu den zuvor angeführten Versuchen.

Summe der Teere ohne BTX	7,34	10,97	g/Nm³
Versuchszeit	7	10	h
Leitsubstanzen			
Phenol	0,87	1,07	g/Nm³
Σ Unknown	1	1,1	g/Nm³
Olefine			
Propen	1,75		Vol%
Buten	1,3		Vol%

Tabelle 5-12: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V4 inkl. Messergebnis aus Olefinmessung

Die Versuchsreihe mit dem Brennstoff Graspellets wurde mit dem Versuchspaar 3 abgeschlossen. Bei diesen Versuchen wurden zwei wichtige Änderungen im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchsgruppen vorgenommen. Die erste wichtige Maßnahme war der Einbau einer zusätzlichen Heizung in das Freeboard, um den Koksumsatz zu erhöhen. Die zweite ergab sich dadurch, dass Graspellets aus einer neuen Charge geliefert wurden. Diese neue Charge wurde benötigt, da die Graspellets der Charge 1 bei den vorher durchgeführten Versuchen aufgebraucht wurden. Diese unterscheiden sich rein optisch (siehe Abbildung 5-13), als auch in der Dichte von der vorherigen Lieferung. Deshalb wurde auch eine neue Elementaranalyse für die zweite Charge angefertigt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede, die in Tabelle 5-8 dargestellt sind. Diese Schwankungen können durch die unterschiedlichen Gräserarten zustande kommen. Es macht einen Unterschied, ob man Gräser verarbeitet, die neben der Autobahn wuchsen, oder auf Weideflächen, die noch dazu gedüngt werden. Weiters gibt es keine Norm in diesem Bereich der Pelletsverarbeitung von Gras. Somit sind prozessbedingte Schwankungen der einzelnen "Versuchschargen" die Folge, welche ein Testen dieses Brennstoffs erschweren.

Abbildung 5-25 zeigt den Verlauf der Gaszusammensetzung des Graspelletsversuchs V6, welche während der Versuchszeit von ca. 11 Stunden aufgetragen ist. Nach einem Einschwingvorgang von etwa 1,5 Stunden kann man einen annähernd konstanten Verlauf in der Gaszusammensetzung erkennen. Gemessen wurden im Mittel 45% H₂, 21% CO₂, 17% CO 10% N₂ und 7% CH₄.



Abbildung 5-25: Gaszusammensetzung - Graspelletsversuch V6

In Abbildung 5-26 ist der Temperaturverlauf des Graspelletsversuchs V6 dargestellt. Gut zu erkennen ist das deutlich höhere Niveau der Reaktortemperatur T3 (Freeboardtemperatur), welche durch die neue Heizung hoch gehalten werden konnte. Da dieser Temperaturfühler sehr von dieser Heizung beeinflusst wurde, kam es zu Schwankungen in der Aufzeichnung. Die fallende Tendenz dieser Temperatur ist dadurch zu erklären, dass sich, wie sich nach dem Abbau des Reaktors nach Versuchsende gezeigt hat, der Reaktor mit Asche und Koks gefüllt hatte und dadurch die Heizung in dieses Gemisch eingetaucht war. Dies verursachte aufgrund des schlechten Wärmeübergangs von Heizwendel auf Asche/Koks eine lokale Überhitzung an der Heizwendel und die Heizung schaltete ab. Dieses Problem trat zur Versuchsstunde 6 zum ersten Mal auf und verschlechterte sich bis zum Versuchsende hin wesentlich. Da die Heizung nach ca. 11 Stunden Versuchszeit ausfiel, führte dieses Problem auch zum Versuchsende. Des Weiteren sind die Wirbelschichttemperaturen gut zu erkennen, mit ihrem typischen Verhalten. Zu Beginn traf der Brennstoff noch direkt auf den Wirbelschichtsand auf. Dies ist im Temperaturverlauf gut zu erkennen. In dieser Phase erreichte die Betttemperatur ein Minimum von 740°C, was schlechte Vergasungsbedingungen bedeutete und den Koksumsatz verschlechterte. Dadurch bildete sich eine isolierend wirkende Koks- und Ascheschicht, welche auf der Wirbelschicht aufschwamm. Anschließend stiegen die Temperaturen wieder etwas an. Dieser Abfall und der darauf folgende Anstieg korrelieren aber auch mit dem Regelverhalten der Anlage. Bei diesem Versuch blieben die Temperaturen in weiterer Folge konstant, bei etwa 780°C.



Abbildung 5-26: Temperaturverlauf - Gaspelletsversuch V6

Der Anteil an H₂S wurde während des Versuchs ebenfalls aufgezeichnet und lag während der gesamten Versuchszeit über dem Messbereich von 320 ppm. Das liegt daran, dass der Brennstoff aufgrund der höheren Temperaturen im Freeboard besser vergast werden konnte und sich somit weniger Koks, an dem das H₂S adsorbieren konnte, vorhanden war. Dieser Verlauf ist nicht dargestellt. Wichtiger dagegen ist der Verlauf des Differenzdrucks, welcher in Abbildung 5-27 dargestellt ist. Dieser zeigt hier einige Auffälligkeiten. Die wohl wichtigste ist jene nach rund einer Stunde Versuchszeit. Hier ist ein deutlicher und sprunghafter Anstieg zu erkennen, welcher folgend genauer diskutiert wird.



Abbildung 5-27: Differenzdruckverlauf - Graspelletsversuch V6

In Abbildung 5-28 ist der Verlauf des Differenzdrucks während der ersten Versuchsstunde im Detail aufgetragen. Hier sieht man, dass bis knapp vor dieser ersten Stunde der Differenzdruck annähernd konstant ist. Die einzelnen Schwankungen ergeben sich durch das Auftreffen des eingebrachten Brennstoffs auf den Wirbelschichtsand. Zur Versuchstunde 1 gab es eine Veränderung in der Wirbelschicht, welche am Differenzdruck erkennbar ist. Er ist angestiegen und dessen Schwankungen sind größer geworden. Dies ist auch der Zeitpunkt an dem die Temperatur (siehe Abbildung 5-29) ein Minimum von etwa 740°C erreicht hat. Es wird vermutet, dass sich bereits zu diesem Zeitpunkt eine Schicht aus Koks und Asche über dem Wirbelschichtsand gebildet hat, verschmolzen ist und der eingebrachte Brennstoff nicht mehr in den Sand eintauchen konnte (vgl. Abbildung 5-30, Abbildung 5-31). Im Freeboard dagegen herrschten aufgrund der neu installierten Heizung relativ hohen Temperaturen (nicht dargestellt). Es bildete sich eine immer dickere Schicht aus Asche und Koks über dem Sand und der eingebrachte Brennstoff wurde nur mehr im Freeboard, ohne Durchmischung im Sand, vergast. Diese Art der Vergasung ist mit einem Festbettvergaser zu vergleichen und stellt somit eine logische Folge der Veränderung der Wirbelschicht aufgrund des Ascheschmelzens dar.



Abbildung 5-28: Detaillierte Darstellung des Differenzdruckverlaufs bei V6



Abbildung 5-29: Detaillierte Darstellung des Temperaturverlaufs bei V6

Abbildung 5-30 zeigt die zuvor beschriebenen Schichten nach Versuchsende im Inneren des Reaktors. Das Freeboard war befüllt mit Verklumpungen, die bereits entfernt wurden. Hier zu sehen sind weitere Verklumpungen, die sich direkt über dem Wirbelschichtsand befinden. In der Mitte ist ein Loch zu sehen, durch welches das Vergasungsmedium in das Freeboard strömte. Dieses Bild lässt auf die bereits oben beschriebenen Vorgänge schließen. Diese Verklumpungen, so wie sie nach dem Entfernen aus dem Reaktor aussehen, sind in Abbildung 5-31 dargestellt. Sie bestehen zum Großteil aus verschmolzener Asche und haben eine sehr geringe Dichte. Dies deutet auf ein schmelzinduziertes Ascheschmelzverhalten hin, bei dem die Asche unabhängig vom Bettmaterial schmilzt.



Abbildung5-30:GeöffneterReaktornachAbbildung5-31:Verklumpungen nach demGraspelletsversuch V6Entfernen aus dem Reaktor

In Tabelle 5-13 sind die Ergebnisse der Teeranalysen dargestellt. Bei diesem Versuch wurden drei Proben genommen. Die erste Probe wurde nach rund 1,2 Versuchsstunden gezogen. Diese ist wohl die aussagekräftigste für diese Graspellets, da die Versuchsbedingungen noch in Ordnung waren und die Konzentration an Teeren auch mit 5,79 g/Nm³ ein guter Wert im Vergleich mit den Holzpellets ist. Zu erkennen ist auch, dass die Leitsubstanzen nicht mehr Phenol, sondern Naphthalin ist. Der Grund hierfür könnte in der unterschiedlichen Zusammensetzung des Brennstoffs liegen. Die zweite und dritte Probe wurden nach etwa drei bzw. sechs Versuchsstunden genommen. Dabei stechen die Werte der zweiten Probe besonders heraus, da fast das Doppelte an Teer vorhanden war, als bei der ersten Messung. Der Grund dafür liegt an den schlechten Vergasungsbedingungen, welche zu diesem Zeitpunkt herrschten. Die dritte Probe wurde mit der Vorrichtung für eine automatische Probennahme gezogen. Dabei wurde über eine halbe Stunde kontinuierlich eine geringe Menge Gas über den Adsorber geleitet. Man erhält somit einen Mittelwert des Messergebnisses, welcher sich mit 5,12 g/Nm³ als relativ gering herausstellt. Der Grund für diesen niedrigen Wert ist schwer erklärbar, da sich die Vergasungsbedingungen gegen Ende

des Versuchs nicht wieder verbessert hatten. Möglicherweise wurde der Brennstoff bei den hohen Temperaturen rund um die Freebaordheizung vergast.

Bei der Messung der Olefine gibt es wie auch schon bei den Messungen zuvor keinerlei Unterschiede zu den anderen Graspelletsversuchen.

Tabelle 5-13: Ergebnisse der Teeranalyse bei Graspelletsversuch V6 inkl. Messergebnis aus Olefinmessung

Summe der Teere ohne BTX	5,79	10,93	5,12	g/Nm³
Versuchszeit	1,2	3	6	h
Leitsubstanzen				
Naphthalene	1,46	2,41	1,44	g/Nm³
Phenol	0,57	1,09	0,39	g/Nm³
Olefine				
Propen	1,75			Vol%
Buten	1,3			Vol%

5.2.4. Versuchsgruppe 3: Laubpellets

Laupellets bestehen zum Großteil aus gepresstem Laub und feinem Geäst aus dem Wald, aber auch aus Laub, welches im Herbst in den Städten anfällt. Die Zusammensetzung solcher Pellets wurde mittels Elementaranalyse ermittelt. Ihre Hauptbestandteile sind in Tabelle 5-14 dargestellt. Gut zu erkennen ist der im Vergleich zu Holzpellets höhere Schwefel- und Aschegehalt. Die anderen Komponenten sind ähnlich verteilt. Die ascheschmelzbeeinflussenden Komponenten sind in Tabelle 5-15 dargestellt. Hier auffällig ist der besonders hohe Anteil an Calcium, welcher einen positiven Einfluss auf den Index I2 hat. Die Summe von Natrium und Kalium entspricht in etwa der Summe von Magnesium und Chlor, was einen Ascheschmelzindex I₁ von etwa 1 zur Folge hat (vgl. Formel (3-5)). Somit können sich möglicherweise Agglomerationen bilden. Ob dies für Laubpellets zutrifft, wird am Ende dieses Kapitels noch einmal diskutiert.

Tabelle5-14:BrennstoffzusammensetzungvonLaubpellets [siehe Anhang]

Brennstoffzusammensetzung			
Kohlenstoff C	47,92	%OS	
Wasserstoff H	5,32	%OS	
Sauerstoff O	38,24	%OS	
Stickstoff N	1,1	%OS	
Schwefel S	0,106	%OS	
Wasser H ₂ O	3,2	%OS	
Asche	8,91	%OS	
Heizwert H_u	17900	kJ/kgOS	

Anm.: OS...Originalsubstanz TS...Trockensubstanz

Tabelle	5-15:	Ascheschmelzbeeinflussende		
Komponenten von Laubpellets [siehe Anhang]				

Ascheschmelzbeeinflussende					
<u>Komponenten</u>					
Natrium	Na	120	mg/kgTS		
Kalium	К	2500	mg/kgTS		
Magnesium	Mg	2600	mg/kgTS		
Chlor	Cl	310	mg/kgTS		
Schwefel	S	1100	mg/kgTS		
Calcium	Ca	28200	mg/kgTS		
Phosphor	Р	1200	mg/kgTS		
Silizium	Si	190	mg/kgTS		
Erweichung	S-	1260	°C		
temperatur					
I ₁ (bis 1)		1,044	[-]		
I ₂ (bis 1)		0,088	[-]		

Diese Gruppe der alternativen Brennstoffe wurde mittels Doppelbestimmung untersucht, wie in Tabelle 5-3 erkennbar ist. Der erste Versuch wurde mit einer manuell zu betätigenden Brennstoffzufuhr vollzogen. Um das Langzeitverhalten zu untersuchen wurde anschließend ein Versuch mit automatischer Brennstoffzufuhr durchgeführt. Bei diesen Versuchen war noch keine Freeboardheizung eingebaut. Da das Ergebnis des ersten Versuchs in etwa dem Einschwingvorgang des Versuchs 2, bei dem eine längere Versuchszeit realisiert worden ist, entspricht, wird hier in weiterer Folge nur Versuch 2 diskutiert.

Der Versuch 2 wurde an zwei Tagen mit einer Versuchszeit von jeweils etwa fünf Stunden durchgeführt. Dabei wurde versucht, nach dem Versuchsende des ersten Tags, die Wirbelschicht auf Temperatur zu belassen und einen Stickstoffstrom durch den Reaktor zu leiten, um diesen zu inertisieren. In diesem Zustand sollte am folgenden Tag der Versuch fortgeführt werden. Da man am folgenden Tag den Dampferzeuger einschwingen lassen musste, das heißt Dampf in den Reaktor leiten, wurde ein Teil des am Vortag produzierten Koks vor Beginn des eigentlichen Versuches am zweiten Tag wieder vergast. Anschließend konnte der Versuch erneut gestartet werden. Es dauerte somit ca. zwei Stunden, bis die gleichen Bedingungen wie am Vortag im Reaktor herrschten. In Abbildung 5-32 ist die an beiden Tagen aufgezeichnete Gaszusammensetzung dargestellt. Gut zu erkennen ist die Unterbrechung kurz nach Versuchsstunde 5 und der neuerliche Einschwingvorgang nach Wiederbeginn am zweiten Versuchstag. Auch zu sehen ist, dass die Gaszusammensetzung noch nicht konstant ist und sich während des Versuchs immer weiter ändert. Es gibt aber an beiden Tagen einen Bereich zu Beginn des Versuchs, in dem sich ein Gas mit annähernd konstanter Zusammensetzung einstellt. Nach dieser Zeit (am ersten Versuchstag nach ca. 2 Stunden) verändert sich diese Zusammensetzung wieder und pendelt sich aber nicht mehr ein. Es liegt die Vermutung nahe, dass es wie schon beim Graspelletsversuch V4 auch hier zu einem schlechten Koksumsatz kam. Somit war auch im Reaktor mehr Koks als erwartet vorhanden. Da dieser Versuch über 2 Tage geführt und dazwischen unterbrochen wurde, wurde ein Teil des Koks bei Wiederbeginn vergast. Somit trat kein befüllter Reaktor auf. Für die Untersuchungen des Agglomerationsverhaltens ist diese Unterbrechung aber nicht ausschlaggebend.



Abbildung 5-32: Gaszusammensetzung - Laubpelletsversuch V2

Abbildung 5-33 stellt den Temperaturverlauf des Laubpelletsversuchs im Reaktor dar. Hier sind die ersten beiden Phasen der Vergasung wiederum gut zu erkennen. Auch erkennbar ist, dass die Temperatur T3 an beiden Tagen das gleiche Verhalten zeigte, aber schon auf ca. 600°C abgesunken war. Dies verlangsamte den Koksumsatz wesentlich und es ist anzunehmen, dass das gleiche Verhalten wie bei den Graspelletsversuchen V3 und V4 aufgetreten war. Auch zu erkennen ist der extreme Anstieg der Temperatur T2 bei gleichzeitigem Abfall der Temperatur T1 nach etwa 9 Versuchsstunden in der Wirbelschicht. Das weist auf einen Zusammenbruch der Wirbelschicht hin. Auch zu beachten ist der Differenzdruckverlauf zu diesem Zeitpunkt, der auch sprunghaft angestiegen war.


Abbildung 5-33: Temperaturverlauf - Laubpelletsversuch V2

In Abbildung 5-34 ist der Differenzdruckverlauf des Laubpelletsversuchs V2 während der Versuchszeit dargestellt. Hier sind keine großen Auffälligkeiten zu erkennen, bis kurz nach Stunde 9, wo es zu einem sprunghaften Anstieg kam. Vergleicht man dies mit dem Verlauf der Temperaturen in der Wirbelschicht, erkennt man ein Zusammenbrechen der Fluidisierung. Der Grund dafür konnte aber auch nach Abbau des Reaktors nicht ganz geklärt werden. Es wird vermutet, dass die Dampfzufuhrleitung teilweise verstopft war, und somit keine ausreichende Fluidisierung stattfand.



Abbildung 5-34: Differenzdruckverlauf - Laubpelletsversuch V2

Abbildung 5-35 stellt den Verlauf des Schwefelwasserstoffgehalts im Gas während der Versuchszeit dar. Dabei ist zu erkennen, dass es relativ lange braucht, bis ein "messbarer" Schwefelgehalt von unter 160 ppm (entspricht dem Messbereich) erreicht wurde. Daraus kann man schließen, dass sich zu Beginn, wie auch schon oben beschrieben, ein Koks-/Aschebett aufgebaut hat, welches den Schwefel adsorbiert. Aber auch die Temperatur

im Freeboard nahm immer weiter ab. Ab Versuchsstunde 3 ist ein derartiger Abfall im H₂S-Verlauf zu erkennen, wobei sich der Schwefelgehalt bei etwa 40 ppm einpendelte. Leider standen ab der Versuchsstunde 4 des ersten Versuchstages der Monocolor nicht mehr zur Verfügung. Kurz vor Versuchsende des ersten Tages (ca. Versuchsstunde 5) wurde noch einmal gemessen und wieder ein Wert von etwa 40 ppm erreicht. Das lässt darauf schließen, dass sich dieser Wert eingependelt hat. Am zweiten Versuchstag erfolgte eine durchgehende Messung. Zu erkennen ist, dass am Beginn wieder ein Wert erreicht wurde, welcher außerhalb des Messbereichs lag. Dies lässt darauf schließen, dass beim Wiederbeginnen ein Teil des Koksbetts vergast wurde und die Vergasungstemperaturen wieder entsprechend hoch waren. Ab Versuchsstunde 7 ist wieder ein starker Abfall zu erkennen, wie es auch schon am ersten Tag der Fall war. Der Wert pendelt sich wieder bei etwa 40 ppm ein. Die Schwankungen um die Versuchsstunde 8 sind auf kurze Messschwierigkeiten zurückzuführen. Ein konstant eingeschwungener Schwefelwasserstoffwert könnte Hinweis auf ein stationär eingestelltes Koksbett im Vergaser sein. Da sich dieses aber noch nicht eingestellt hatte und die Temperatur im Freeboard weiter sank, handelte es sich auch bei diesem Versuch um ein aufbauendes Koksbett.



Abbildung 5-35: H_2 S-Verlauf - Laubpelletsversuch V2

Nach dem Versuch wurde der Reaktor wieder abgebaut und auf mögliche Auffälligkeiten untersucht. Wie anzunehmen war, hat sich auch bei diesem Versuch eine große Menge an Koks im Reaktor befunden. In Abbildung 5-37 ist ein Teil dieses Koks und der Asche nach dem Versuch zu erkennen. Im Hinblick auf Agglomerationen im Wirbelschichtsand gab es bei diesem Versuch schon erste kleine Verschmelzungen, die zwar die Wirbelschicht noch nicht maßgeblich beeinflussten, aber auf längere Sicht ein Problem bei diesem Brennstoff darstellen könnten. Diese Agglomerationen deuteten auf eine schmelzinduzierte Agglomerationsbildung hin, da das Bettmaterial in diese Verschmelzungen mit eingebunden wurde. Diese sind in Abbildung 5-36 dargestellt.



Abbildung 5-36: Agglomerationsbildung -Laubpelletsversuch V2

In Tabelle 5-16 ist die Summe der Teere ohne BTX dargestellt. Die erste Probe wurde nach ca. 4,5 Versuchsstunden und die zweite nach ca. acht Versuchsstunden gezogen. Es zeigte sich, dass in Summe die Teerkonzentration fast gleich und diese auch mit normalen Holzpellets vergleichbar waren. Es kann davon ausgegangen werden, dass zu den beiden Messpunkten sehr ähnliche Bedingungen geherrscht haben und somit dieser Brennstoff als mögliche Alternative zu Holzpellets gesehen werden kann.

In Bezug auf Olefine war bei diesen Laubpellets im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen ein kleiner Anstieg auf rund 2,5% Propen und 1,86% Buten zu erkennen (siehe Tabelle 5-16).

Summe der Teere ohne BTX	6,20	6,00	g/Nm³
Versuchszeit	4,5	8	h
Leitsubstanzen			
Phenol	0,64	0,55	g/Nm³
p-Cerol	0,39	0,20	g/Nm³
Olefine			
Propen	2,50		Vol%
Buten	1,86		Vol%

5.2.5. Versuchsgruppe 4: Gärreste aus einer Biogasanlage

Gärrestpellets werden aus Überresten einer Biogasanlage (BGA) gepresst und zu Pellets verarbeitet. In Tabelle 5-17 dargestellt ist die Brennstoffzusammensetzung der Pellets. Hier sind der hohe Ascheanteil, der etwas geringere Heizwert im Vergleich zu den Holzpellets, aber auch der vergleichsweise hohe Anteil an Schwefel zu erwähnen. Besonders groß ist der Anteil an Schwermetallen und anderen Komponenten, die ein Ascheschmelzen begünstigen. Diese sind auch in Tabelle 5-18 dargestellt. Laut Index I₁ ist bei Versuchen mit diesem Brennstoff ein Ascheschmelzen zu erwarten.

Tabelle	5-17:	Brennstoffzusammensetzung	von
Gärrestp	oellets e	einer BGA [siehe Anhang]	

Brennstoffzusammensetzung					
Kohlenstoff C	39,49	%OS			
Wasserstoff H	4,76	%OS			
Sauerstoff O	33,84	%OS			
Stickstoff N	1,51	%OS			
Schwefel S	0,21	%OS			
Wasser H ₂ O	8,8	%OS			
Asche	15,87	%OS			
Heizwert H _u	14500	kJ/kgOS			
Anm.:					

OS...Originalsubstanz

TS...Trockensubstanz

Tabelle	5-18:	Ascheschmelzbeeinflussende
Komponent	ten von G	Gärrestpellets einer BGA [siehe
Anhang]		

Ascheschmelzbeeinflussende					
	<u>Kompo</u>	nenten			
Natrium	Na	100	mg/kgTS		
Kalium	К	19300	mg/kgTS		
Magnesium	Mg	3900	mg/kgTS		
Chlor	Cl	4390	mg/kgTS		
Schwefel	S	2300	mg/kgTS		
Calcium	Са	14900	mg/kgTS		
Phosphor	Р	7900	mg/kgTS		
Silizium	Si	82	mg/kgTS		
Erweichung	S-	1080	°C		
temperatur					
I1 (bis 1)		2,16	[-]		
I ₂ (bis 1)		0,73	[-]		

Die Versuche wurden mittels Doppelbestimmung untersucht, jeweils mit manueller und automatischer Brennstoffzufuhr. Beide Versuche lieferten sehr ähnliche Ergebnisse. In weiterer Folge wird daher nur Versuch 2 diskutiert. Es wurde maximal eine Versuchszeit von rund 1,5 bis zwei Stunden erreicht, da es nach dieser Zeit zu einer Strähnenbildung in der Wirbelschicht und somit zu einer schlechten Durchmischung gekommen ist (vgl. Abbildung 5-42). Trotzdem wurde versucht, weiter zu vergasen um weitere Ergebnisse bezüglich des Ascheschmelzverhaltens des Brennstoffs zu bekommen. Nach rund 3 Stunden Versuchszeit wurde der Versuch 2 beendet um den Grund für die kurze Versuchszeit zu finden. Dieser

wurde beim Abbau des Reaktors erkannt, wo sich ein eindeutiges Schmelzen der Asche gezeigt hat.

Abbildung 5-38 zeigt die einzelnen Stufen, die Gärrestpellets bei der Vergasung einnehmen. Das oberste wurde nicht in den Vergaser eingebracht. Bei dem darunterliegenden Pellet ist der flüchtige Anteil des Gases bereits ausgegast, zurück bleibt der Koks, welcher länger braucht, bis dieser vergast. Die letzten beiden Pellets stellen ein fast bzw. ganz vergastes Pellet dar. Zurück blieb die Asche. In diesem Fall kam es zu einem Ascheschmelzen, wodurch der Wirbelschichtsand mit der Asche verschmolzen ist. Dadurch blieb auch die Form der Pellets erhalten, was einen reibungslosen Betrieb der Wirbelschicht unmöglich machte.



Abbildung 5-38: Verschiedene Stufen der Gärrestpellets bei der Vergasung

Die Ursache des Zusammenbruchs der Wirbelschicht ist in Abbildung 5-39 dargestellt. Man erkennt ausgegaste Pellets, die mit dem Wirbelschichtsand verklebt sind. Dies lässt darauf schließen, dass es während des Versuchs zu Ascheschmelzvorgängen in der Wirbelschicht gekommen ist. Hierbei ist anzunehmen dass die Asche unabhängig vom Bettmaterial geschmolzen ist und sich dieses in weiterer Folge mit der Asche verklebt hat. Somit stimmt der zuvor berechnete Indikator, welcher auf ein Ascheschmelzen hinweist, mit den Ergebnissen dieses Versuches überein.



Abbildung 5-39: Ascheschmelzverhalten bei Gärrestpellets

In Abbildung 5-40 ist die Gaszusammensetzung während der Versuchszeit aufgetragen. Es ergabt sich bei diesem Versuch eine mittlere Zusammensetzung von rund 49% H₂, 22% CO₂, 14% CO, 8% N₂ und 7% CH₄ zu Beginn der Messung. Zu diesem Zeitpunkt war die Wirbelschicht noch funktionsfähig. Was auffällt ist, dass sich ab ca. einer Versuchszeit von 1,5 Stunden, nachdem die Wirbelschicht offensichtlich nicht mehr fluidisiert war (siehe unten), die Gaszusammensetzung nur langsam und geringfügig änderte. Somit kann gesagt werden, dass die Gaszusammensetzung erst nach längerer Versuchszeit Rückschlüsse auf das Verhalten der Wirbelschicht zulässt.



Abbildung 5-40: Gaszusammensetzung - Gärrestpelletsversuch V2

Abbildung 5-41 zeigt den Temperaturverlauf während der Versuchszeit. Es ist eine eindeutige Änderung im Verhalten der Wirbelschicht zu erkennen. Diese Änderung beginnt kurz nach Versuchsstunde 1 und ab Versuchsstunde 1,5 ist die Wirbelschicht nicht mehr

vollständig fluidisiert. Dies ist daran zu erkennen, dass bei ausreichender Fluidisierung die Temperatur T1 höher ist als T2, wie es auch zu Beginn des Versuchs der Fall war. Aufgrund der schlechten Durchmischung des Bettmaterials kam es im unteren Teil der Wirbelschicht zu einem Abkühlen. Grund dafür war der Dampf, der in diesem Bereich in den Reaktor geleitet wurde. Im oberen Teil nahm der Einfluss der elektrisch eingebrachten Wärme hingegen zu und die Temperatur T2 stieg an. Dieser Effekt der schlechten Durchmischung ist auch gut beim Differenzdruckverlauf in Abbildung 5-42 zu erkennen. Zwischen Stunde 1 und 1,5 fällt dieser sehr stark ab und schwingt sich auf einem niedrigeren Niveau ein. Dieses Abnehmen des Differenzdrucks ist ein eindeutiger Hinweis auf Strähnen- und Kanalbildung in der Wirbelschicht. Somit war keine vollständige Durchmischung des Brennstoffs mit dem Wirbelschichtsand mehr möglich. Dies kann auch aus den Temperaturverläufen abgelesen werden, da diese danach immer weiter auseinanderdriften. Nach rund drei Stunden wurde der Versuch beendet.



Abbildung 5-41: Temperaturverlauf - Gärrestpelletsversuch V2



Der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases bei diesem Versuch lag über die gesamte Dauer über 320 ppm und konnte somit nicht genauer bestimmt werden.

Die Ergebnisse der Teeranalysen sind in Tabelle 5-19 dargestellt. Die erste Probe wurde nach rund 45 Minuten Versuchszeit gezogen, die zweite nach 1,5 Versuchsstunden, nachdem die Wirbelschicht begonnen hatte zusammenzubrechen. Man kann erkennen, dass die Teerkonzentration, verglichen mit den bisherigen Versuchen, vergleichsweise hoch war. Vor allem bei der zweiten Probe ist zu erkennen, dass die Vergasung nicht mehr richtig stattfinden konnte, und somit die Teerkonzentration im Gas gestiegen ist.

Auch bei den Olefinen gab es einen Anstieg im Vergleich zu den bisherigen Versuchen (siehe Tabelle 5-19).

Summe der Teere ohne BTX	10,51	15,36	g/Nm³
Versuchszeit	45	90	min
Leitsubstanzen			
Phenol	2,65	4,47	g/Nm³
Naphthalene	0,68	0,54	g/Nm³
Acenaphthylene	0,44	0,33	g/Nm³
Olefine			
Propen	3,2		Vol%
Buten	2,4		Vol%

Tabelle 5-19: Ergebnisse der Teeranalyse bei Gärrestpellets V2 inkl. Messergebnis aus Olefinmessung

5.2.6. Versuchsgruppe 5: Klärschlammpellets

Dieser alternative Brennstoff besteht aus gepresstem und aus Hygienegründen thermisch vorbehandelten Klärschlamm. Da dieser in großen Mengen anfällt und die Entsorgung eine Schwierigkeit darstellt, ist dieser wirtschaftlich sehr interessant. Dieser Versuch mit den Klärschlammpellets wurde aus zeitlichen Gründen nicht doppelt durchgeführt. Das Ergebnis dieses Versuchs ist aber recht eindeutig. An dieser Stelle sei auf die enorme Geruchsbelastung hingewiesen, die schon vor dem Versuch bei der Kalibrierungen auftrat.

In Tabelle 5-20 ist die Brennstoffzusammensetzung der Klärschlammpellets laut einer Elementaranalyse dargestellt. Schon hier zeigt sich, dass relativ große Abweichungen zu den Holzpellets vorhanden sind. Am gravierendsten ist der hohe Ascheanteil, welcher mit rund 48% sehr hoch ist. Auch enorme Mengen ascheschmelzbeeinflussender Komponenten befinden sich im Brennstoff (siehe Tabelle 5-21).

Tabelle 5-20: E	Brenn	stoffzusamme	nsetzung von
Klärschlammpell	ets [s	iehe Anhang]	
Brennst	offz	usammense	tzung
Kohlenstoff	С	27,82	%OS
Wasserstof	fΗ	3,93	%OS
Sauerstoff	0	16,17	%OS
Stickstoff	Ν	3,05	%OS
Schwefel	S	0,818	%OS
Wasser H	20	6	%OS
Asche		48,6	%OS
Heizwert	Hu	11500	kJ/kgOS

Anm.: OS...Originalsubstanz TS...Trockensubstanz

Tabelle	5-21	1:	Ascheschmelzbeeinflu	ssende
Komponent	ten	von	Klärschlammpellets	[siehe
Anhang]				

Ascheschmelzbeeinflussende					
Komponenten					
Natrium	Na	270	mg/kgTS		
Kalium	К	500	mg/kgTS		
Magnesium	Mg	7800	mg/kgTS		
Chlor	Cl	250	mg/kgTS		
Schwefel	S	8700	mg/kgTS		
Calcium	Са	24900	mg/kgTS		
Phosphor	Р	85000	mg/kgTS		
Silizium	Si	85	mg/kgTS		
Erweichung	S-	1120	°C		
temperatur					
I ₁ (bis 1)		0,044	[-]		
I ₂ (bis 1)		0,007	[-]		

Trotz der hohen Werte an Schwermetallen und ascheschmelzbeeinflussenden Komponenten ergibt sich laut den Indikatoren I_1 und I_2 ein Wert, der einen störungsfreien Betrieb ermöglichen sollte. Grund dafür ist vor allem der hohe Anteil an Schwefel und Phosphor des Brennstoffs im Vergleich zu Natrium und Kalium. Dies konnte mit diesem Versuch eindeutig widerlegt werden. Somit kann darauf geschlossen werden, dass diese Indikatoren für Brennstoffe mit Extremwerten von beeinflussenden Faktoren nicht mehr aussagekräftig sind.

Dieser Versuch wurde mit der automatischen und zuvor für diesen Brennstoff kalibrierten Dosierschnecke durchgeführt. Auch die Heizung im Freeboard war bereits eingebaut. In Abbildung 5-43 ist die Gaszusammensetzung des Klärschlammpelletsversuchs dargestellt. Die Zusammensetzung konnte leider nicht während der gesamten Versuchszeit veranschaulicht werden, da es nach etwa 1,2 Stunden Versuchszeit Probleme mit der Leitung zur Gasanalyse gab. Es hatte sich der der Filter verlegt, wodurch kein Gas mehr angesaugt wurde und somit keine Analyse mehr möglich war. Trotzdem kann eine Aussage über das entstandene Gas getroffen werden. Bei der Vergasung von Klärschlammpellets entstand ein Gas mit der Zusammensetzung von rund 50% H₂, 21% CO₂, 10% N₂ 9% CO und 9% CH₄. Viel wichtiger war aber das Verhalten der Wirbelschicht, welche durch die Temperaturverläufe und den Differenzdruck charakterisiert werden konnte.



Abbildung 5-43: Gaszusammensetzung - Klärschlammpelletsversuch V1

Abbildung 5-44 zeigt den Temperaturverlauf im Reaktor während der Versuchszeit von ca. 2,5 Stunden. Länger konnte der Versuch nicht durchgeführt werden, da man nach rund zwei Stunden Versuchszeit keine ausreichende Fluidisierung mehr realisieren konnte. Dies ist auch in dieser Abbildung gut zu erkennen, da ab Versuchsstunde 2 der Verlauf der Temperaturen in der Wirbelschicht aufgrund einer schlechten Durchmischung auseinander driftet. Die Temperatur im Freeboard ist um einen Mittelwert konstant. Die Schwankungen um diesen Mittelwert entstanden durch die Beeinflussung der Heizung im Freeboard auf den Temperaturfühler. Auch zu erkennen sind die einzelnen Eintaktvorgänge des Brennstoffs am

Verlauf der Temperaturen T1 und T2 im Reaktor. Der Brennstoff trifft direkt auf den Wirbelschichtsand auf, wodurch die Temperaturen absinken. Bei diesem Versuch sind die oben beschriebenen Phasen, die sich bei den anderen Versuchen gezeigt haben, nicht gut zu erkennen. Grund dafür könnte sein, dass die Versuchszeit zu kurz war und dass durch den Umbau des Reaktors mit Freeboardheizung diese Stufen nicht mehr bzw. nicht mehr so stark auftraten.



Abbildung 5-44: Temperaturverlauf - Klärschlammpelletsversuch V1

In Abbildung 5-45 ist der Differenzdruckverlauf zu diesem Versuch gezeigt. Hier ist gut zu erkennen, dass es zu Beginn einen leichten Anstieg gab, was sich durch den Aufbau des Koksbetts erklären lässt. Nach rund zwei Stunden Versuchszeit brach der Differenzdruck zusammen. Der Zeitpunkt deckte sich mit dem Beginn der Auffälligkeiten im Temperaurverlauf. Dieser Abfall des Differenzdrucks lässt auf eine Strähnenbildung in der Wirbelschicht schließen, wodurch es zu keiner ausreichenden Durchmischung mehr kam. Nach ca. 2,5 Stunden Versuchszeit wurde dieser Versuch beendet. Der H₂S-Anteil im Gas bei diesem Versuch lag stets über dem Messbereich von 320 ppm, was aufgrund der Elementaranalyse und dessen Anteil an Schwefel im Brennstoff zu erwarten war.



Abbildung 5-45: Differenzdruckverlauf - Klärschlammpelletsversuch V1

Nach der Durchführung des Versuchs wurde der Reaktor wieder abgekühlt und zerlegt, um mögliche Gründe für den Zusammenbruch der Wirbelschicht zu finden. Dabei war zu erkennen, dass der große Anteil an Asche im Brennstoff, nach dem Austreiben des flüchtigen Anteils mit dem Koks, zurückblieb. Um den Ascheanteil im Reaktor gering zu halten wurde die Brennstoffleistung schon vor dem Versuch reduziert. Trotzdem, wie in Abbildung 5-46 gut zu erkennen, blieben große und fest zusammengepresste Pellets als Koks zurück, was ein Betreiben der Wirbelschicht erschwerte. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die Form und die sehr starke Verpressung der Klärschlammpellets eine Vergasung immer eine Herausforderung darstellt.

Abbildung 5-46: Geöffneter Reaktor nach Klärschlammpelletsversuch V1

Weiters ist nach dem Öffnen des Reaktors aufgefallen, dass sich schon nach dieser kurzen Versuchszeit von rund 2,5 Stunden einige Agglomerationen gebildet haben (siehe Abbildung 5-47). Laut den zuvor berechneten Kennzahlen I₁ und I₂ sollte es keine Neigung zu solchen Ascheschmelzungen geben. Diese Verschmelzungen deuten auf eine Coating induzierte Agglomeration hin.

Da die beeinflussenden Werte dieser Kennzahlen (Kalium, Calcium, Schwefel, etc.) extrem hoch sind, im Vergleich zu normalen Holzpellets, muss die Gültigkeit dieser für Klärschlamm wiederlegt werden. Dies haben diese Versuche bewiesen. Des Weiteren ist Klärschlamm Biomasse, die nicht durch das Wachstum von Pflanzen entstanden ist und somit keinen strukturellen Aufbau besitzt. Da solche Kennwerte in erster Linie für solche Biomassen gelten, sind ihre Aussagekraft bei

Abbildung 5-47: Agglomerationen nach Klärschlammpelletsversuch V1

Klärschlammpellets sehr zu hinterfragen und wie es dieser Versuch gezeigt hat, auch nicht zutreffend.

In Abbildung 5-48 ist auch gut zu erkennen, dass sich auch an den Reaktorwänden Anbackungen gezeigt haben. Auch dieses Phänomen darf bei einer Vergasung nicht auftreten und ist somit auch ein Grund dafür, warum sich dieser Brennstoff nicht für den agnion-Heatpipe Reformer eignet.

Abbildung 5-48: Anbackungen an der Reaktorwand nach Klärschlammpelletsversuch V1

Auch zu erwähnen ist die starke Geruchsbelastung nach dem Versuch bei der Reinigung der Waschflaschen zur Gasanalyse. Grund dafür könnte der sehr hohe Schwefelgehalt im Brennstoff sein. Zu diesem Versuch konnte keine Analyse der Teerkonzentrationen durchgeführt werden, da es zu einer Verzögerung der Auswertung gekommen ist. Da dieser Brennstoff aber aus den zuvor gezeigten Gründen nicht für einen Betrieb im Heatpipe-Reformer geeignet ist, ist auch die Teerbeladung nicht ausschlaggebend für eine weitere Charakterisierung.

Die Werte aus der Olefin-Messung sind in Tabelle 5-22 angegeben. Diese lagen auch außerhalb des Messbereichs und waren relativ hoch. Es kann gesagt werden, dass der Anteil von Propen deutlich über 3,2% und der Anteil an Buten auch deutlich über 2,4% lag.

Olefine		
Propen	3,2	Vol%
Buten	2,4	Vol%

Tabelle 5-22: Messergebnis aus Olefinmessung

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit durchgeführten Versuche sind mit einer groben Beurteilung in Tabelle 6-1 dargestellt. Dazu ist zu sagen, dass eine Bewertung der einzelnen Brennstoffe bezüglich der Teerkonzentration schwierig ist, da diese Konzentrationen sehr von den Vergasungsbedingungen abhängen und diese bei den Versuchen nicht konstant gehalten werden konnten. Ähnliches zeigt sich auch beim Schwefelanteil, da dieser mit Aufbau eines Koksbettes abnimmt, aber auch durch die dabei schlechter werdenden Bedingungen nicht mehr ganz aus dem Brennstoff vergast werden konnte.

	Verhalten der	Koks-	Agglomerations-	Schwefel	Teer-	Indizes
	Wirbelschicht	umsatz	verhalten	-gehalt	gehalt	l ₁ ,l ₂
Holzpellets	\odot	C	Ü	÷	÷	C
Graspellets		8			8	
Charge 1	•		ÿ	Ŭ		
Graspellets	0	•	8	8	•	Ö
Charge 2	9					
Laubpellets	(]	÷	٢	÷	C	÷
Gärrest-	8	kΔ	8	8	8	C
Pellets		K./ (.				
Klärschlamm	8	kΔ	8	8	kΔ	
- Pellets		N.A.			N.A.	

Tabelle 6-1: Zusammenfassung und Bewertung der Versuchsergebnisse hinsichtlich der wichtigsten Eigenschaften der Wirbelschichtvergasung

(k.A... keine Aussage möglich)

Beim Agglomerations- und Ascheschmelzverhalten sind für die ersten Vorversuche recht deutliche Aussagen zutreffend. Bei den Gärrestpellets aus einer Biogasanlage und den Klärschlammpellets konnten eindeutig Ascheverschmelzen festgestellt werden. Das Verhalten der Verschmelzungen deutet auf ein Coating-induziertes Agglomerationsverhalten

hin. Bei diesen beiden Brennstoffen wurde auch deutlich, dass ein Abschätzen, wann und ob überhaupt Agglomerationen zu erwarten sind, im Vorfeld eine sehr schwierige Aufgabe ist. Dies wurde mittels Indizes versucht im Vorhinein durchzuführen. Da es sich dabei um empirisch ermittelte Werte handelt, ist auch ihre Gültigkeit nicht immer gegeben. Es wurde auch aus den Analysen nicht ersichtlich, in welcher molekularen Form die einzelnen Elemente im Brennstoff vorliegen und damit, wie diese mit anderen Elementen/Molekülen reagieren. Des Weiteren wurden diese Kennzahlen auch meist für Biomassen aufgestellt, welche in einer Wirbelschicht verbrannt und nicht vergast werden. Somit hat bei den Vergasungsvorgängen, wie in dieser Arbeit beschrieben, auch die Atmosphäre im Wirbelbett einen wesentlichen Einfluss. Auch wurden diese Tests zur Ermittlung dieser Indikatoren meist für holzartige Biomassen erstellt. Somit ist die Aussagekraft dieser Indizes für Biomassen, welche ohne direktes Wachstum entstehen, wie Pellets aus den Gärresten einer Biogasanlage oder Klärschlammpellets, nicht gegeben. Somit ist die Bewertung anhand der Indikatoren nicht für jede Biomasse geeignet. Auch bei der neuen Charge der Graspellets gab es massive Probleme mit Ascheverschmelzungen, welche durch deren niedrigen Ascheschmelzpunkt begünstigt wurden. Es kam zu einer schmelzinduzierten Agglomerationsbildung, bei der die Asche der Graspellets unabhängig vom Bettmaterial schmolz. Somit würde bei diesem Brennstoff eine Änderung des Bettmaterials keine Abhilfe schaffen, um ein Ascheschmelzen zu verhindern. Bei der ersten Charge dieser Graspellets konnte ein solches noch nicht festgestellt werden, jedoch gab es Schwierigkeiten mit dem Koksumsatz. Durch den Einbau einer Freeboardheizung konnte dieses Problem aber gelöst werden. Bei den Laubpellets hingegen konnten erste, zwar sehr kleine, aber doch vorhandene Ascheschmelzungen festgestellt werden. Anders als bei der neuen Charge Graspellets kam es hierbei zu einer Coating-induzierten Agglomeration. Diese beeinflussten die Wirbelschicht noch nicht maßgeblich, interessant wäre das Verhalten über eine längere Versuchszeit. Als Abhilfe zur Coating-induzierten Agglomeration könnte eine Verwendung von nicht-siliziumhaltigem Bettmaterial dienen, wie es z.B. bei Dolomit der Fall ist. Dazu müssen aber noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Der Koksumsatz ist das nächste Kriterium der Beurteilung, welches in Tabelle 6-1 dargestellt ist. Bei den durchgeführten Versuchen stellte der Koksumsatz wohl das größte Problem dar. Der Koksumsatz wurde aufgrund von immer schlechter werdenden Bedingungen im Reaktor (sinkende Temperatur im Freeboard) ebenfalls schlechter. Als Abhilfe wurde bei den letzten Versuchen eine zusätzliche Heizung installiert, um diesem Effekt entgegenzuwirken. Somit konnte das Problem beseitigt werden und es sollte ein Betrieb im stationären Zustand möglich sein. Bei den Gärrestpellets konnte man keine Probleme feststellen, da die Versuchszeit dafür zu kurz war aufgrund des Zusammenbruchs der Wirbelschicht. Gleiches gilt für die Klärschlammpellets. Die Abklingversuche zeigten, dass bei längeren Versuchen möglicherweise Probleme auftreten können, da der Koks sehr lange benötigte, bis dieser ausgegast war. Zusätzlich verblieb der Koks nach den Abklingversuchen immer noch in einer kompakt verpressten Form. Bei dem durchgeführten Versuch war man aber aufgrund der kurzen Versuchszeit nicht in den Bereich gekommen, um entsprechende Aussagen über den Koksumsatz im Reaktor zu erhalten, da auch bei diesem Brennstoff zuvor die Wirbelschicht zusammengebrochen ist.

Zum Verhalten der Wirbelschicht ist zu sagen, dass es bei den Klärschlammpellets und den Gärrestpellets aufgrund der zuvor beschriebenen Gründe zu einem Zusammenbruch der Wirbelschicht gekommen war. Bei den Laubpellets ist es etwas unsicher, ob die Menge an Koks im Reaktor, oder eine Verstopfung in der Dampfleitung zum Zusammenbruch führte. Bei den Graspellets gab es in der Wirbelschicht selbst wenige Probleme, da für den Zusammenbruch nach der Versuchszeit immer der Koks bzw. die Ascheverschmelzungen verantwortlich waren.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass Klärschlammpellets, Pellets aus Gärresten einer Biogasanlage und die neue Charge der Graspellets definitiv nicht zur Vergasung im Heatpipe-Reformer geeignet sind. Am besten sind die Ergebnisse der Versuche der Graspellets erster Charge und der Laubpellets, was auch der Grund für die intensive Untersuchung des Brennstoffs Graspellets war. Da aber die Chargenschwankungen, wie gezeigt, sehr gravierend sind, ist auch dieser Brennstoff nicht geeignet. Bei den Laubpellets wäre ein weiterer Versuch sinnvoll, um mögliche, noch offene Fragen bezüglich Verhalten der Wirbelschicht und Ascheschmelzungen zu untersuchen. Da aber die Verfügbarkeit dieses Brennstoffs noch nicht ausreichend gegeben ist, werden andere alternative Brennstoffe in weiteren Untersuchungen bevorzugt getestet.

Ein Ausblick im Bereich von alternativen Brennstoffen für den Heatpipe-Reformer kann durchaus angestellt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit kein zufriedenstellender Brennstoff gefunden werden konnte, sollen noch weitere Tests durchgeführt werden. Dazu stehen in nächster Zeit "Hybrid"-Brennstoffe für die Tests zur Verfügung. Diese Brennstoffe bestehen aus einem definierten Anteil aus Holzhackschnitzel und einem Anteil an Biomasse, welche in ihrer Reinform nicht bzw. nur schwer zu vergasen sind. Dazu zählen z.B. Grünschnitt, Kronenholz aus den Wäldern und auch eine Mischung mit Klärschlamm könnte dabei eine Rolle spielen. Hierbei wird es sich in erster Linie um Vorversuche handeln, um eventuell ein richtiges Mischungsverhältnis aus "Problembrennstoff" und Holzhackschnitzel zu finden. Sind diese Tests ohne größere Probleme abgeschlossen, werden Langzeitversuche, mit einer Versuchsdauer bis zu 400 Stunden folgen, um bessere Aussagen über Agglomerationsverhalten und Korrosion zu ermöglichen.

Auch Problembrennstoffe wie gewisse Kunststoffarten sollen für Vergasungsversuche eingesetzt werden, um deren Verhalten in der Wirbelschicht aufzuzeichnen. Bei Erfolg wäre dies eine ausgezeichnete Alternative zur jetzigen Verbrennung bei der Kunststoffentsorgung.

Literaturverzeichnis

- [1] Sawin, Janet L. *Renewables 2012 Global Status Report.* Paris : Renewable Energy Policy Network for 21th Century, 2012.
- [2] Österreichischer Biomasseverband. [Online] [Zitat vom: 15. 06 2012.] http://www.biomasseverband.at/biomasse/grundlagen/was-ist-biomasse/.
- [3] Kaltschmitt Martin, Wolfgang Streicher. Regenerative Energien in Österreich.
 Wiesbaden : LinkVieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden , 2009.
- [4] agnion. [Online] [Zitat vom: 15. 06 2012.]
 http://www.agnion.de/fileadmin/Redaktion/pdf-Dateien/agnion_Technik_Heatpipe-Reformer.pdf.
- [5] Kaltschmitt Martin, Hartmann Hans, Hofbauer Hermann. Energie aus Biomasse.
 [Buchverf.] Alexander Vogel, Martin Kaltschmitt, Franziska Müller-Langer Hermann Hofbauer. Vergasung. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2009.
- [6] **A.Gòmez-Barea, B.Leckner.** *Modeling of biomass gasification in fluidized bed.* Sevilla : Elsevier, 2012.
- [7] Tepper, Helmar. Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen. Magdeburg : Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2005.
- [8] **Michel, Wolfgang.** *Wirbelschichttechnik in der Energiewirtschaft.* Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 1992. ISBN 3-342-00641-2.
- [9] Karl, Jürgen. Vorlesung Wärmetechnik 2. Graz : Skriptum TU Graz, 2010.
- [10] Wikipedia. [Online] [Zitat vom: 02.07 2012.]http://de.wikipedia.org/wiki/Wirbelschicht#Geldart-Gruppen.
- [11] Karl, Jürgen. Energetische Nutzung von Biomasse. Graz : Skriptum TU Graz, 2010.
- [12] **Neubauer, York.** *Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung mit Lasermassenspektrometrie.* Berlin : Dissertation TU Berlin, 2008.

- [13] Milne, T.A., Evans, R.J. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion. Colorado, US : National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [14] Kienberger, Thomas. Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen. Dissertation TUGraz : VDI-Verlag, 2010. ISBN 978-3-18-359506-8.
- [15] **Metz, Thomas.** Allotherme Vergasung von Biomasse in indirket beheizten Wirbelschichten. München : Dissertation, TU-München, 2007.
- [16] **Mühlberger, Thomas.** *Ermittling optimaler Betriebszustände eine biomassebetriebenen Wirbelschichtvergasers.* Graz : Diplomarbeit TU Graz, 2009.
- [17] Kaltschmitt, Martin, Hartmann, Hans und Hofbauer, Hermann. Energie aus Biomasse. [Buchverf.] Hermann Hofbauer, Martin Kaltschmitt, Thomas Nussbaumer, Volker Lenz, Ingwald Obernberger Hans Hartmann. *Grundlagen der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe.* Berlin, Heidelberg : Springer, 2009; 2.Auflage.
- [18] wikipedia. [Online] [Zitat vom: 31. 08 2012.] http://de.wikipedia.org/wiki/Gülle.
- [19] axpo- Neue Energien. [Online] [Zitat vom: 10. 08 2012.] http://www.axpoholz.ch/files/artikel/188/Holzbrennstoffe.pdf.
- [20] M.Ising, C.Unger, F.Heunemann, L.Dinkelbach. Technische und wirtschaftliche Optimierung der Vergasung von Holz in der zirkulierenden Wirbelschicht.
 Oberhausen : Frauenhofer Institut f
 ür Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik, 2002.
- [21] **B.Gatternig, U.Hohenwarter, J.Karl.** Ascheproblematik in biomassegefeuerten Wirbelschichtanlagen. Graz : TU Graz, 2010.
- [22] M. Zevenhoven-Onderwater, R. Backman,B.-J. Skrifvars,M. Hupa,T. Liliendahl,C.Rosèn,K.Engvall,A.Hallgren. The ash chemistry in fuidised bed gasification of biomass fuels. Turku, Finnland : Elsevier, 2000.
- [23] H.J.M., Visser. The Influence of Fuel Composition on Agglomeration Behaviour in Fluidised- Bed Combustion. 2004. ECN-C--04-054.
- [24] Sommitsch, Christof. Korrosion und Korrosionsschutz. Graz : Skriptum TU Graz, 2010.

- [25] Maihak AG. Betriebsanleitung für den Monocolor 1N. Hamburg : Maihak AG, 1995.2.2.
- [26] **Brage, C. und Yu, Q.** *The SPA (Solide-Phase Adsorption) Method for Analysis of GCdetectable Biomass tar.* Stockholm : KTH-Stockholm.
- [27] florafuel. [Online] [Zitat vom: 31. 08 2012.] http://www.florafuel.de/de/florafuelverfahren/das-florafuel-verfahren/.

Anhang

Elementaranalysen:

Graspellets alter Charge:

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
		Wassergehalt (gesamt)	DIN EN 14774-2	17.6	% (m/m) 09
		Oxidasche	DIN EN 14775	6,93	% (m/m) TS
		flüchtige Bestandteile	DIN EN 15148	75,0	% (m/m) TS
		Schrumpfungstemperatur		1140	°C
		Erweichungstemperatur	DIN OF 1/70 15070 1	1150	°C
		Halbkugeltemperatur	DIN CEN/15 15370-1	1190	°C
		Fließtemperatur		1200	°C
		Heizwert, unterer	DIN EN 14918	17,7	MJ/kg TS
		Chlorgehalt	DIN EN 15289	0,021	% (m/m) TS
		Schwefelgehalt		0,020	% (m/m) TS
		Kohlenstoffgehalt	DIN EN 15104	47,5	% [m/m] TS
		Wasserstoffgehalt		5,74	% (m/m) T
Pellets	200262	Stickstoffgehalt		2,08	% (m/m) TS
Pellets	0.000.000	Sauerstoffgehalt	DIN 51 732 mod.	39,9	% (m/m) T
		Aluminium		600	mg/kg TS
		Barium		36	mg/kg TS
		Calcium		16100	mg/kg TS
		Eisen		1740	mg/kg TS
		Kalium		5550	mg/kg TS
		Magnesium	DIN EN 15290 (A)	3150	mg/kg TS
		Mangan		100	mg/kg TS
		Natrium		430	mg/kg TS
		Phosphor		3020	mg/kg TS
		Silizium		100	mg/kg TS
		Titan		17	mg/kg TS

Prüfbericht : 196616

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

OS = Messwerte bezogen auf Originalsubstanz

L. Heak

K. Henrich (B.Eng.) (stellv. Leiterin QM)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüftaboratoriums <u>austrugsweise</u> vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de

Prüfbericht : 196616

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit	
		Arsen		<0,5	mg/kg TS	
		Cadmium		<0,5	mg/kg TS	
		Cobalt		<1	mg/kg TS	
		Chrom		7	mg/kg TS	
		Kupfer		15	mg/kg TS	
		Quecksilber		<0,1	mg/kg TS	
		Mangan		100	mg/kg TS	
		Molybdän	DIN 5N 15207	8	mg/kg TS	
		Nickel	DIN EN 15297	5	mg/kg TS	
		Blei		<10	mg/kg TS	
		Antimon		<0,5	mg/kg TS	
		Selen		<50	mg/kg TS	
		Thallium		<0,5	mg/kg TS	
	reresentere :	Vanadium		1	mg/kg TS	
Pellets	200262	Zinn		<5	mg/kg TS	
		Zink		170	mg/kg TS	
		Aschezusammensetzung als Oxide:				
		Aluminium		1,6	% (m/m)	
		Barium		<0,1	% (m/m)	
		Calcium	(a)	42,3	% (m/m)	
		Eisen		2,9	% (m/m)	
		Kaliumgehalt	SUL 54700 40	6,4	% (m/m)	
		Magnesium	DIN 51729-10	6,9	% (m/m)	
		Mangan	[RFA-Methode]	0,2	% (m/m)	
		Natriumgehalt		0,1	% (m/m)	
		Phosphorgehalt		8,9	% (m/m)	
		Schwefelgehalt		3,4	% (m/m)	
		Silicium		26,5	% (m/m)	

L. Heah

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz OS = Messwerte bezogen auf Originalsubstanz

K. Henrich (B.Eng.) (stellv. Leiterin QM)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums <u>auszuosweise</u> verviellättigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss

telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de

Graspellets neuer Charge:

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
	uster ASG-ID	Wassergehalt	DIN EN 14774-2	14,2	% (m/m) TS
		Oxidasche (550 °C)	DIN EN 14775	5,8	% (m/m) TS
Graspellets 21		flüchtige Bestandteile	DIN 15148	78,3	% (m/m) TS
		Schrumpfungstemperatur		840	°C
		Erweichungstemperatur	DIN OCN/TC 15270 1	900	°C
		Halbkugeltemperatur	DIN CEN/15 153/0-1	1320	°C
		Fließtemperatur		1500	°C
		Heizwert	DIN EN 14918 mod.	17850	J/g TS
Graspellets 216		Chlorgehalt	DUN 5N 15000	0,037	% (m/m) TS
		Schwefelgehalt	DIN EN 15289	0,088	% (m/m) TS
	216365	Kohlenstoffgehalt	DIN EN 15104	46,9	% (m/m) TS
		Wasserstoffgehalt		5,92	% (m/m) TS
		Stickstoffgehalt		1,25	% (m/m) TS
		Sauerstoffgehalt	DIN 51 732 mod.	40,8	% (m/m) TS
		Aluminium		370	mg/kg TS
		Barium		32	mg/kg TS
		Calciumgehalt		3800	mg/kg TS
		Eisen		1140	mg/kg TS
		Kaliumgehalt		2800	mg/kg TS
		Magnesiumgehalt	DIN EN ISO 15290 (A)	580	mg/kg TS
		Mangan		20	mg/kg TS
		Natriumgehalt		28	mg/kg TS
		Phosphorgehalt		650	mg/kg TS
		Silicium		370	mg/kg TS
		Titan		10	mg/kg TS

Prüfbericht : 204465

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

OS = Messwerte bezogen auf Originalsubstanz

L. Heah

K. Henrich (B.Eng.) [stellv. Leiterin QM] Diseer Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums <u>auszunsweise</u> vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de

Prüfbericht : 204465

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
-		Arsen		< 0,5	mg/kg TS
		Cadmium		< 0,5	mg/kg TS
		Cobalt		<1	mg/kg TS
		Chrom (ges.)		5	mg/kg TS
		Kupfer		11	mg/kg TS
		Quecksilber		0,1	mg/kg TS
		Mangan		20	mg/kg TS
0	01/0/5	Molybdän		< 5	mg/kg TS
Graspellets	216365	Nickel	DIN EN 15297	3	mg/kg TS
		Blei		< 10	mg/kg TS
		Antimon		< 0,5	mg/kg TS
		Thallium		< 0,5	mg/kg TS
		Selen		< 50	mg/kg TS
		Zinn		< 5	mg/kg TS
		Vanadium		< 1	mg/kg TS
		Zink		105	mg/kg TS

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

OS = Messwerte bezogen auf Originalsubstanz

L. Heak

K. Henrich (B.Eng.) (stellv. Leiterin QM)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums <u>auszugsweise</u> vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de

Laubpellets:

Prüfbericht : 198333

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
		Wassergehalt	DIN EN 14774-2	3,2	% (m/m) 0S
		Oxidasche (550 °C)	DIN EN 14775	9,2	% (m/m) TS
		flüchtige Bestandteile	DIN 15148	71,0	% (m/m) TS
		Schrumpfungstemperatur		1100	°C
		Erweichungstemperatur	DIN OFNUTC 15070 1	1260	°C
		Halbkugeltemperatur	DIN CEN/15 15370-1	1480	°C
		Fließtemperatur		1490	°C
		Heizwert	DIN EN 14918	17,9	MJ/kg OS
		Chlorgehalt	DIN 5N 15000	0,031	% (m/m) TS
Laubpellets 204883		Schwefelgehalt	DIN EN 15289	0,110	% (m/m) TS
		Kohlenstoffgehalt	DIN EN 15104	49,5	% (m/m) TS
		Wasserstoffgehalt		5,50	% (m/m) TS
	204883	Stickstoffgehalt		1,14	% (m/m) TS
		Sauerstoffgehalt	DIN 51 732 mod.	Prüfergebnis 3,2 9,2 71,0 1100 1260 1480 1490 17,9 0,031 0,110 49,5 5,50 1,14 39,5 290 21 28200 690 2500 180 120 1200 190 9	% (m/m) TS
		Aluminium			mg/kg TS
		Barium			mg/kg TS
		Calciumgehalt		28200	mg/kg TS
		Eisen		690	mg/kg TS
		Kaliumgehalt		2500	mg/kg TS
		Magnesiumgehalt	DIN EN ISO 15290 (A)	2600	mg/kg TS
	llets 204883	Mangan		180	mg/kg TS
		Natriumgehalt		120	mg/kg TS
		Phosphorgehalt	_	1200	mg/kg TS
		Silicium		Prüfergebnis 3,2 9,2 71,0 1100 1260 1480 1490 17,9 0,031 0,110 49,5 5,50 1,14 39,5 290 21 28200 690 2500 180 120 1200 190 9	mg/kg TS
		Titan			mg/kg TS

L. Heah

K. Henrich (B.Eng.) (stellv. Leiterin QM)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ehne Genehmigung des Prüftaboratoriums <u>auszugsweise</u> vervietfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de Geschäftsführer:

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

OS = Messwerte bezogen auf Originalsubstanz

Dr. Thomas Wilharm Amtsgericht Augsburg HRB 12297

Prüfbericht : 198333

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit	
		Arsen		<0,5	mg/kg TS	
		Cadmium		<0,5	mg/kg TS	
		Cobalt	<1	mg/kg TS		
		Chrom (ges.)		Prüfergebnis Ei <0,5	mg/kg TS	
		Kupfer		7	mg/kg TS	
		Quecksilber		0,1	mg/kg TS	
		Mangan		180	mg/kg TS	
		Molybdän	DIN EN 15007	<5	mg/kg TS	
		Nickel	DIN EN 15297	2	mg/kg TS	
		Blei		2 7 0,1 180 <5 2 <10 <0,5 <50 <5 <1 60	mg/kg TS	
		Antimon		<0,5	mg/kg TS	
		Thallium		<0,5	mg/kg T	
		Selen		<50	mg/kg TS	
aubnellete	20/002	Zinn		<5	mg/kg TS	
Laubpellets	204003	Vanadium		<1	mg/kg TS	
		Zink		60	mg/kg TS	
		Aschezusammensetzung (als Oxide):				
		Aluminium		0,92	% (m/m)	
		Barium		<0,01	% (m/m)	
		Calcium		66,4	% (m/m)	
		Eisen		1,52	% [m/m]	
		Kalium	DIN 54500 40	3,79	% [m/m]	
		Magnesium	DIN 51729-10	5,52	% (m/m)	
		Mangan	[RFA-Methode]	0,33	% [m/m]	
		Natrium		0,37	% (m/m)	
		Phosphor		3,35	% (m/m)	
		Schwefel		2,94	% (m/m)	
		Silicium		14.2	% [m/m]	

L. Heak

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

K. Henrich (B.Eng.) (stellv. Leiterin QM)

Dieser Prüßericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaborateriums <u>auszugsweise</u> vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de

Gärreste aus einer Biogasanlage:

Prüfbericht : 198258

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
		Wassergehalt	DIN EN 14774-2	8,8	% (m/m) 09
Prüfmuster ASG-		Oxidasche (550 °C)	DIN EN 14775	17,4	% (m/m) TS
		flüchtige Bestandteile	DIN 15148	66,0	% (m/m) TS
		Schrumpfungstemperatur		990	°C
Prüfmuster ASG-ID Gärreste Fa. Cordes 204718		Erweichungstemperatur	DIN OFN/TO 15070 4	1080	°C
		Halbkugeltemperatur	DIN CEN/15 153/0-1	1160	°C
	Fließtemperatur		1190	°C	
		Heizwert	DIN EN 14918	14,5	MJ/kg OS
		Chlorgehalt	DIN CEN/TS 15289	0,439	% (m/m) TS
		Schwefelgehalt		0,230	% (m/m) TS
		Kohlenstoffgehalt	DIN EN 15104	43,3	% [m/m] TS
		Wasserstoffgehalt		5,22	% (m/m) TS
Gärreste Fa. Cordes	204718	Stickstoffgehalt		Prüfergebnis 8,8 17,4 66,0 990 1080 1160 1190 14,5 0,439 0,230 43,3 5,22 1,66 37,1 210 10 14900 2700 19300 3900 20 100 7900 82 10	% (m/m) TS
		Sauerstoffgehalt	DIN 51 732 mod.		% (m/m) TS
		Aluminium			ma/ka TS
		Barium			ma/ka TS
		Calcium			mg/kg TS
		Eisen		2700	mg/kg TS
		Kalium		19300	mg/kg TS
		Magnesium	DIN EN ISO 15290 (A)	3900	ma/ka TS
		Mangan		14,5 0,439 0,230 43,3 5,22 1,66 37,1 210 10 14900 2700 19300 2700 19300 20 100 7900 82 10	ma/ka TS
		Natrium			ma/ka TS
		Phosphor			ma/ka TS
		Silicium			ma/ka TS
		Titan		10	ma/ka TS

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

OS = Messwerte bezogen auf Originalsubstanz

f. It

J. Bernath (Technischer Leiter)

Dieser Prüfbericht ersetzt Prüfbericht 198258 vom 04.01.2012.

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums <u>auszugsweise</u> vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de

Prüfbericht : 198258 .

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit	
		Arsen		<0,5	mg/kg TS	
		Cadmium		<0,5	mg/kg TS	
		Cobalt		<1	mg/kg TS	
Gärreste Fa. Cordes 204718		Chrom (ges.)	5	mg/kg TS		
		Kupfer		22	mg/kg TS	
		Quecksilber		<0,1	mg/kg TS	
		Mangan		20	mg/kg TS	
		Molybdän	DIN 5N 15007	<5	mg/kg TS	
		Nickel	DIN EN 15297	11	mg/kg TS	
		Blei		<10	mg/kg TS	
	204718	Antimon		<0,5	mg/kg TS	
		Thallium		<0,5	mg/kg TS	
		Selen		<50	mg/kg TS	
		Zinn		<5	mg/kg TS	
ärreste Fa. Cordes		Vanadium		1	mg/kg TS	
		Zink		120	mg/kg TS	
		Aschezusammensetzung (als Oxide):				
		Aluminium	Tanta and a state of the state	0,84	% (m/m)	
		Barium		< 0,01	% (m/m)	
		Calcium		28,2	% (m/m)	
		Eisen		4,57	% (m/m)	
		Kalium	511154500 40	24,8	% [m/m]	
		Magnesium	DIN 51729-10	4,63	% (m/m)	
		Mangan	[RFA-Methode]	0,29	% (m/m)	
		Natrium		0,50	% (m/m)	
		Phosphor		15,2	% (m/m)	
		Schwefel		4,98	% [m/m]	
		Silicium		12.6	% (m/m)	

f. Lt

J. Bernath (Technischer Leiter)

Dieser Prüfbericht ersetzt Prüfbericht 198258 vom 04.01.2012.

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums <u>auszuosweise</u> vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe alfg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-anatytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss

telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de

Geschäftsführer: Dr. Thomas Wilharm Amtsgericht Augsburg HRB 12297

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

Klärschlammpellets:

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
		Wassergehalt	DIN EN 14774-2	6,0	% (m/m) 05
Prüfmuster ASG-ID Biokohle aus Klärschlamm 204129		Oxidasche (550 °C)	DIN EN 14775	51,7	% [m/m] TS
		flüchtige Bestandteile	DIN 15148	40,0	% [m/m] TS
		Schrumpfungstemperatur		1029	°C
		Erweichungstemperatur	DIN OFN/TC 15270 1	1120	°C
		Halbkugeltemperatur	DIN CEN/15 15370-1	1440	°C
	Fließtemperatur		1470	°C	
		Heizwert	DIN EN 14918	11,5	MJ/kg OS
		Chlorgehalt	DIN CEN/TS 15289	0,025	% (m/m) TS
		Schwefelgehalt		0,870	% (m/m) TS
		Kohlenstoffgehalt	DIN EN 15104	29,6	% (m/m) TS
A STATION OF A		Wasserstoffgehalt		4,18	% (m/m) TS
Biokohle 2	204129	Stickstoffgehalt		3,24	% (m/m) TS
aus Klärschlamm		Sauerstoffgehalt	DIN 51 732 mod.	Prüfergebnis 6,0 51,7 40,0 1029 1120 1440 1470 11,5 0,025 0,870 29,6 4,18 3,24 17,2 91600 1100 24900 14700 5000 7800 3000 270 85500 85 160	% (m/m) TS
		Aluminium			mg/kg TS
		Barium	ter Prüfmethode Prüfe DIN EN 14774-2 O °C) DIN EN 14775 andteile DIN 15148 stemperatur emperatur ur DIN CEN/TS 15370-1 1 peratur UI DIN EN 14918 DIN CEN/TS 15289 0 It halt balt balt balt balt balt balt balt b		mg/kg TS
		Calciumgehalt		24900	mg/kg TS
		Eisen		14700	mg/kg TS
		Kaliumgehalt		500	mg/kg TS
		Magnesiumgehalt	DIN EN ISO 15290 (A)	7800	mg/kg TS
		Mangan	_	300	mg/kg TS
		Natriumgehalt		6,0 51,7 40,0 1029 1120 1440 1470 11,5 0,025 0,870 29,6 4,18 3,24 17,2 91600 1100 24900 14700 5000 3000 270 85000 85 160	mg/kg TS
		Phosphorgehalt			mg/kg TS
		Silicium			mg/kg TS
		Titan			mg/kg TS

Prüfbericht : 198016

L. Heah

K. Henrich (B.Eng.) (stellv. Leiterin QM)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmusier und darf nicht ohne Genehmigung des Prüftaboratoriums <u>auszugsweise</u> vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail infoldasg-analytik.de Geschäftsführer: Dr. Thomas Wilharm Amtsgericht Augsburg HRB 12297

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

OS = Messwerte bezogen auf Originalsubstanz

Prüfbericht : 198016

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit	
	Ĭ	Arsen		5	mg/kg TS	
		Cadmium		4	mg/kg TS	
		Cobalt		<1	mg/kg TS	
Prüfmuster ASG-II Biokohle aus Klärschlamm 204129		Chrom		120	mg/kg TS	
		Kupfer		400	mg/kg TS	
		Quecksilber		0,4	mg/kg TS	
		Mangan		300	mg/kg TS	
		Molybdän	DIN EN 15202	20	mg/kg TS	
		Nickel	DIN EN 15297	50	mg/kg TS	
		Blei		60	mg/kg TS	
		Antimon		6	mg/kg TS	
		Thallium		<0,5	mg/kg TS	
	20/120	Selen		<50	mg/kg TS	
Biokohle		Zinn		40	mg/kg TS	
Biokohle aus Klärschlamm	204127	Vanadium		19	mg/kg TS	
		Zink		1800	mg/kg TS	
		Aschezusammensetzung (als Oxide):				
		Aluminium		29,3	% (m/m)	
		Barium		0,3	% (m/m)	
		Calcium		9,5	% (m/m)	
		Eisen		5,1	% (m/m)	
		Kalium	DIN 54700 40	1,9	% (m/m)	
		Magnesium	DIN 51729-10	2,0	% (m/m)	
		Mangan	(RFA-Methode)	0,1	% (m/m)	
		Natrium		0,3	% (m/m)	
		Phosphor		33,4	% (m/m)	
		Schwefel		1,8	% [m/m]	
		Silicium		14.4	% (m/m)	

L. Heak

TS = Messwerte bezogen auf Trockensubstanz

OS = Messwerte bezogen auf Originalsubstanz

K. Henrich (B.Eng.) (stellv. Leiterin QM)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaberatoriums <u>auszuoroweise</u> vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Trentiner Ring 30 D-86356 Neusäss telefon 0049 821 450423-0 fax 0049 821 486 25 19 e-mail info@asg-analytik.de