

## Diplomarbeit

# Auswirkungen alternativer Brennstoffe in allothermen Wirbelschichtvergasern

von

Dieter Plautz

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

### **Betreuer**

Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger

### **Beurteiler**

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer

Graz, Oktober 2013

## **Eidesstattliche Erklärung**

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 26.10.2013

---

(Dieter Plautz)

## Kurzfassung

**Stichworte** : Biomasse, allotherme Wirbelschichtvergasung, Agglomerationen, Additiv

Die Kosten von biogenen Brennstoffen sind leichter beeinflussbar als von fossilen. So sind Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft günstiges, hochwertiges Holz. Die Verwendung dieser Reststoffe in einer allothermen Wirbelschichtvergasung birgt jedoch verfahrenstechnische Risiken. Als größte Probleme sind die Ausbildung von Agglomerationen sowie das Anbacken der aufgeschmolzenen Asche im Wirbelschichtreaktor zu sehen.

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob eine Mischung aus Grünschnitt, Kronenrestholz, Streuwiesengras und Ersatzbrennstoff, das sind Kunststoffabfälle, mit Holzhackschnitzeln Verbesserungen im Betriebsverhalten mit sich bringt. Es wurde versucht eine Vorhersage über das Agglomerationsverhalten der einzelnen Brennstoffe zu treffen, wofür Agglomerationsindikatoren errechnet wurden, welche folglich in den Versuchen auf ihre Aussagekraft überprüft wurden.

Wie sich herausstellte hatten die verwendeten Agglomerationsindikatoren nur wenig Aussagekraft bei einer Wasserdampfvergasung. So konnten unabhängig vom errechneten Wert der Indikatoren bei fast allen getesteten Brennstoffmischungen Agglomerationen gefunden werden. Die Ausnahme war Kronenrestholz, wobei hier die Versuchsdauer kurz war. Bei der Mischung mit Streuwiesengras kam es zusätzlich zu den Agglomerationen zu Ascheverschmelzungen. Die Mischungen mit Ersatzbrennstoff führten außerdem zu Anbackungen und zu Brennstoffrückständen, die Versuchsabbrüche erzwangen. Weiters waren nach den Versuchen deutliche Spuren von Korrosion zu sehen.

Abschließend wurde eine Mischung aus Streuwiesengras mit Holzhackschnitzeln und Kaolin als Additiv getestet. Hier konnten weder Agglomerationen noch Verschmelzungen gefunden werden. Durch Additive lassen sich also die Agglomerationsprobleme umgehen. Für eine genaue Dosierung und Anwendbarkeit bei anderen Brennstoffen müssen noch weitere Tests folgen.

## Abstract

**Keywords:** biomass, allothermal fluidized bed gasification alternative fuels, agglomeration, additive

The expenses for biogenic fuels can be influenced more easily than for fossil fuels. Hence, residues originating from agriculture and forestry are more economical than wood of high quality. However, the usage of these residues in an allothermal fluidized bed steam gasification entails procedural risks. The major problem is the formation of agglomerations and the caking of fused ash in the fluidized bed reactor.

This thesis analyses whether a mixture of green waste, felling residue, gramineous residue (formerly used as bedding material for animals) and surrogate fuel (plastic waste materials) in combination with wood chips improves the operating behaviour. Attempts were made to forecast the agglomeration behaviour of the single fuels. For this purpose, agglomeration indicators were calculated which were subsequently checked for their validity in the course of the experiments.

It turned out that the applied agglomeration indicators are only of minor significance for the steam gasification. Independent from the calculated value of the indicators, agglomerations were found in nearly all tested fuel mixtures. The only exception was constituted by felling residue. However, the test duration for it was rather short. The mixture with gramineous residue caused ash fusions in addition to the agglomerations. The mixtures with surrogate fuel additionally led to caking and fuel residues. Consequently, the tests had to be aborted. Furthermore, clear traces of corrosion were left after the tests.

## **Vorwort**

Die vorliegende Diplomarbeit entstand am Institut für Wärmetechnik der TU Graz in Zusammenarbeit mit der Firma agnion - Highterm Research GmbH.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger, von dem ich in der Zeit des gemeinsamen Arbeitens viel lernen durfte und der mich bei der wissenschaftlichen Arbeit stets unterstützte.

Vielen Dank auch an das Institut für Wärmetechnik, an dem ich den experimentellen Teil dieser Arbeit durchführen durfte und allen voran an Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer für die Beurteilung dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch beim Team der Fa. agnion - Highterm Research in Graz und den Mitarbeitern der Institutswerkstätte für ihre Hilfsbereitschaft und ihre zuverlässige Arbeit.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht und mich in allen Situationen unterstützt haben.

Auch meiner Freundin Karin möchte ich danken für den Rückhalt und ihre Unterstützung.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>6</b>
2.1.	Thermochemische Umwandlung .....	8
2.2.	Wirbelschichttechnik.....	15
2.3.	Biomasse .....	18
2.4.	Auswirkungen der Zusammensetzung .....	24
2.4.1.	Asche .....	24
2.4.2.	Additive.....	26
2.4.3.	Agglomerationen.....	28
<b>3.</b>	<b>Stand der Technik .....</b>	<b>33</b>
3.1.	Fast Internally Circulating Fluidised Bed - Vergasung.....	34
3.2.	Heatpipe-Reformer .....	35
3.3.	Blauer Turm .....	36
<b>4.</b>	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>40</b>
<b>5.</b>	<b>Versuchsaufbau .....</b>	<b>42</b>
5.1.	Wirbelschicht-Vergasungsreaktor .....	44
5.2.	Verwendete Messtechnik .....	48
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>51</b>
6.1.	Brennstoffe .....	51
6.2.	Einschätzung der Brennstoffe .....	54
6.3.	Versuchsmatrix.....	56
6.4.	Versuchsvorbereitungen .....	59
6.5.	Versuche .....	62

<b>6.5.1. Grünschnitt .....</b>	<b>62</b>
<b>6.5.2. Kronenrestholz .....</b>	<b>68</b>
<b>6.5.3. Streuwiesengras .....</b>	<b>73</b>
<b>6.5.4. Streuwiesengras mit Additiven.....</b>	<b>78</b>
<b>6.5.5. EBS .....</b>	<b>84</b>
<b>7. Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>90</b>
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>95</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>96</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>100</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Entwicklung des weltweiten Primärenergieverbrauchs in Gtoe (Giga Tonnen Erdöl-Äquivalent) seit 1950 und Projektion bis 2030 [1] .....	1
Abbildung 1-2: durchschnittliche Stromgestehungskosten für typische Modellanlagen unterschiedlicher Größenklassen die 2010 und 2020 erstmals Strom produzieren [2] .....	2
Abbildung 1-3: Zusammensetzung Stromgestehungskosten ohne Wartungs- und Betriebskosten– Prognose für 2020 [2] .....	3
Abbildung 1-4: Vermiedene CO <sub>2</sub> -Äquivalent Emissionen durch die Nutzung erneuerbarer Energie in den Sektoren Kraftstoffe, Wärme und Strom ohne Großwasserkraft – vermiedene Emissionen 2011 [6] .....	4
Abbildung 1-5: Entwicklung des Endenergieverbrauchs an Biomasse von 2005 bis 2011 und die Ausbaupotentiale bis 2020 [7] .....	4
Abbildung 2-1: Phasen der thermochemischen Umwandlung [9].....	8
Abbildung 2-2: Thermisches Verhalten von Biomasse, dargestellt am Beispiel von feuchtem Holz als Massenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Erwärmung ohne Sauerstoffzufuhr [9] .....	10
Abbildung 2-3: Abbau von trockenem Buchenholz unter Temperatureinwirkung [10].....	11
Abbildung 2-4: Einfluß des Luftverhältnises auf den Heizwert des Synthesegases [12] .....	13
Abbildung 2-5: Abhängigkeit der theoretisch erreichbaren Synthesegaszusammensetzung von den Reaktionsbedingungen [12] .....	14
Abbildung 2-6: Druckverlust über Gasgeschwindigkeit (auf leeren Bettquerschnitt bezogen) nach [14] .....	15
Abbildung 2-7: Wirbelschichtzustände [13].....	17
Abbildung 2-8: Hauptbestandteile von Pflanzen [17] .....	20
Abbildung 2-9: Sorptionsisothermen von Holz in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Trocknungstemperatur (TM=Trockenmasse) [9] .....	21
Abbildung 2-10: Unterteilung biogener Festbrennstoffe [19] .....	22
Abbildung 2-11: charakteristische Phasen des Asche Schmelzvorgangs [9] .....	24
Abbildung 2-12: Zusammenhang zwischen den Aschekomponenten und der Erweichungstemperatur [16].....	25

Abbildung 2-13: reines SiO <sub>2</sub> -Kristall (links) und von Alkalien beeinflusst (rechts) [22] .....	26
Abbildung 2-14: Aufbau eines Zweischichttonminerals [24] .....	27
Abbildung 2-15: Varianten der Agglomerationsbildung [16].....	29
Abbildung 3-1: Prinzip der separaten Wärmeerzeugung [28] .....	33
Abbildung 3-2: Prinzip eines FICFB-Vergasers [28] .....	34
Abbildung 3-3: Aufbau eines Agnion Heatpipe-Reformers [30] .....	35
Abbildung 3-4: Funktionsweise der Heatpipes .....	36
Abbildung 3-5: Blauer Turm funktionsweise [31] .....	37
Abbildung 5-1: Schaltbild der Versuchsanlage mit den Hauptelementen [34] .....	43
Abbildung 5-2: Wirbelschichtreaktor mit Heizung.....	44
Abbildung 5-3: Schnitt durch Reaktor .....	44
Abbildung 5-4: Bedieninterface während eines laufenden Versuchs.....	45
Abbildung 5-5: Brennstofffördersystem .....	47
Abbildung 5-6: Schleuse .....	47
Abbildung 5-7: Kronenrestholz 80/20 auf 5x5mm Raster .....	48
Abbildung 5-8: zerkleinerte Pellets in Fördersystem .....	48
Abbildung 5-9: Aufbau Gasanalytik [34] .....	49
Abbildung 5-10: Dräger Röhrchen.....	50
Abbildung 5-11: SPA-Probe .....	50
Abbildung 6-1: Kronenrestholz im Wald .....	52
Abbildung 6-2: Temperaturverlauf Aufheizvorgang .....	61
Abbildung 6-3: Temperaturverlauf Grünschnitt 30/70-I.....	63
Abbildung 6-4: Temperaturverlauf Grünschnitt 30/70-II.....	63
Abbildung 6-5: Differenzdruckverlauf Grünschnitt 30/70-I .....	65
Abbildung 6-6: Differenzdruckverlauf Grünschnitt 30/70-II .....	65
Abbildung 6-7: Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus Grünschnitt ....	66
Abbildung 6-8: Auszug aus Bettmaterial nach Versuch: Koks, Steine (weiße Klumpen), Sand und Asche.....	67
Abbildung 6-9: Steine in Pellets; hier exemplarisch in Kronenrestholz 80/20-Pellets auf 5x5mm Raster .....	67
Abbildung 6-10: Agglomerationen auf 5x5mm Raster nach Grünschnitt 30/70-II.....	68
Abbildung 6-11: Temperaturverlauf Kronenrestholz 80/20-I .....	70
Abbildung 6-12: Temperaturverlauf Kronenrestholz 80/20-II .....	70
Abbildung 6-13: Temperaturverlauf Kronenrestholz 80/20-III .....	70
Abbildung 6-14: Differenzdruckverlauf Kronenrestholz 80/20-I .....	71

Abbildung 6-15: Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus Kronenrestholz .....	72
Abbildung 6-16: Aus Bettmaterial ausgesiebte Rückstände auf 5x5mm Raster von Kronenrestholz 80/20-III.....	73
Abbildung 6-17: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20-I.....	75
Abbildung 6-18: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20-II.....	75
Abbildung 6-19: Vergleich der trockenen Gaszusammensetzung aus Streuwiesengras.....	76
Abbildung 6-20: Reaktorinhalt nach Streuwiesengras 80/20-I.....	77
Abbildung 6-21: Ascheklumpen in Heizwendel der Freeboardheizung.....	77
Abbildung 6-22: Reaktorinhalt Streuwiesengras 80/20-II.....	77
Abbildung 6-23: verbliebener Aschedeckel im Reaktor nach Entleerung Streuwiesengras 80/20-II.....	77
Abbildung 6-24: Agglomerationen auf 5x5mm Raster nach Streuwiesengras 80/20-II.....	78
Abbildung 6-25: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-I.....	79
Abbildung 6-26: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-II.....	80
Abbildung 6-27: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-III.....	80
Abbildung 6-28: Reaktorinhalt nach Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-I.....	81
Abbildung 6-29: 'gebrannte' Additivplättchen nach Streuwiesengras 80/20 mit Additiv auf 5x5mm Raster.....	81
Abbildung 6-30: Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus Streuwiesengras gesamt.....	83
Abbildung 6-31: EBS-Klumpen nach EBS 80/20-II.....	85
Abbildung 6-32: Anbackung nach EBS 80/20-II.....	85
Abbildung 6-33: Freeboardheizung nach EBS 80/20-II.....	85
Abbildung 6-34: Rückstände auf 5x5mm Raster nach EBS 80/20-II.....	85
Abbildung 6-35: Agglomerationen auf 5x5mm Raster nach EBS 80/20-II.....	86
Abbildung 6-36: Agglomerationen und Rückstände auf 5x5mm Raster nach EBS 50/50-I.....	86
Abbildung 6-37: Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus EBS.....	87
Abbildung 6-38: Korrosion nach EBS 80/20.....	88
Abbildung 6-39: Temperaturverlauf EBS 80/20-I.....	89
Abbildung 6-40: Temperaturverlauf EBS 50/50-I.....	89
Abbildung 7-1: Gegenüberstellung der Elemente, die die Agglomerationsbildung beeinflussen.....	93
Abbildung 7-2: Vergleich der Synthesegaszusammensetzungen der getesteten Brennstoffe	94

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: heterogene Vergasungsreaktionen [8] .....	12
Tabelle 2-2: homogene Vergasungsreaktionen [8].....	12
Tabelle 2-3: Konzentrationen an Hauptelementen naturbelassener Biomasse- Festbrennstoffe im Vergleich zu Stein- und Braunkohle (Mittelwerte) [9]...	19
Tabelle 2-4: Arten der Wasserbindung im Holz [9].....	21
Tabelle 2-5: Verbrennungstechnische Kennzahlen naturbelassener Biomasse-Festbrennstoffe [20] .....	23
Tabelle 2-6: Kaliumbindende Reaktionen von Kaolinit [23].....	28
Tabelle 2-7: Agglomerationsindikatoren [25] .....	30
Tabelle 2-8: Auswirkungen unterschiedlicher Bettmaterialien auf die Bildung von Agglomerationen bei einer Wirbelschichtvergasung nach [27] .....	32
Tabelle 5-1: Sandparameter Olivin [34] .....	46
Tabelle 5-2: Daten des verwendeten Wirbelschichtreaktors .....	46
Tabelle 6-1: getestete Brennstoffmischungen.....	51
Tabelle 6-2: Elementaranalyse der verwendeten Brennstoffe .....	53
Tabelle 6-3: Agglomerationsindikatoren der verwendeten Brennstoffe.....	54
Tabelle 6-4: Zusammenfassung der für den Betrieb wichtigen Brennstoffdaten .....	56
Tabelle 6-5: molare Massen [u] bezogen auf C [40] in kg/mol .....	57
Tabelle 6-6: Versuchsmatrix der durchgeführten Versuche .....	59
Tabelle 6-7: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus Grünschnitt.....	66
Tabelle 6-8: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus Kronenrestholz .....	73
Tabelle 6-9: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus Streuwiesengras .....	76
Tabelle 6-10: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus Streuwiesengras .....	83
Tabelle 6-11: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus EBS.....	87
Tabelle 7-1: Zusammenfassung der Ergebnisse .....	90
Tabelle 7-2: Vergleich von Schwefelwasserstoff und Teer der getesteten Brennstoffe .....	94

## Abkürzungsverzeichnis

BS	Brennstoff
ct	Euro-Cent
EBS	Ersatzbrennstoff (Kunststoff)
EU ETS	European Union Emission Trading System
FICFB	Fast Internally Circulating Fluidised Bed
GC	Gaschromatograph
GC-FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
Gtoe	Giga Tonnen Erdöl-Äquivalent
GuD	Gas-und-Dampf(-Kombikraftwerk)
HHS	Holzhackschnitzel
IEA	International Energy Agency
ppm	Parts per million
RME	Raps Methyl Ester (Biodiesel)
SNG	Substitute Natural Gas
SPA	Solid Phase Adsorption
TM	Trockenmasse
VNC	Virtuell Network Computing
VT	Versuchstag
WEO	World Energy Outlook
wf	wasserfrei
WS	Wirbelschicht

### Formelzeichen:

A	Bettquerschnittsfläche
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie
$\Delta p$	Druckverlust des Wirbelbetts
$\Delta p_{max}$	maximaler Druckverlust des Wirbelbetts vor Erreichend des Zustands einer stationären Wirbelschicht

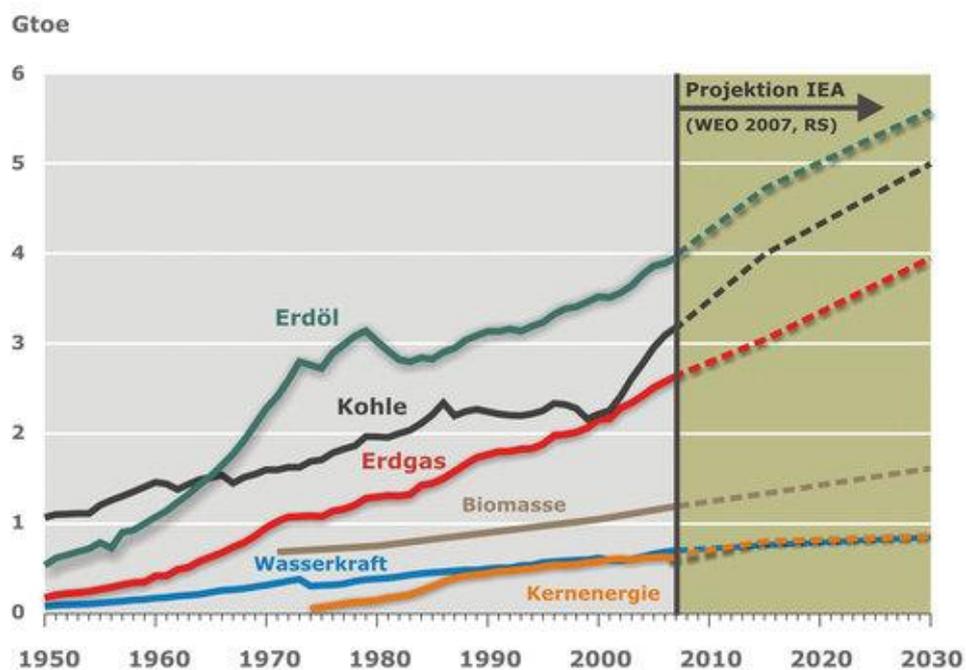
## Abkürzungsverzeichnis

---

$\Delta p_{WS}$	Druckverlust des Wirbelbetts im Zustand einer stationären Wirbelschicht
$\epsilon_{WS}$	Porosität der Wirbelschicht
$H_u$	Heizwert
$H_{u, an}$	Heizwert im angelieferten Zustand
$H_{WS}$	Höhe der stationären Wirbelschicht
$\lambda$	Luftzahl oder Luftüberschusszahl
$L_{min}$	minimaler (stöchiometrischer) Luftbedarf in kmol Luft je kg Brennstoff
$m$	Molverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff im Brennstoff
$M$	molare Masse
$\dot{m}_D$	Dampfmassenstrom
$\dot{m}_{BS}$	Brennstoffmassenstrom
$n$	Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff im Brennstoff
$\omega$	Massenanteil
$O_{2st}$	stöchiometrischer Sauerstoffbedarf in kmol O <sub>2</sub> je kg Brennstoff
$\rho_f$	Dichte des Vergasungsmittels
$\rho_s$	Dichte der Bettpartikel
$\sigma$	Wasserdampfüberschuss
$u$	Atomare Masseneinheit (1/12 der Masse des <sup>12</sup> C-Isotops)
$w$	Gasgeschwindigkeit
$w_L$	Lockerungsgeschwindigkeit
$w_S$	Gasgeschwindigkeit für Feststoffaustrag
$x$	Molanteil Kohlenstoff
$x_D$	Menge an Wasserdampf
$x_{H_2O}$	Tatsächlicher Wasserbedarf bei feuchtem Brennstoff
$x_{H_2O, min}$	minimaler Wasserdampfbedarf (bei trockenem Brennstoff)
$y$	Molanteil Wasserstoff
$z$	Molanteil Sauerstoff

## 1. Einleitung

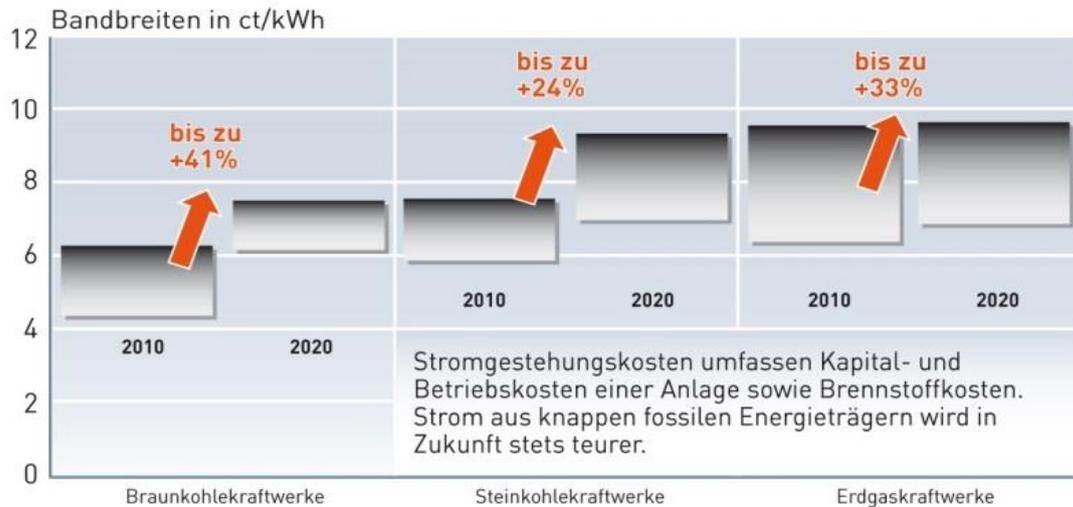
Der weltweite Primärenergiebedarf steigt stetig und wird zum größten Teil von fossilen Energieträgern gedeckt (siehe Abbildung 1-1). Diese Abhängigkeit und der Fakt, dass die Ressourcen der fossilen Energieträger endlich sind und in Zukunft nur mehr durch teure Verfahren zu fördern, sind der Grund für ein Ansteigen der Energiepreise. [1]



**Abbildung 1-1: Entwicklung des weltweiten Primärenergieverbrauchs in Gtoe (Giga Tonnen Erdöl-Äquivalent) seit 1950 und Projektion bis 2030 [1]**

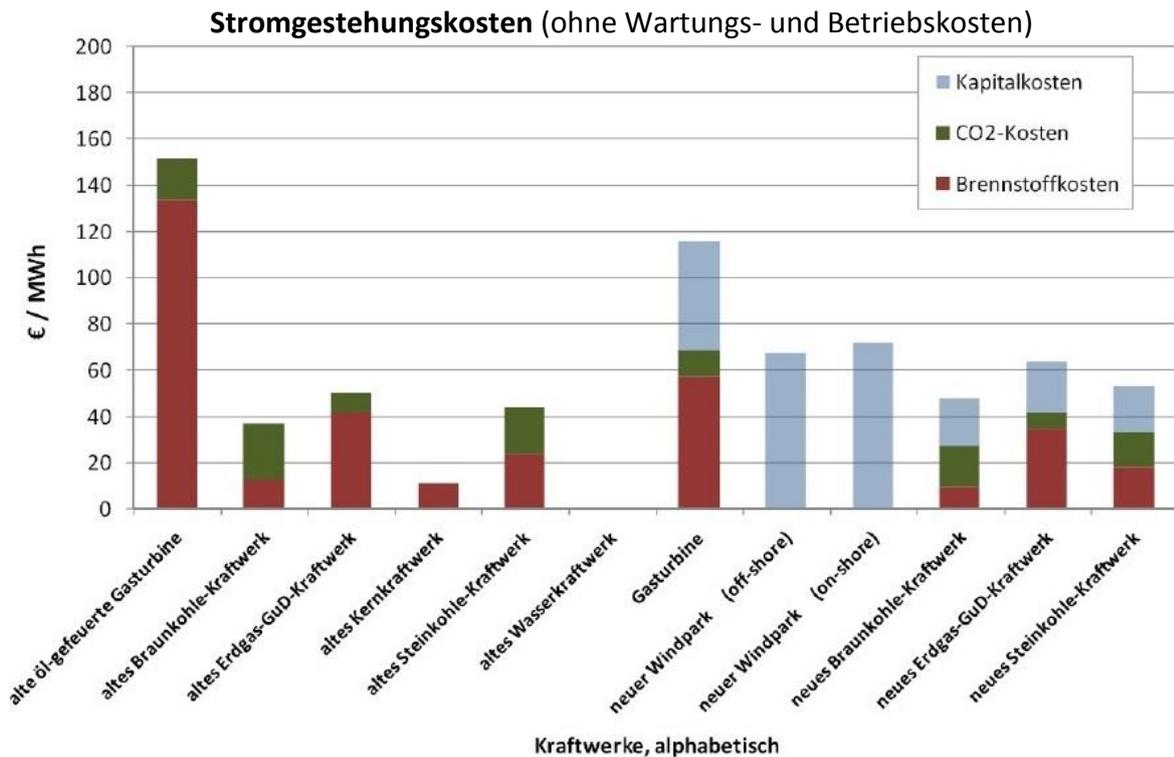
Laut Mühlenhoff [2] werden die Stromgestehungskosten für Strom aus fossilen Energieträgern neben der steigenden Brennstoffkosten auch wegen der weiter steigenden Kosten für CO<sub>2</sub>-Emissionsrechte stark ansteigen (siehe Abbildung 1-2). Bei Anlagen, die erneuerbare Energien nutzen, werden die Stromgestehungskosten im selben Zeitraum sinken. Die verbesserten Produktionsverfahren und Innovationen in der Anlagentechnik ermöglichen Effizienzsteigerungen und höhere Stromerträge bei unveränderten oder weiter sinkenden Kosten.

Nach dem österreichischen Umweltbundesamt [3] bezeichnet der Begriff ‚erneuerbare Energieträger‘ Energieträger, die sich selbst erneuern. Somit ist deren Einsatz bzw. Nutzung als neutral im Ressourcenverbrauch zu sehen. Dazu zählen Windkraft, Sonnenenergie, Umgebungswärme, Biomasse, Biogas, Deponie- und Klärgas und Geothermie (Erdwärme). Grundsätzlich fällt unter diesen Begriff auch die Wasserkraft.



**Abbildung 1-2: durchschnittliche Stromgestehungskosten für typische Modellanlagen unterschiedlicher Größenklassen die 2010 und 2020 erstmals Strom produzieren [2]**

Stromgestehungskosten beinhalten die Kapitalkosten der Anlage, Brennstoffkosten, Kosten für CO<sub>2</sub>-Emissionsrechte sowie Betriebs- und Wartungskosten. Sie variieren stark je nach Energieträger, Art, Größe (Leistung) und Alter der erzeugenden Anlage (siehe Abbildung 1-2). So können alte, bereits abgeschriebene bzw. amortisierte Anlagen günstig Strom erzeugen, da keine Kapitalkosten mehr auftreten (siehe Abbildung 1-3) [2]. Dadurch können solche alten und ineffizienten Anlagen günstig Strom produzieren, obwohl sie mehr Ressourcen für denselben Stromertrag benötigen und damit unnötig viel CO<sub>2</sub>-Emissionen erzeugen.



**Abbildung 1-3: Zusammensetzung Stromgestehungskosten ohne Wartungs- und Betriebskosten– Prognose für 2020 [2]**

Die Europäische Union versucht dem mit dem europäischen Emissionshandelssystem (European Union Emission Trading System, EU ETS) entgegen zu treten. Dabei handelt es sich um das erste grenzüberschreitende Emissionsrechtssystem der Welt, das versucht die EU Klimaziele unter marktwirtschaftlichen Bedingungen zu erreichen. Durch dieses System sollen Emissionen dort zurückgehen, wo dies am effizientesten erreicht werden kann. Es werden vor allem die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromerzeuger und der Großindustrie erfasst, die im Weiteren für die von ihnen emittierten CO<sub>2</sub>-Mengen entsprechenden Zertifikate vorweisen können müssen, da ansonsten eine hohe Geldstrafe droht [4]. Während beispielsweise bei der Erzeugung elektrischer Energie in Gas-GuD-Anlagen pro erzeugter MWh Strom Emissionen in Höhe von etwa 0,44 Tonnen CO<sub>2</sub> verursacht werden, gilt die Erzeugung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Energieträgern als CO<sub>2</sub>-neutral. [5]

Bei einer nachhaltigen Bewirtschaftung wird das CO<sub>2</sub>, das bei der Biomassenutzung frei wird, wieder in der neuen Biomasse gebunden. Dadurch wird nicht mehr CO<sub>2</sub> freigesetzt als zuvor gebunden wurde, und man kann von einem CO<sub>2</sub>-neutralem Prozess sprechen. Somit gibt es wichtige ökonomische und ökologische Gründe, die für Biomasse sprechen.

So konnten laut Lebensministerium [6] im Jahr 2011 in Österreich durch die Steigerung der Energieeffizienz und die Forcierung des Einsatzes erneuerbarer Energie Treibhausgasemissionen im Umfang von 15,8 Mio t CO<sub>2</sub>-Äquivalent vermieden werden (siehe Abbildung 1-4).

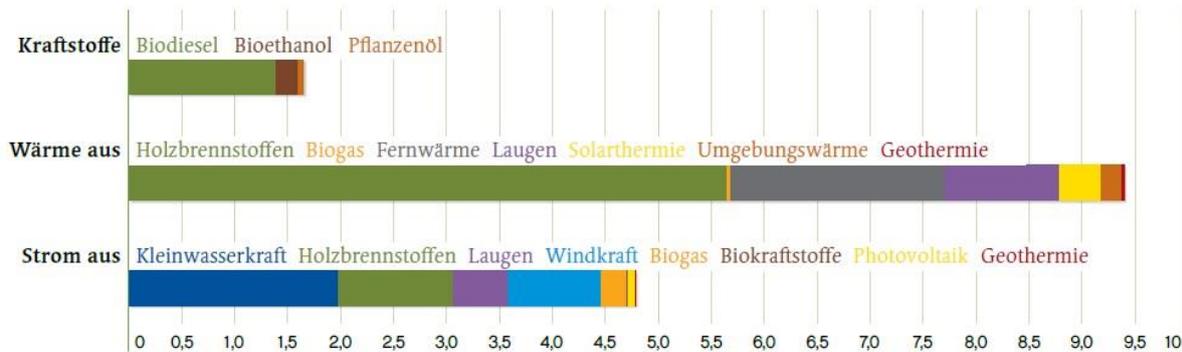


Abbildung 1-4: Vermiedene CO<sub>2</sub>-Äquivalent Emissionen durch die Nutzung erneuerbarer Energie in den Sektoren Kraftstoffe, Wärme und Strom ohne Großwasserkraft – vermiedene Emissionen 2011 [6]

Energie aus Biomasse dient hauptsächlich zur Wärmeerzeugung. Es werden aber auch Biotreibstoffe daraus hergestellt, wobei den Großteil daran nimmt Biodiesel ein. Eine weitere Nutzung ist die Stromerzeugung. Der Verbrauch von Biomasse für diese Zwecke wird mit den Jahren zunehmen (siehe Abbildung 1-5).

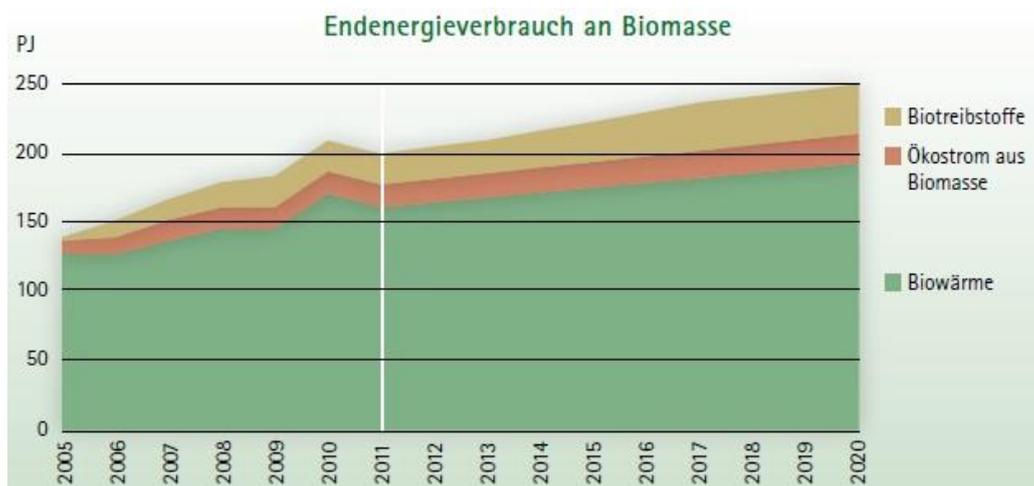


Abbildung 1-5: Entwicklung des Endenergieverbrauchs an Biomasse von 2005 bis 2011 und die Ausbaupotentiale bis 2020 [7]

Eine andere Art, sie effizient zu nutzen, ist daraus sogenannte „Second Generation Fuels“ (z.B. Fischer-Tropsch-Diesel, synthetisches Methanol, Bio-Wasserstoff) oder „Substitute Natural Gas“ zu erzeugen [8]. Der Vorteil solch einer Umwandlung besteht in der höheren Energiedichte der Treibstoffe und ihrer Nutzung in bereits bestehenden Anlagen.

Biomasse ist aber nicht nur Holz. Laut Kaltschmitt et al. [9] fallen sämtliche Stoffe organischer Herkunft (d.h. kohlenstoffhaltige Materie) unter den Begriff Biomasse. Die Anzahl an Biomasse-Anlagen, die Holz verwerten hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Da Holz vor allem auch in der Papierindustrie benötigt wird, sind die Preise für Holz wegen der großen Nachfrage in den letzten Jahren stark gestiegen. Da die Brennstoffkosten einen Großteil der Kosten einer Biomasse-Anlage ausmachen wird nach Alternativen gesucht.

Diese alternativen Brennstoffe benötigen nicht nur eine an ihre Stückigkeit und Lagereigenschaften angepasste Logistik, sondern aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen und Eigenschaften muss für eine störungsfreie Verwertung auch auf die Feuerungs- oder Vergasungsanlage sowie die Abgasstrecke eingegangen werden.

Durch eine geänderte Zusammensetzung des Brennstoffs ändert sich z.B. auch die Zusammensetzung der Asche. Da Asche abhängig von ihrer Zusammensetzung ab einer gewissen Temperatur erweicht, kann bei Überschreiten dieser Temperatur die Anlage durch Ablagerungen der geschmolzenen Asche an den Heizflächen und an den Wänden des Rauchgaskanals Probleme bereiten, die im Weiteren zu Anlagenausfällen führen können. Deshalb sollte man über das Schmelzverhalten der Asche und die Betriebstemperaturen Bescheid wissen. Vor allem in einer Wirbelschichtfeuerung oder Wirbelschichtvergasung spielt das Schmelzverhalten eine tragende Rolle. Bei Wirbelschichten ist ein Bettmaterial aus Sand notwendig, wodurch sich zusätzlich zu Ablagerungen der geschmolzenen Asche auch Agglomerationen aus Asche und Bettpartikeln bilden können, die einen weiteren Betrieb unmöglich machen. Wenn notwendig, besteht auch die Möglichkeit über Additive, die dem Brennstoff beigemischt werden, das Ascheschmelzverhalten zu beeinflussen.

Mehr dazu in den folgenden Kapiteln.

## 2. Grundlagen

Dieses Kapitel stellt eine Zusammenfassung über die Verfahren, Prozesse und chemischen Abläufe dar, die die Grundlagen für die in dieser Arbeit getätigten Versuche und Erkenntnisse bilden. Es wird kein Anspruch auf Vollständigkeit gestellt. Bei weiterem Interesse soll auf die angegebenen Quellen verwiesen werden.

Zur Nutzung der in der Biomasse enthaltenen chemisch gebundenen Energie muss diese verbrannt werden. Durch die Umwandlung des Primärenergieträgers Biomasse in einen Sekundärenergieträger erschließt sich die zusätzliche Möglichkeit der Verwendung in einer Verbrennungskraftmaschine. Bei solch einer Umwandlung kommt es in der Regel zu einer Änderung des Aggregatzustandes, die den zumeist festen biogenen Brennstoff in einen flüssigen oder gasförmigen Energieträger umwandelt. Verfahren dafür können laut Kaltschmitt et al. [9] folgend gegliedert und definiert werden:

- Physikalisch-chemisches Verfahren
- Bio-chemisches Verfahren
- Thermochemisches Verfahren

Die so entstandenen Sekundärenergieträger haben gegenüber ihrer vorherigen Form vor allem den Vorteil, dass sie leichter von unerwünschten Bestandteilen gereinigt werden können und ihre Energiedichte höher wird, zudem sind sie besser zu transportieren und zu dosieren.

### Physikalisch-chemische Verfahren

Diese Verfahren finden bei ölhaltigen biogenen Stoffen Anwendung. Durch Extraktion und/oder Pressung werden pflanzliche Öle gewonnen, die nach weiterer Veredelung in Konversionsanlagen in herkömmlichen Verbrennungsmotoren ihre Anwendung finden können.

### Bio-chemische Verfahren

Hierbei finden biologisch induzierte, chemische Transformationsvorgänge statt. Durch Mikroorganismen wird Biomasse zu einem Sekundärenergieträger umgewandelt. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind die unterschiedlichen Arten der Gärung (mögliche Endprodukte: Biogas, Ethanol, ...).

### Thermochemische Verfahren

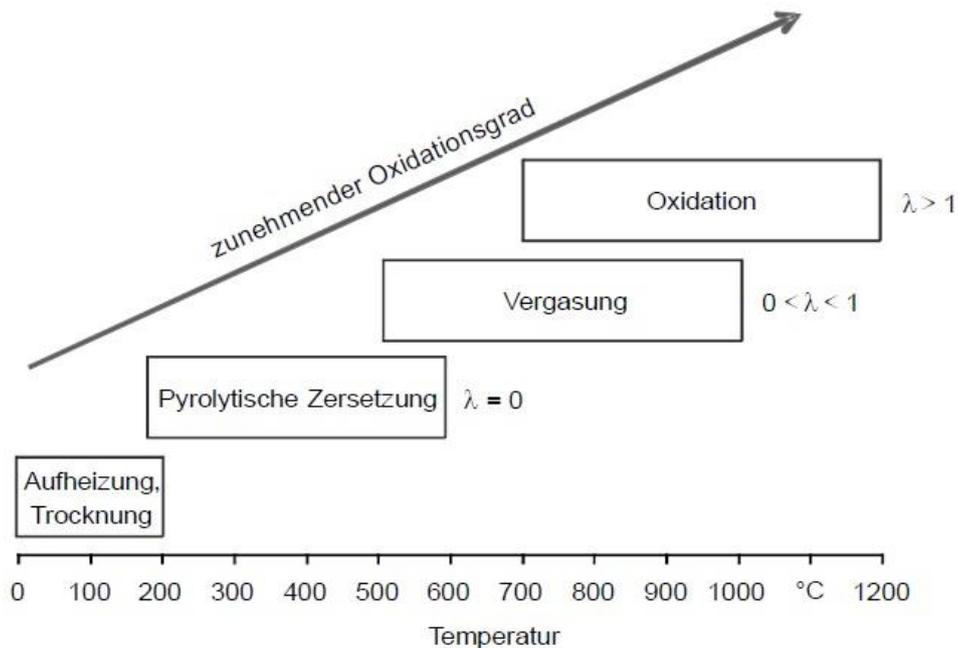
Nach Kaltschmitt et al. [9] handelt es sich bei thermochemischen Verfahren um wärmeinduzierte Umwandlungsprozesse. Dabei unterliegen die biogenen Festbrennstoffe unter Wärmeeinwirkung einer chemischen Veränderung, die zu einer Freisetzung thermischer Energie und/oder zu einer Veredelung des Energieträgers führt. So ist es möglich einen Brennstoff in einen sekundären Energieträger umzuwandeln, der zu einer anderen Zeit und an einem anderen Ort vollständig oxidiert werden kann. Die Phasen der thermochemischen Umwandlung lauten:

- Trocknung und Aufheizung des Brennstoffs
- Pyrolyse
- Vergasung
- Verbrennung

Für die vorliegende Arbeit ist nur das thermochemische Verfahren der sogenannten thermochemischen Vergasung relevant, weshalb im Weiteren nur auf dieses näher eingegangen wird.

## 2.1. Thermochemische Umwandlung

Die thermochemische Umwandlung kann in vier unterschiedliche Phasen unterteilt werden. Diese können je nach Prozessschritt weitgehend unabhängig voneinander und deshalb parallel zueinander aber auch in gegenseitiger Interaktion miteinander ablaufen (siehe Abbildung 2-1).

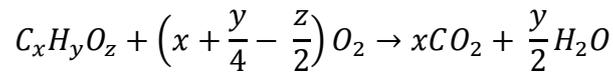


**Abbildung 2-1: Phasen der thermochemischen Umwandlung [9]**

Die Unterschiede zwischen den Phasen begründen sich in den verschiedenen physikalischen und chemischen Reaktionen als auch in den unterschiedlichen Temperaturniveaus, in denen sie ablaufen [9]. Auch der für die Reaktionen zur Verfügung stehende Sauerstoff, in Abbildung 2-1 als Luftzahl oder Luftüberschusszahl  $\lambda$  dargestellt, spielt eine wichtige Rolle.

Die Luftzahl beschreibt den Luftüberschuss als Verhältnis der tatsächlichen Luftmenge zu der für eine vollständige (stöchiometrische) Oxidation notwendigen Luftmenge. Es handelt sich dabei also um eine dimensionslose Kennzahl. Begreiflicherweise ist  $\lambda = 1$  einer vollständigen, stöchiometrischen Umsetzung zuzuordnen,  $\lambda > 1$  entspricht Luftüberschuss,  $\lambda < 1$  Luft- bzw. Sauerstoffmangel [10]. Sie kann mit folgenden Formeln berechnet werden:

Die allgemeine Reaktionsgleichung einer Oxidation eines  $C_xH_yO_z$  Kohlenwasserstoffs lautet [11]:



Daraus lässt sich der minimale Sauerstoffbedarf für eine stöchiometrische Verbrennung wie folgt ableiten [11]:

$$O_{2st} = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \quad \left[ \frac{kmol O_2}{kmol BS} \right]$$

Der minimale Luftbedarf ( $L_{min}$ ) ist die Luftmenge, die dem stöchiometrischen Sauerstoffbedarf entspricht. Für Berechnungen wird in Luft ein konstanter Sauerstoffgehalt von 21% angenommen, somit kann wie folgt der minimale Luftbedarf berechnet werden [11]:

$$L_{min} = \frac{1}{0,21} O_{2st} \quad \left[ \frac{kmol Luft}{kmol BS} \right]$$

Die Luftzahl ist nun definitionsgemäß das Verhältnis der tatsächlich zugeführten Luftmenge zur, für eine stöchiometrische Oxidation notwendigen Luftmenge, was wiederum dem Verhältnis des tatsächlichen Sauerstoffanteils zum Minimalen entspricht [11]:

$$\lambda = \frac{L}{L_{min}} = \frac{O_2}{O_{2st}}$$

Laut Karl [10] ist die Vergasung mit Luft als Vergasungsmittel ( $\lambda < 1$ ) mit einer unterstöchiometrischen Verbrennung gleichzusetzen. Während das Rauchgas bei einer stöchiometrischen Verbrennung durch komplette Umsetzung der Verbrennungsenthalpie adiabate Temperaturen bis zu 1800°C erreicht, ist die Temperatur des Synthesegases nach der Vergasung niedriger.

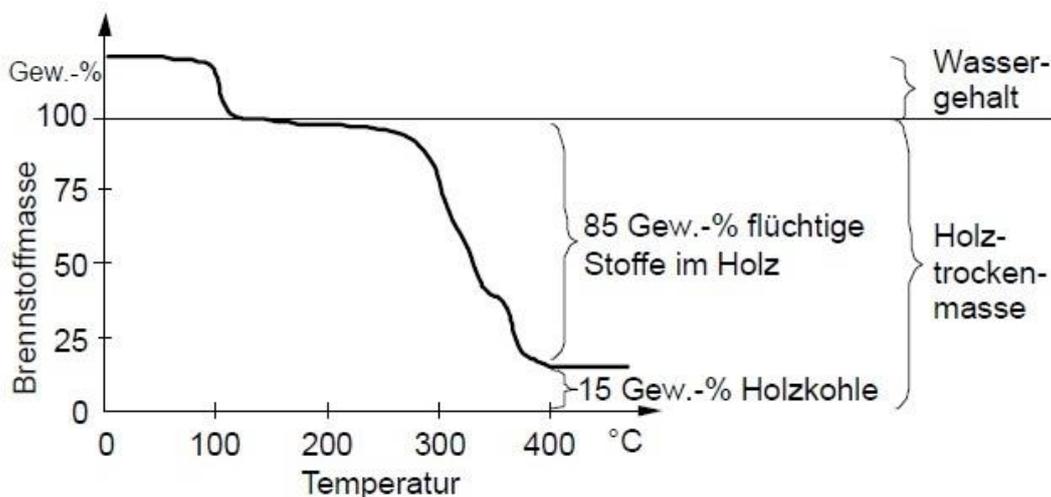
Für die Erzeugung eines Sekundärenergieträgers ist deshalb eine Oxidation nicht förderlich, da sich dadurch der Energieinhalt des Energieträgers mindert. Für die Herstellung eines Sekundärenergieträgers mit hohem Energieinhalt wird Wärme für die Vergasungsreaktionen benötigt, worauf später näher eingegangen wird. Wird diese Wärme nun durch eine unterstöchiometrische Verbrennung aus dem zu vergasenden Brennstoff generiert, nennt man dies einen autothermen Prozess. Bei externer Wärmezufuhr ist es ein allothermer Prozess.

## Aufheizung und Trocknung

Die erste Phase, die Aufheizung und Trocknung des biogenen Festbrennstoffs, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Kette, da es der langsamste ist. Es wird der Brennstoff erwärmt und gleichzeitig der enthaltene Wassergehalt verdampft [10].

Nach Kaltschmitt et al. [9] ist der Temperaturanstieg im Wesentlichen vom Wassergehalt des Brennstoffs abhängig und erfolgt zu Beginn sehr langsam, da er durch die hohe Verdampfungsenthalpie des Wassers bis zur vollständigen Trocknung stark gebremst wird. Bei Nadelhölzern können große Erwärmungsgradienten dazu führen, dass die Zellwände gesprengt werden. Der Grund dafür ist, dass die Leitungsbahnen, die für den Wassertransport zuständig waren, durch erweichtes Harz verklebt werden und sich der Druck innerhalb der Bahnen durch das Verdampfen des Wassers drastisch erhöht. Die dadurch entstehenden Risse führen zu einem schnelleren Temperatúrausgleich und zu einer schnelleren Trocknung.

Sobald sich das im Brennstoff gebundene Wasser verflüchtigt hat, beginnt die nächste Phase, die pyrolytische Zersetzung. Anhand der folgenden Abbildung 2-2 erkennt man das an der stark abnehmenden Brennstoffmasse ab ca. 200°C [9].



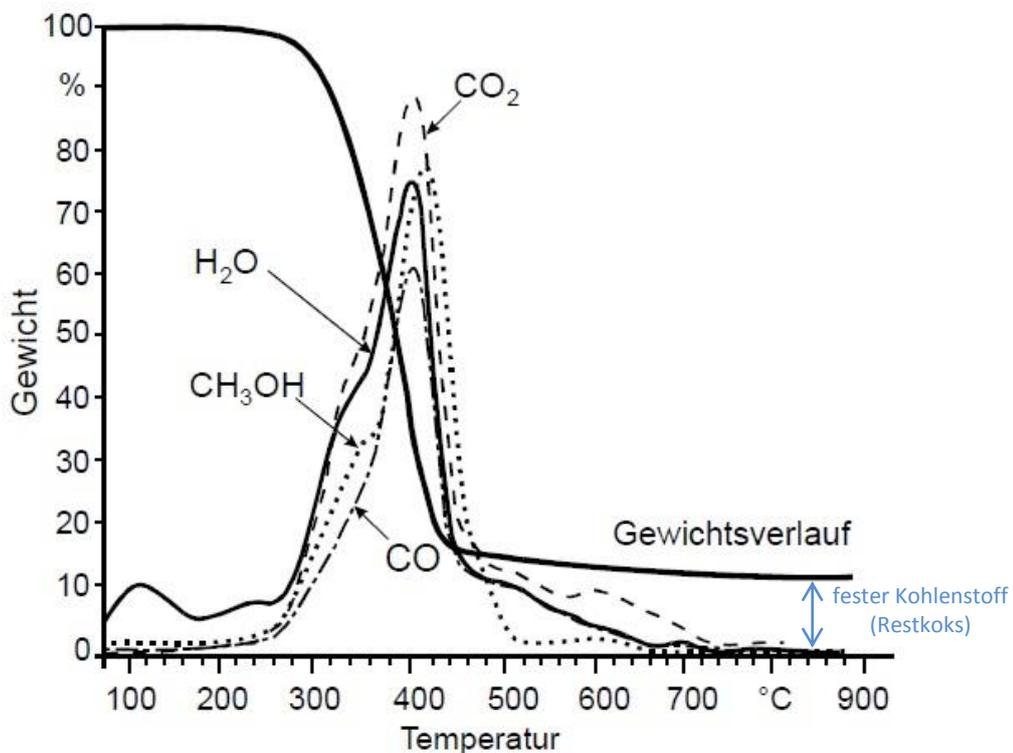
**Abbildung 2-2: Thermisches Verhalten von Biomasse, dargestellt am Beispiel von feuchtem Holz als Massenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Erwärmung ohne Sauerstoffzufuhr [9]**

## Pyrolytische Zersetzung

Die 2. Phase beginnt nach Kaltschmitt et al. [9] je nach Brennstoff zwischen ca. 150°C und 220°C. Ab der entsprechenden Temperatur werden bei der pyrolytischen Zersetzung die ersten Makromoleküle wie z. B. Cellulose, Stärke und Proteine irreversibel aufgebrochen und zerstört. Dieser Vorgang findet ohne Sauerstoff statt. Selbst wenn es in sauerstoffreicher

Umgebung passiere, würde die Zersetzung zu Beginn ohne Reaktion mit Sauerstoff ablaufen. Der Grund dafür ist, dass während der Zersetzung eine große Menge an Zersetzungsprodukten ausströmt und ausdampft, wodurch der Sauerstoff der Umgebung im Allgemeinen nicht an den Brennstoff heran kann.

In Abbildung 2-3 soll nach Kaltschmitt et al. [9] die pyrolytische Zersetzung am Beispiel von Holz gezeigt werden. Bei ca. 200°C beginnt die Bildung von Wasser (H<sub>2</sub>O), Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Methanol (CH<sub>3</sub>OH) aus dem trockenen Festbrennstoff. Bei ca. 500°C ist die pyrolytische Zersetzung weitestgehend abgeschlossen. Wie in Abbildung 2-3 zu sehen, ist ab dieser Temperatur fast kein Gewichtsverlust zu erkennen. Bei diesen Überresten handelt es sich um festen Kohlenstoff, im Weiteren als Restkoks bezeichnet.



**Abbildung 2-3: Abbau von trockenem Buchenholz unter Temperatureinwirkung [10]**

Neben Wasserdampf und den oben erwähnten Gasen bilden sich flüchtige Kohlenwasserstoffe, die als Biomasse-Teer bezeichnet werden. Es verbleibt ein fester Rückstand, der zum größten Teil aus Kohlenstoff und Asche besteht und rund 20% des eingesetzten biogenen Festbrennstoffs ausmacht (siehe Abbildung 2-2 und Abbildung 2-3) [8]

## Vergasung

Diese Phase beginnt bei einer Temperatur von etwa 700°C und unter Verwendung eines Vergasungsmittels. Als solches kann Luft/reiner Sauerstoff (vgl. dazu Abbildung 2-1) oder aber auch Wasserdampf dienen, wobei eine Vergasung mit Wasserdampf Reformierung genannt wird.

Bei der Vergasung werden die bei der Pyrolyse produzierten Kohlenwasserstoffe und der übrig gebliebene feste Kohlenstoff, wie zuvor erwähnt Restkoks genannt, weiter umgewandelt. Die dabei ablaufenden Vergasungsreaktionen sind in den folgenden Tabellen (Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2) zusammengefasst.

**Tabelle 2-1: heterogene Vergasungsreaktionen [8]**

Oxidation von Kohlenstoff	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -406 \text{ kJ/mol}$
Partielle Kohlenstoffoxidation	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_R = -123 \text{ kJ/mol}$
Heterogene Wassergasreaktion	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H_R = +119 \text{ kJ/mol}$
Boudouard-Reaktion	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_R = +162 \text{ kJ/mol}$
Hydrierende Vergasung	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H_R = -87 \text{ kJ/mol}$

**Tabelle 2-2: homogene Vergasungsreaktionen [8]**

Oxidation von Kohlenmonoxid	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -283 \text{ kJ/mol}$
Knallgas-Reaktion	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$\Delta H_R = -242 \text{ kJ/mol}$
Methanverbrennung	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$\Delta H_R = -802 \text{ kJ/mol}$
Shift-Reaktion	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$
Methan-Reformierung	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$

Nach Karl [10] findet durch Zufuhr von Luft eine exotherme, partielle Oxidation des Brennstoffs statt. Die endothermen Vergasungsreaktionen werden erst durch die bei der partiellen Oxidation entstehende Wärme ermöglicht. Das entstehende Synthesegas ist durch  $\lambda < 1$  nicht vollständig oxidiert, die nicht umgesetzte Reaktionsenthalpie des Brennstoffs bleibt in chemisch gebundener Form als Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Methan erhalten. Wie in Abbildung 2-4 gezeigt wird, nimmt der Heizwert des entstehenden Synthesegases mit

sinkender Luftzahl zu, während begreiflicherweise die Reaktionstemperatur abnimmt. Diese Temperaturreduktion wird durch den geringen Stickstoffgehalt im Synthesegas gemindert. Der inerte Stickstoff der Luft bei  $\lambda < 1$  (der Sauerstoff ist gänzlich umgesetzt) bzw. die überschüssige Luft, bei  $\lambda > 1$  im Synthesegas, wird durch die Reaktionswärme erhitzt. Deshalb ist die Temperaturreduktion des Synthesegases bei Luftüberschuss größer als bei Luftmangel. Bei Temperaturen unter  $800^\circ\text{C}$  kommen aus Gründen der Reaktionsgeschwindigkeit die endothermen Vergasungsreaktionen zum Erliegen. Das Gas entspricht in seiner Zusammensetzung einem Pyrolysegas.

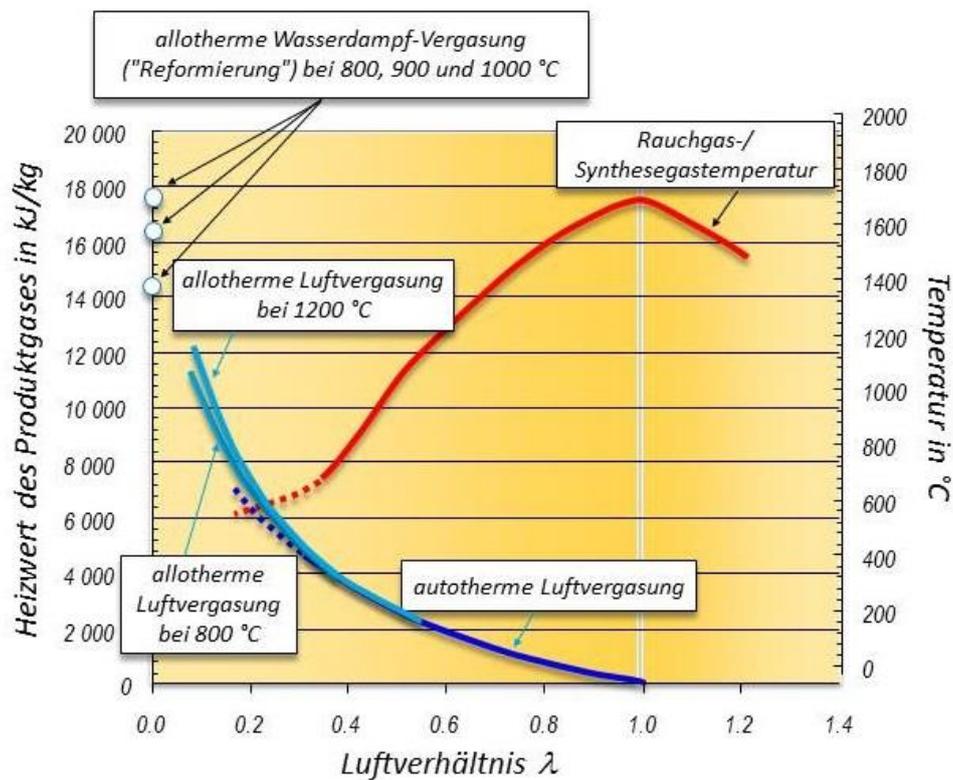


Abbildung 2-4: Einfluß des Luftverhältnisses auf den Heizwert des Synthesegases [12]

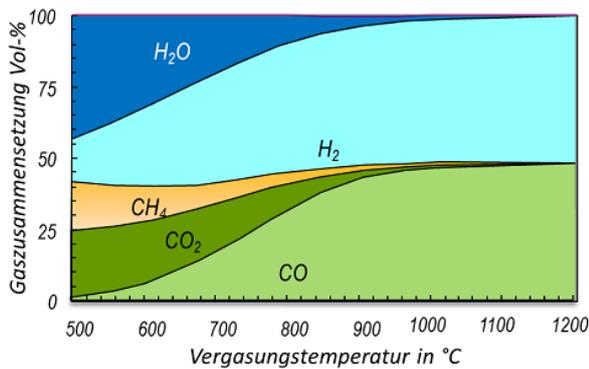
Der Vergasungsprozess ist wie erwähnt ein endothermer Vorgang, die nötige Wärme ist auf hohem Temperaturniveau bereitzustellen. Wird die Prozesswärme, wie bereits erwähnt, innerhalb des Prozesses durch partielle Oxidation des Brennstoff erzeugt, wird von einer autothermen Vergasung gesprochen. Um, wie in Abbildung 2-4, bei geringer Luftzahl oder bei Verwendung von Wasserdampf als Vergasungsmittel einen hohen Heizwert zu ermöglichen, muss die dafür notwendige Wärme von außerhalb bereitgestellt werden, was als allotherme Vergasung bezeichnet wird. Die Wasserdampfvergasung funktioniert demnach nur im allothermen Betrieb. Aus Sauerstoffmangel laufen als Vergasungsreaktionen vorwiegend die heterogene Wassergasreaktion, die hydrierende

Vergasung, die Shift-Reaktion und die Methan-Reformierung ab (siehe Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2). Das Synthesegas einer allothermen Wasserdampfvergasung hat deshalb einen hohen Wasserstoffgehalt, und durch dass keine partielle Oxidation des Brennstoffs sowie keine Verdünnung mit Luft-Sickstoff stattfindet, einen hohen Heizwert (siehe Abbildung 2-4).

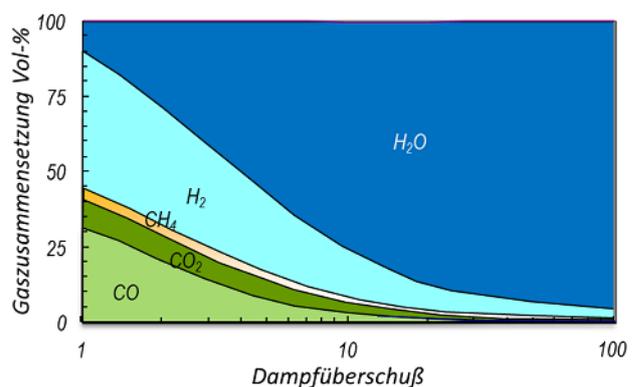
Für die Wasserdampfvergasung eignen sich prinzipiell nur Wirbelschichtvergaser, da hier durch die gute Durchmischung ein ausreichender und gleichmäßiger Eintrag der allotherm eingebrachten Wärme erfolgt [10]. Im Weiteren wird deshalb in Kapitel 2.2 ausschließlich dieses Vergaserkonzept detaillierter behandelt.

Die sich einstellende Gaszusammensetzung, bzw. der Reaktionsfortschritt der einzelnen chemischen Abläufe hängt aber nicht nur stark von der Temperatur ab, sondern auch vom Druck, vom Dampfüberschuss (siehe Abbildung 2-5) und der Verweilzeit.

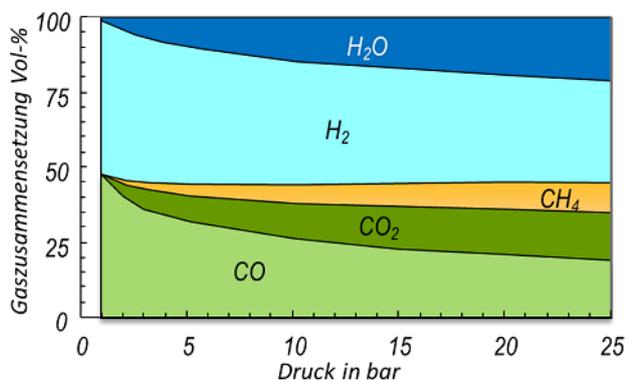
*Gleichgewichtszusammensetzung bei einer Wasserdampfvergasung von HHS bei 5 bar*



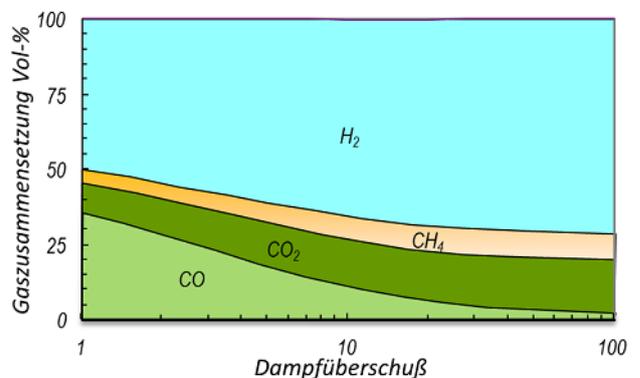
*Gleichgewichtszusammensetzung bei einer Wasserdampfvergasung von HHS bei 800°C*



*Gleichgewichtszusammensetzung bei einer Wasserdampfvergasung von HHS bei 1000°C*



*Gleichgewichtszusammensetzung nach Kondensation des Wasserdampfanteils bei einer Wasserdampfvergasung von HHS bei 800°C*



**Abbildung 2-5: Abhängigkeit der theoretisch erreichbaren Synthesegaszusammensetzung von den Reaktionsbedingungen [12]**

Nach Karl [10] erhöht sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit steigender Temperatur der Gehalt von Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Synthesegas. Mit steigendem Druck verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht zugunsten von Methan und Kohlendioxid. Die in Abbildung 2-5 gezeigten Gleichgewichte werden aber zumeist nicht erreicht, da die Verweilzeit der Gase im Reaktor in der Regel zu kurz ist um eine vollständige Umsetzung des Brennstoffs zu erreichen.

## 2.2. Wirbelschichttechnik

Eine Wirbelschicht basiert auf dem Verfahrensprinzip der Fluidisierung: Eine Schüttung aus Feststoffpartikeln, zumeist Sand, wird in einen fluidähnlichen Zustand versetzt, sobald sie von einem aufwärtsgerichteten Fluidstrom (z.B. Luft oder Wasserdampf) mit einer bestimmten Geschwindigkeit durchströmt wird [13]. Wird die Anströmgeschwindigkeit  $w$  von Null ausgehend erhöht, werden in der Wirbelschicht folgende Zustände erreicht (siehe Abbildung 2-6):

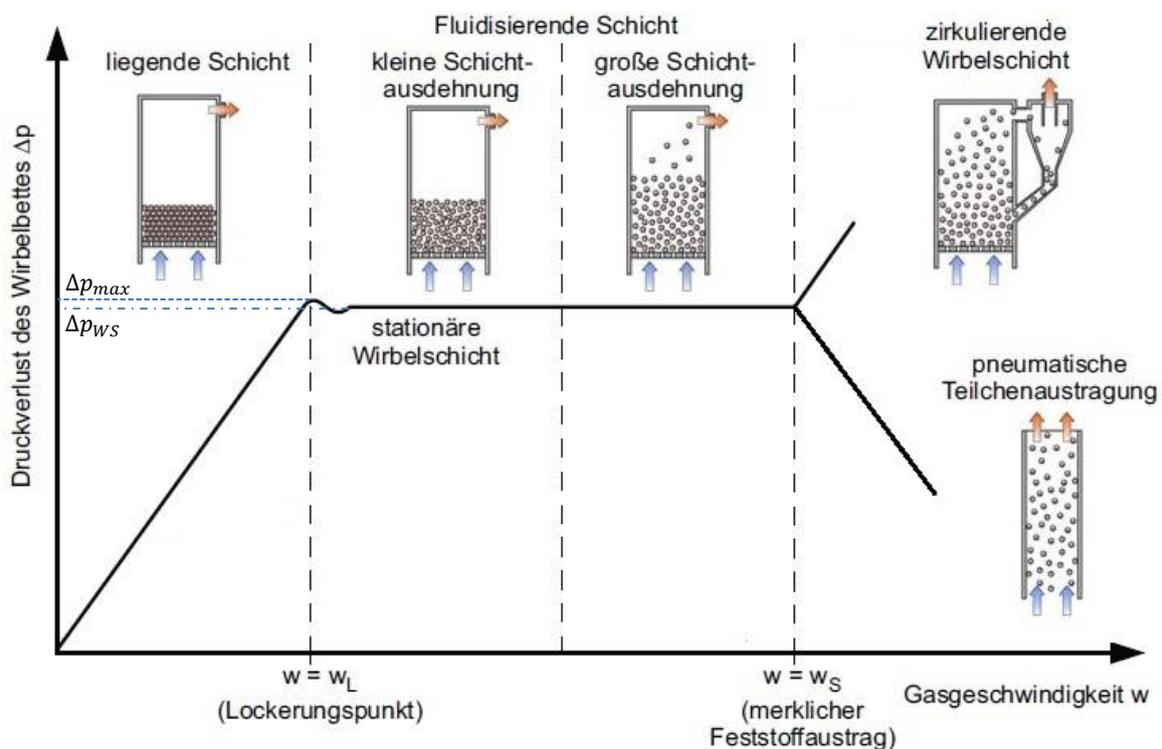


Abbildung 2-6: Druckverlust über Gasgeschwindigkeit (auf leeren Bettquerschnitt bezogen) nach [14]

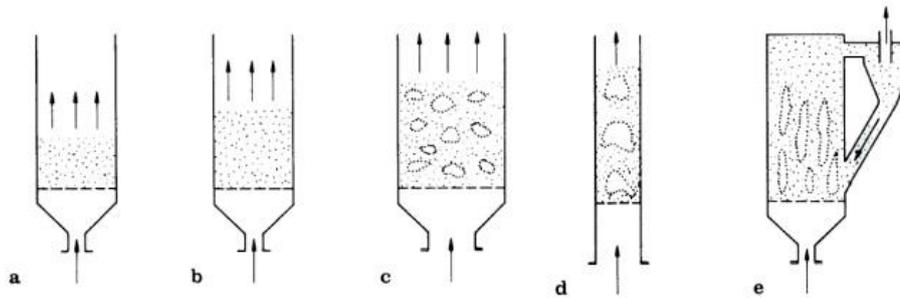
Laut Werther [13] entspricht die Wirbelschicht bis zu einer Anströmgeschwindigkeit von  $w_L$  einer Festbettvergasung (siehe Abbildung 2-6). Erst ab dieser Geschwindigkeit herrscht ein Gleichgewicht zwischen dem Druckverlust beim Durchströmen und dem um den Auftrieb geminderten Gewicht des Bettmaterials pro Flächeneinheit des Bettquerschnitts, siehe folgende Gleichung:

$$\Delta p = \frac{A * H_{WS} * (1 - \varepsilon_{WS}) * (\rho_s - \rho_f) * g}{A}$$

Das Bettmaterial wird dann vom Fluidstrom getragen und gerät in eine selbstdurchmischende Bewegung. Zunächst entsteht eine stationäre Wirbelschicht. In diesem Zustand hat die Wirbelschicht die Eigenschaften einer Flüssigkeit, man spricht deshalb von Fluidisierung. Die Wirbelschicht gehorcht dem Archimedischen Prinzip, spezifisch leichtere Objekte (Brennstoffe) schwimmen auf, während schwerere absinken. [14]

„Vor Einsetzen der Fluidisierung wird abhängig vom eingesetzten Stoffsystem ein Wert  $\Delta p_{\max} > \Delta p_{WS}$  aufgrund der Ursprungsverfestigung des Gutes infolge des Eigengewichts oder aktiver Verdichtung erreicht. Beim Überschreiten des Lockerungspunktes wird durch die einsetzende Fluidisierung die Anfangsverfestigung zerstört, und der Druckverlust fällt im Wirbelschichtbereich auf den Gleichgewichtswert  $\Delta p_{WS}$ .“ [15] (vgl. dazu auch Abbildung 2-6).

Bei weiterer Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit findet bei einer Fluidisierung mit einer Flüssigkeit eine gleichmäßige Expansion der Wirbelschicht statt. Wird allerdings, wie in dieser Arbeit im Weiteren von Bedeutung, mit einem Gas fluidisiert, bilden sich feststoffreiche Gasblasen. Deren Größe nimmt mit der ansteigenden Höhe zu, da sie koaleszieren. Bei engen Reaktoren bilden sich dadurch bald Blasen über den gesamten Querschnitt, die den Reaktor dann kolbenartig als ‚stoßende‘ Wirbelschicht durchlaufen [13] (siehe Abbildung 2-7 c und d).



**Abbildung 2-7: Wirbelschichtzustände [13]**

Ab einer bestimmten Anströmgeschwindigkeit ( $w_s$ ) findet ein Feststoffaustrag aller Partikelfractionen statt. Werden dabei die ausgetragenen Partikel über einen Rückfuhrzyklon wieder zurück in den Reaktor geführt, steigt auch der Druckverlust weiter an und man spricht von einer zirkulierenden Wirbelschicht (siehe Abbildung 2-6 und Abbildung 2-7 e). Ohne Rückführung handelt es sich um einen pneumatischen Partikelaustrag, und der Druckverlust sinkt begrifflicherweise durch die Reduktion des Bettmaterials (siehe Abbildung 2-6). [13]

Um einen Austrag zu vermeiden wird bei stationären Wirbelschichten oberhalb der Wirbelschicht eine Querschnittsvergrößerung realisiert, das sogenannte Freeboard, wodurch sich die Strömungsgeschwindigkeit und damit der Austrag des Wirbelschichtinhalts verringert. Das Freeboard dient im Fall der Wirbelschichtvergasung auch als Vergasungszone und ermöglicht dem Gas längere Verweilzeiten für eine vollständigeren Reaktionsfortschritt der oben beschriebenen Vergasungsreaktionen (siehe Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2).

Natürlich spielt auch das Bettmaterial aus verschiedenen Gründen eine wichtige Rolle. An dieser Stelle soll auf Geldarts diesbezügliche Einteilung nach Partikelgröße und Partikeldichte verwiesen werden [15]. Ein anderer Grund sind mehr oder weniger erwünschte Wechselwirkungen, die zwischen dem Bettmaterial und dem Brennstoff ablaufen können. So können beispielsweise katalytisch aktive Materialien (z.B. Kalkstein, Dolomit oder Olivin) als Bettmaterial gewählt werden und damit die Vergasungsreaktionen und der Teerumsatz gefördert werden [9]. Durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen biogener Festbrennstoffe ergeben sich aber auch Probleme, die das Bettmaterial miteinbeziehen. Es können sich Agglomerationen zwischen aufgeschmolzenen Aschepartikeln und Partikeln des Bettmaterials bilden [16].

Laut Werther [13] sind die wesentlichen Vorteile einer Wirbelschicht aufgrund einer vollständigen Durchmischung und der dadurch fluidähnlichen Eigenschaften:

- in der gesamten Wirbelschicht herrscht eine einheitliche Temperatur
- gute Wärmeübergangswerte auf die in der Wirbelschicht eingetauchten Heiz- und Kühlflächen
- erleichtertes Feststoff-Handling
- große Austauschfläche zwischen Gas und Feststoff

### **2.3. Biomasse**

Nach Kaltschmitt et al. [9] werden sämtliche Stoffe organischer Herkunft (d.h. kohlenstoffhaltige Materie) als Biomasse verstanden. Darunter fallen alle lebenden sowie toten (aber noch nicht fossilen) Pflanzen und Tiere, deren direkte und durch technische Umwandlung und/oder durch eine stoffliche Nutzung entstandenen Rückstände. In der vorliegenden Arbeit ist Biomasse allerdings ausschließlich pflanzlichen Ursprungs.

Elementar betrachtet besteht die Pflanzentrockenmasse vor allem aus Kohlenstoff (42-47%), Sauerstoff (40-44%) und Wasserstoff (ca. 6%). Der Rest sind sogenannte Pflanzennährstoffe wie z.B. Stickstoff, Kalium, Kalzium, Phosphor, Magnesium und Schwefel (siehe Tabelle 2-3). Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind als Hauptbestandteile der Pflanze in allen organischen Verbindungen wie beispielsweise in Zucker, Fetten, Stärke, Lignin und Cellulose enthalten. Die Pflanzennährstoffe haben für den Pflanzenhaushalt wichtige Funktionen. Stickstoff ist für alle wichtigen organischen Stickstoffverbindungen wie Eiweiße, Enzyme, Vitamine, Chlorophyll und Wachstumsstoffe unerlässlich und beeinflusst die Ertrags- und Qualitätsbildung am stärksten. Phosphor ist wichtig für den Energiehaushalt und die Zellmembranen. Kalium regelt den Wasserhaushalt und ist deshalb wichtig für die Winterfestigkeit und Trockenstressanfälligkeit.

**Tabelle 2-3: Konzentrationen an Hauptelementen naturbelassener Biomasse-Festbrennstoffe im Vergleich zu Stein- und Braunkohle (Mittelwerte) [9]**

Brennstoff Biomasseart	C	H	O	N	K	Ca	Mg	P	S	Cl
	in % der Trockenmasse									
Steinkohle	72.5	5.6	11.1	1.3					0.94	<0.13
Braunkohle	65.9	4.9	23.0	0.7					0.39	<0.1
Fichtenholz (mit Rinde)	49.8	6.3	43.2	0.13	0.13	0.70	0.08	0.03	0.015	0.005
Buchenholz (mit Rinde)	47.9	6.2	45.3	0.22	0.15	0.29	0.04	0.04	0.015	0.006
Pappelholz (Kurzumtrieb)	47.5	6.2	44.1	0.42	0.35	0.51	0.05	0.10	0.031	0.004
Weidenholz (Kurzumtrieb)	47.1	6.1	44.3	0.54	0.26	0.68	0.05	0.09	0.045	0.004
Rinde (Nadelholz)	51.4	5.7	38.7	0.48	0.24	1.27	0.14	0.05	0.085	0.019
Roggenstroh	46.6	6.0	42.1	0.55	1.68	0.36	0.06	0.15	0.085	0.40
Weizenstroh	45.6	5.8	42.4	0.48	1.01	0.31	0.10	0.10	0.082	0.19
Triticalestroh	43.9	5.9	43.8	0.42	1.05	0.31	0.05	0.08	0.056	0.27
Gerstenstroh	47.5	5.8	41.4	0.46	1.38	0.49	0.07	0.21	0.089	0.40
Rapsstroh	47.1	5.9	40.0	0.84	0.79	1.70	0.22	0.13	0.27	0.47
Maisstroh	45.7	5.3	41.7	0.65					0.12	0.35
Sonnenblumenstroh	42.5	5.1	39.1	11.1	5.00	1.90	0.21	0.20	0.15	0.81
Hanfstroh	46.1	5.9	42.5	0.74	1.54	1.34	0.20	0.25	0.10	0.20
Roggenganzpflanzen	48.0	5.8	40.9	1.14	1.11		0.07	0.28	0.11	0.34
Weizenganzpflanzen	45.2	6.4	42.9	1.41	0.71	0.21	0.12	0.24	0.12	0.09
Triticaleganzpflanzen	44.0	6.0	44.6	1.08	0.90	0.19	0.09	0.22	0.18	0.14
Roggenkörner	45.7	6.4	44.0	1.91	0.66		0.17	0.49	0.11	0.16
Weizenkörner	43.6	6.5	44.9	2.28	0.46	0.05	0.13	0.39	0.12	0.04
Triticalekörner	43.5	6.4	46.4	1.68	0.62	0.06	0.10	0.35	0.11	0.07
Rapskörner	60.5	7.2	23.8	3.94					0.10	
Miscanthus	47.5	6.2	41.7	0.73	0.72	0.16	0.06	0.07	0.15	0.22
Landschaftspflegeheu	45.5	6.1	41.5	1.14	1.49	0.50	0.16	0.19	0.16	0.31
Rohrschwengel	41.4	6.3	43.0	0.87	1.94	0.38	0.17	0.17	0.14	0.50
Weidelgras	46.1	5.6	38.1	1.34					0.14	1.39
Strassengrasschnitt	37.1	5.1	33.2	1.49	1.30	2.38	0.63	0.19	0.19	0.88

Die Konzentration dieser Stoffe variiert zwischen den Pflanzenarten und hängt auch vom Standort (Klima, Boden, Düngung, etc.) ab. Molekular betrachtet bestehen Pflanzen hauptsächlich aus den drei Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin (siehe Abbildung 2-8). Der Rest sind Extraktstoffe (Fette, Harze, etc.) und Asche [9].

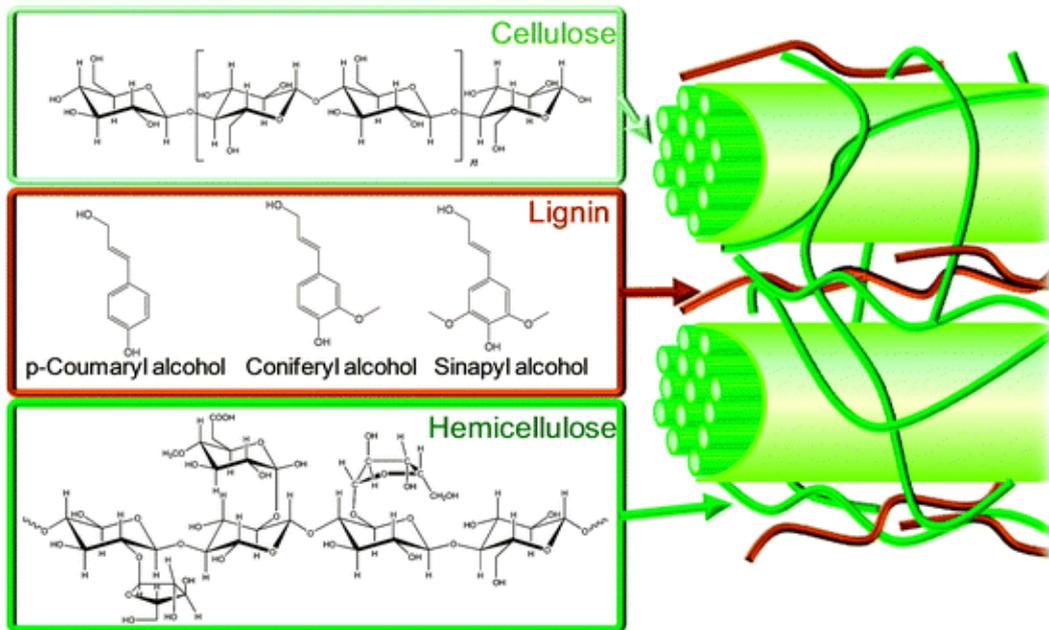


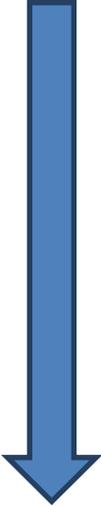
Abbildung 2-8: Hauptbestandteile von Pflanzen [17]

Laut Kaltschmitt et al. [9] bildet sich Lignin, auch Holzstoff genannt, erst sekundär als ein dreidimensionales Netzwerk in den Zellwänden aus. Dadurch wird die mechanische Festigkeit der Zellwände erhöht, die elastische Jungpflanze verholzt.

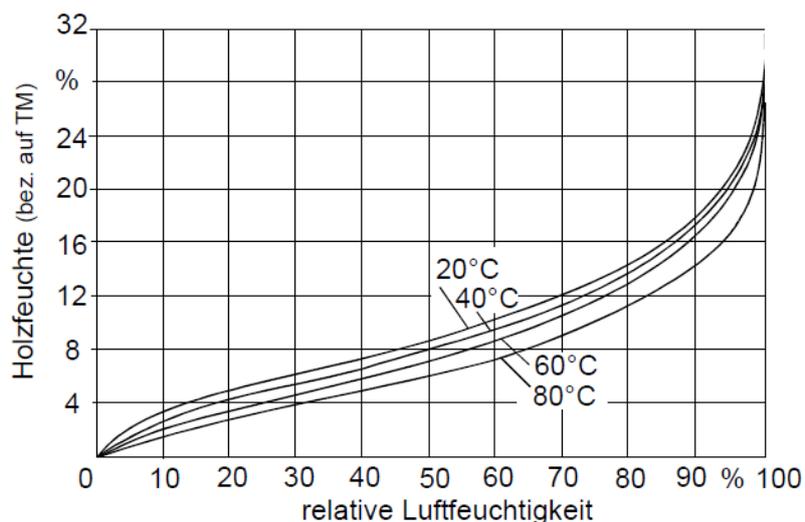
Es befindet sich aber auch Wasser in der Pflanze. Da, wie bereits erwähnt, die Phase der Trocknung in der thermochemischen Umwandlung der für den gesamten Prozess geschwindigkeitsbestimmende Teil ist, ist es von Vorteil einen möglichst trockenen Brennstoff zu verwenden.

Das in der Pflanze enthaltene Wasser kann auf unterschiedliche Arten gebunden sein (siehe Tabelle 2-4). Die Bindungskräfte der einzelnen Arten nehmen mit dem Wasseranteil zu und müssen beim Trocknen zumindest teilweise überwunden werden. Eine technische Trocknung erfolgt zumeist über Konvektion. Dabei wird ein Trocknungsmedium (z.B. Luft, Abgas, Dampf) über das feuchte Gut geleitet. Dieses Medium benötigt eine gute Wasseraufnahmefähigkeit. [9]

**Tabelle 2-4: Arten der Wasserbindung im Holz [9]**

Bindung	Wassergehalt	Merkmale	Bindungskräfte
Kapillarsorption und Adhäsion	> 25 %	feines, ungebundenes Wasser in den Zellhohlräumen, gebundenes Wasser in den Holzfasern	
Fasersättigungspunkt	19 % – 25 %	in den Holzfasern (Zellwänden) gebundenes Wasser, Holzschwind bei Wasserentzug	
Kapillarsorption	13 % – 25 %	kolloidal gebundenes Wasser, Feuchtigkeitsbewegung durch Diffusion und Kapillarkräfte	
Elektrosorption	5,7 % – 13 %	Wasser an der Micelle durch elektrische Kräfte gebunden	
Chemosorption	0 % – 5,7 %	molekulare Anziehungskräfte	

Der erreichbare Wassergehalt des Brennstoffs ist dabei vom Gleichgewichtszustand, der sich zwischen Trocknungsmedium und Brennstoff einstellt, abhängig. Die Wasseraufnahmefähigkeit von Luft nimmt mit der Temperatur zu. Wird nun Luft als Trocknungsmedium verwendet, kann diese mit höherer Temperatur mehr Wasser vom feuchten Gut aufnehmen, wie am Beispiel von Holz in Abbildung 2-9 gezeigt wird. [9]



**Abbildung 2-9: Sorptionsisothermen von Holz in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Trocknungstemperatur (TM=Trockenmasse) [9]**

Auf halmgutartige Biomassen sind die Funktionen aus Abbildung 2-9 nicht unmittelbar übertragbar. So wurden für Chinaschilf (Miscanthus) z.B. Gleichgewichtswasserkonzentrationen bestimmt, die bei über 50% Luftfeuchte um einige Prozentpunkte höher liegen als jene bei Holz.

Feste Biomasse als Brennstoff wird in der DIN EN 14961-1 mit dem Titel ‚Feste Biobrennstoffe - Brennstoffspezifikationen und -klassen‘ nach Herkunft und Quelle unterschieden und in folgende Hauptgruppen eingeteilt [18]:

- Holzartige Biomasse
- Halmgutartige Biomasse
- Biomasse von Früchten
- Definierte und undefinierte Mischungen

Die größte Bedeutung haben hier die ersten zwei Punkte. In Abbildung 2-10 ist eine genauere Unterteilung der holz- und halmgutartigen Biomasse dargestellt.

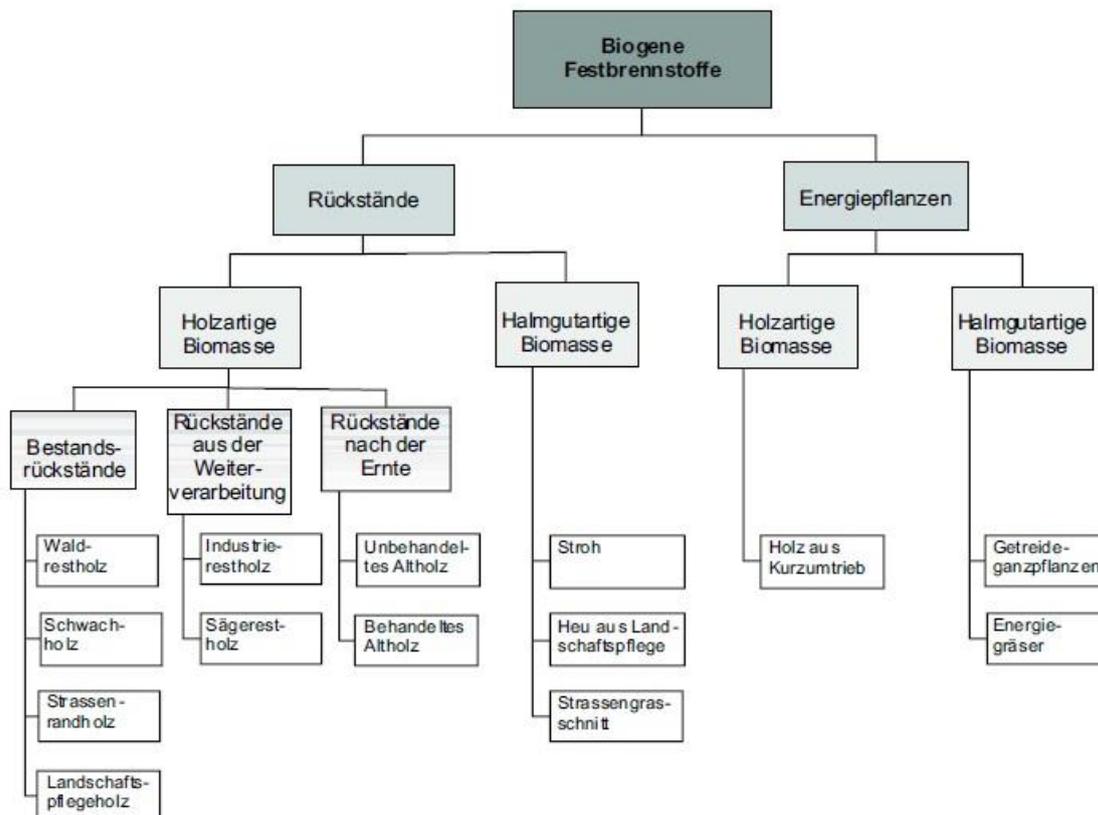


Abbildung 2-10: Unterteilung biogener Festbrennstoffe [19]

Wie in Tabelle 2-5 zu sehen ist, sind sich trockene halmgutartige Biomasse und holzartige Biomasse im Brennwert sehr ähnlich. Halmgutartige Biomasse enthält aber deutlich mehr Asche mit deutlich niedrigerem Erweichungspunkt.

**Tabelle 2-5: Verbrennungstechnische Kennzahlen naturbelassener Biomasse-Festbrennstoffe [20]**

Brennstoff / Biomasseart	Heizwert, $H_{u(wf)}$ MJ/kg	Brennwert, $H_{o(wf)}$ MJ/kg	Aschegehalt (wf) in %	Erweichungspunkt der Asche in °C
Fichtenholz (mit Rinde]	18,8	20,2	0,6	1426
Buchenholz (mit Rinde)	18,4	19,7	0,5	k. A.
Pappelholz (Kurzumtrieb)	18,5	19,8	1,8	1335
Weidenholz (Kurzumtrieb)	18,4	19,7	2,0	1283
Rinde (Nadelholz)	19,2	20,4	3,8	1440
Roggenstroh	17,4	18,5	4,8	1002
Weizenstroh	17,2	18,5	5,7	998
Triticalestroh	17,1	18,3	5,9	911
Gerstenstroh	17,5	18,5	4,8	980
Rapsstroh	17,1	18,1	6,2	1273
Weizenganzpflanzen	17,1	18,7	4,1	977
Triticaleganzpflanzen	17,0	18,4	4,4	833
Weizenkörner	17,0	18,4	2,7	687
Triticalekörner	16,9	18,2	2,1	730
Rapskörner	26,5	k. A.	4,6	k. A.
Miscanthus	17,6	19,1	3,9	973
Landschaftsplegeheu	17,4	18,9	5,7	1061
Weidelgras	16,5	18,0	8,8	k. A.
zum Vergleich:				
Steinkohle	29,7	k. A.	8,3	1250
Braunkohle	20,6	k. A.	5,1	1050

Die Zusammensetzung der schlussendlich überbleibenden Asche ist aber stark mit der Reaktionstemperatur verbunden. Bei höherer Temperatur erfolgt die Ausgasung und damit die Verflüchtigung immer vollständiger, wodurch sich die verbleibende Aschenmenge reduziert. So passiert das bei Natrium und Kalium ab etwa 500°C. Ab 600°C wird CO<sub>2</sub> aus den Carbonaten ausgetrieben, sodass sich bei Veraschungstemperaturen von 815°C keine Carbonate mehr in der Asche befinden [21].

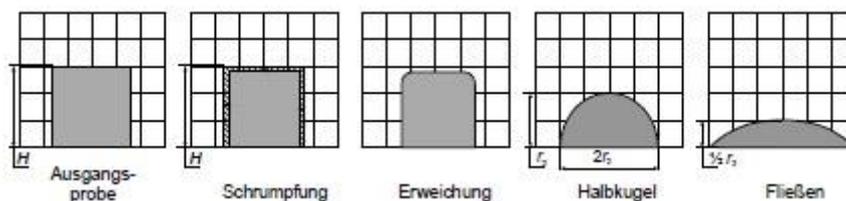
## 2.4. Auswirkungen der Zusammensetzung

### 2.4.1. Asche

Asche kann durch Ablagerungen an den Heizflächen und an den Wänden des Rauchgaskanals Probleme bereiten. Durch diese als Fouling und Slagging bezeichneten unerwünschten Vorgänge verändern sich die Strömungsverhältnisse sowie die Wärmeübergangswerte. Aber auch durch die Notwendigkeit des Ascheabtransports aus dem Brennraum bzw. der Vergasungszone können Probleme auftreten.

Diese Probleme verschlimmern sich sobald die Asche schmilzt. [16] Verschmilzt die Asche mit dem Bettmaterial einer Wirbelschichtanlage, spricht man von Agglomerationen.

Nach Kaltschmitt et al. [9] werden zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche nach CEN/TS 15 370-1 vier charakteristische Temperaturen herangezogen, bei denen sich die Ascheprobe sichtbar verändert. Die Probe in einer genormten Form (z.B. in einem aufrecht stehenden Aschezylinder) verändert sich ab diesen Temperaturen ihrer Bezeichnung entsprechend: Schrumpfungs-, Erweichungs-, Halbkugel- und Fließtemperatur. Dieser Veränderungsablauf wird von einer Kamera festgehalten (siehe Abbildung 2-11).



**Abbildung 2-11: charakteristische Phasen des Asche Schmelzvorgangs [9]**

„Bei Brennstoffen mit niedrigen Ascheerweichungstemperaturen besteht ein hohes Risiko von Anbackungen und Ablagerungen in der Konversionsanlage (z.B. im Feuerraum, am Rost, an den Wärmeübertragerflächen). Derartige Anbackungen können u.a. zu Störungen, Betriebsunterbrechungen und Veränderungen bei der Verbrennungsluftzufuhr führen.“ [9]

Bei Aschen gibt es brennstoffartentypische Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung.

„Die Hauptbestandteile der Biomasseaschen sind Erdalkalimetalle (Kalzium, Magnesium), Silizium, Alkalien (Kalium, Natrium), sowie Phosphor, Schwefel und einige metallische

Komponenten (Eisen, Aluminium, etc.). Ihre relative Häufigkeit lässt sich wieder verschiedenen Biomassekategorien zuordnen, so ist in halmgutartiger Biomasse der Anteil an Alkalien sehr hoch, während Holz und holzartige Biomassen mehr Kalzium aufweisen.“ [16]

Das Schmelzverhalten hängt stark von der elementaren Zusammensetzung der Asche ab. Gatternig et al. [16] haben die Aschezusammensetzung der nach DIN 51730 ermittelten Erweichungstemperatur gegenübergestellt (siehe Abbildung 2-12). Auffällig ist, dass ein hoher Kalziumgehalt äußerst förderlich für eine höhere Erweichungstemperatur ist, während sich Silizium negativ darauf auszuwirken scheint.

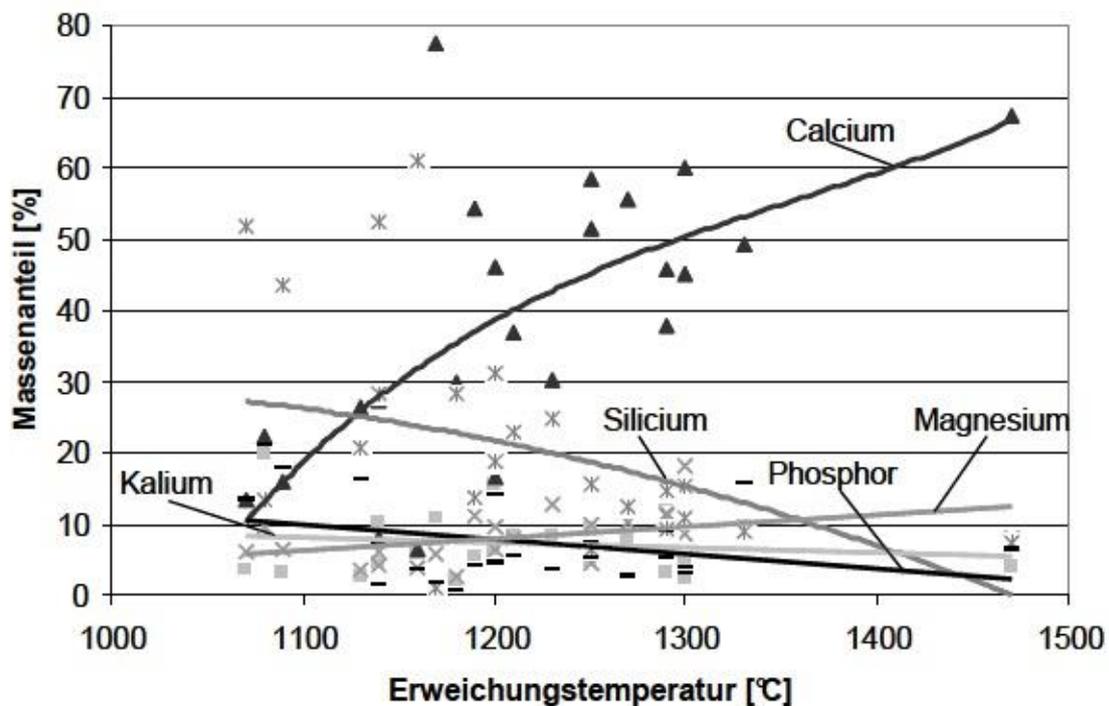
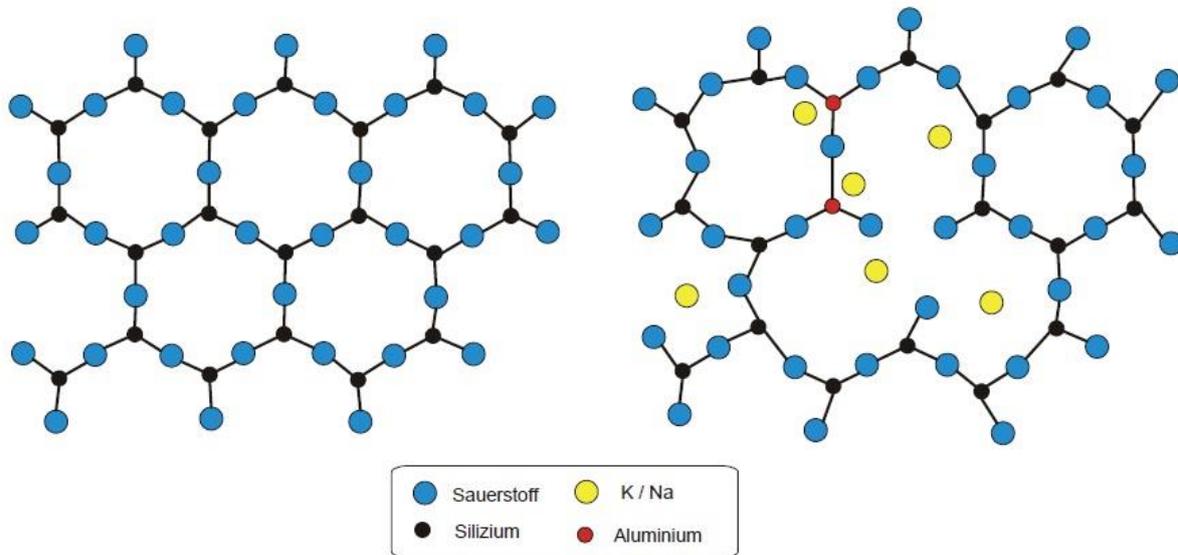


Abbildung 2-12: Zusammenhang zwischen den Aschekomponenten und der Erweichungstemperatur [16]

Noch unklar ist inwieweit sich diese Erkenntnisse auch auf eine Wirbelschicht umlegen lassen, da die zusätzlichen Interaktionen mit dem Bettmaterial innerhalb des Reaktors von Gatternig et al. [16] nicht untersucht wurden.

Wodurch es durch die Alkalimetalle Natrium und Kalium zu einer Interaktion zwischen dem Bettmaterial, in diesem Fall  $\text{SiO}_2$ , und Aschekomponenten kommt, soll anhand von Abbildung 2-13 veranschaulicht werden. Auf der linken Seite ist ein reines  $\text{SiO}_2$ -Kristall zu

sehen. Das Gefüge auf der rechten Seite zeigt die Beeinflussung durch die Einlagerung von Alkalien.



**Abbildung 2-13: reines SiO<sub>2</sub>-Kristall (links) und von Alkalien beeinflusst (rechts) [22]**

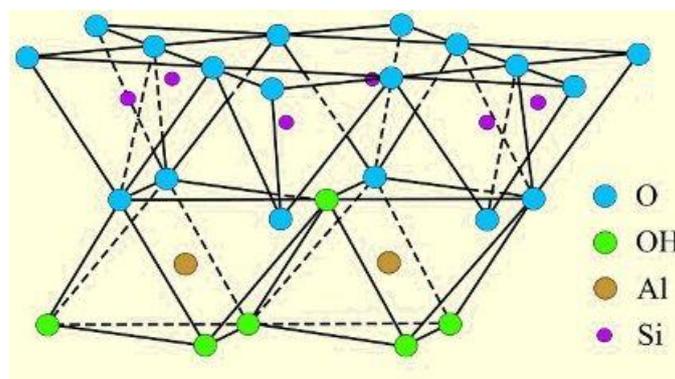
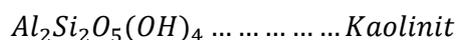
Nach Porbatzki [22] ist beim reinen SiO<sub>2</sub>-Kristall jedes Silizium-Atom in Form eines Si<sup>4+</sup>-Ions von vier Sauerstoff-Ionen umgeben. Die O<sup>2-</sup>-Ionen bilden Brücken zwischen den Si<sup>4+</sup>-Ionen. Diese Brücken sind feste Bindungen und sind der Grund für die hohen Schmelztemperaturen. Kommen nun aber Kationen wie z.B. K<sup>+</sup> oder Na<sup>+</sup> hinzu, werden die Ladungen der Sauerstoff-Ionen lokal ausgeglichen und damit die Brücken zerstört, was im Weiteren zu einem Sauerstoffüberschuss und einem Zusammenbruch der Struktur führt. Durch diesen eutektischen Vorgang erfolgt eine Reduktion der Schmelztemperatur und auch die Viskosität nimmt ab, was die Bildung schmelzinduzierter Agglomerationen zur Folge hat. Mittels Beimengung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann man diese Lücken im Gefüge von alkalireichen Aschen wieder füllen, solange genügend Alkalien für den Valenzausgleich der Al<sup>3+</sup>-Ionen vorhanden sind.

### 2.4.2. Additive

Durch das Beimengen von Zusatzstoffen, den Additiven, in den Prozess kann das Schmelzverhalten der Asche beeinflusst werden. In zahlreichen Tests, z.B. von Steenari [23], hat sich Kaolin als bestes Additiv zur Erhöhung der Ascheerweichungstemperaturen von aschereichen, biogenen Brennstoffen erwiesen. Bei diesen Versuchen hat Kaolin besser abgeschnitten als Dolomit.

Im Gegensatz zu Dolomit bindet Kaolin das in der Asche enthaltene Kalium durch chemischen Abläufe, die bei Temperaturen im Bereich der Verbrennungs- bzw. Vergasungstemperaturen ablaufen. Dadurch ist die höhere Schmelztemperatur der Kaolin-Asche-Mischung zumindest teilweise begründet.

Kaolin ist ein Mineralgemisch das zum größten Teil aus Kaolinit besteht. Es findet vor allem in der Porzellanherstellung Verwendung und ist deshalb auch als Porzellanerde bekannt. Weitere Anwendung findet es aber auch als Füllstoff in der Papier- und Farbenindustrie. Kaolinit gehört zu den Zwischichttonmineralen. Wie in Abbildung 2-14 dargestellt, besteht die erste Schicht aus vier Sauerstoff-Ionen, die um ein Silizium-Ion verteilt sind. Die Sauerstoff-Ionen bilden dabei einen Tetraeder mit einem Silizium-Ion in der Mitte. Die Tetraeder dieser Schicht sind mit einem gemeinsamen Sauerstoff-Ion miteinander verbunden. Die zweite Schicht besteht aus Oktaedern aus sechs Sauerstoff-Ionen mit einem Aluminium-Ion in der Mitte. Beide Schichten teilen sich einige gemeinsame Sauerstoff-Ionen. Die übrigen Sauerstoff-Ionen der Oktaeder haben mit Wasserstoff-Ionen (= Protonen) Hydroxid-Gruppen gebildet. Im Weiteren bildet eine Doppelschicht der OH-Ionen eine stabile Wasserstoffbrückenbindung mit den Sauerstoff-Ionen der nächsten Doppel-Schicht. Zwischichttonminerale sind deswegen nicht oder kaum quellfähig [24].



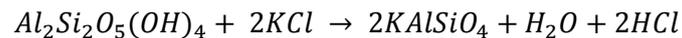
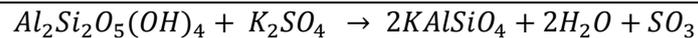
**Abbildung 2-14: Aufbau eines Zwischichttonminerals [24]**

Bei Kaolinit handelt es sich um eine Aluminiumverbindung. Das Aluminiumoxid aus dem Kaolinit schließt die durch Alkalien entstandenen Lücken im Siliziumgefüge der Asche und bindet dabei auch noch Alkalien. [22]

In Untersuchungen von Steenari [23] wurde zudem aber auch nachgewiesen, dass das Kaolinit mit Kalium reagiert und somit das Kalium gebunden wird. Wie in Tabelle 2-6

ersichtlich, können sich je nach Vorkommen von Kalium als Sulfat ( $K_2SO_4$ ) oder Chlorid (KCl) und der Anwesenheit von Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ) zwei unterschiedliche Kristalle bilden. In Aschen mit dem Kristall Kalsilit ( $KAlSiO_4$ ) oder Leucit ( $KAlSi_2O_6$ ) konnten höhere Ascheschmelztemperaturen nachgewiesen werden. [23]

**Tabelle 2-6: Kaliumbindende Reaktionen von Kaolinit [23]**



Steenari et al. [23] ziehen den Schluss, dass die Menge der einzelnen Asche-Elemente weniger aussagt als die Art ihres Vorkommens in Molekülverbindungen und das Verhältnis zwischen diesen. Es gibt jedoch auch Zusammenhänge zwischen der Schmelztemperatur und der Menge an Asche im Reaktor.

### 2.4.3. Agglomerationen

Laut Gatternig et al. [16] sind Agglomerationen Klumpen, bestehend aus Bettmaterialpartikel und Aschebestandteilen aus der thermochemischen Biomasseumsetzung, die sich während des Vergasungsprozesses bilden können. Die Ursache dafür ist das teilweise Schmelzen der Asche. Dadurch erhöhen sich die Adhäsionskräfte zwischen den Bettmaterialpartikeln, was nach den zuvor erklärten Mechanismen zu einer Interaktion zwischen Bettpartikeln und Asche führen kann. Die zwei wichtigsten Formen von Agglomerationen sind in Abbildung 2-15 dargestellt.

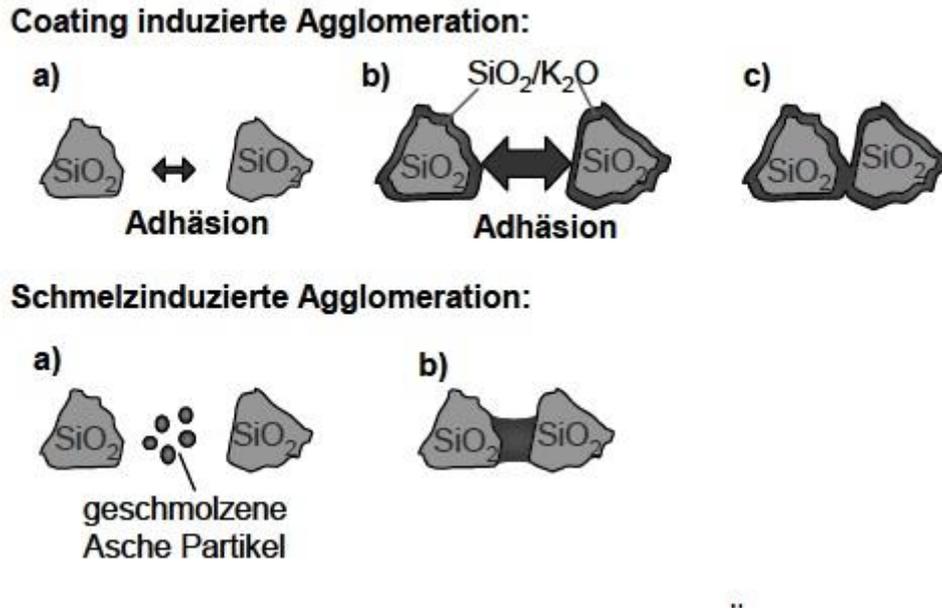


Abbildung 2-15: Varianten der Agglomerationsbildung [16]

Bei schmelzinduzierten Agglomerationen bildet sich eine Flüssigkeitsbrücke aus geschmolzener Asche, unabhängig vom Bettmaterial. Die coating-induzierten Agglomerationen bilden sich nur auf Partikeln bestehend aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{K}_2\text{O}$  und bauen darauf eine weitere Schicht auf. Diese Schicht entsteht durch Wechselwirkungen zwischen dem Bettmaterial und der Asche. Dadurch entstehen Eutektika, die einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen als der Reinstoff. Es erhöhen sich die Adhäsionskräfte zwischen diesen Partikeln, und sie backen zusammen. Agglomerationen stören die Fluidisierung und damit die Prozessführung. [16]

Für eine exakte Zuordnung zu einer der beiden Agglomerationsbildungsvarianten ist eine elektronenmikroskopische Untersuchung der Proben notwendig. Dabei sollten sowohl Scans der Oberflächen als auch der Schnittbilder der Körner gemacht werden.

Um das Verhalten der Asche besser voraussagen zu können, wurden von Visser [25] für Wirbelschicht-Feuerungen zwei Agglomerationsindikatoren ermittelt (siehe Tabelle 2-7). Dabei wurden unterschiedliche Brennstoffzusammensetzungen mit  $\text{SiO}_2$  (Quarzsand) als Bettmaterial untersucht. Für die Berechnung des Indikators 1 wurde beobachtet, dass bei Temperaturen über  $800^\circ\text{C}$  Schwefel und Chlor in die Gasphase übergehen und Verbindungen mit Natrium und Kalium eingehen. Diese Verbindungen sind hochschmelzend und erhöhen den Ascheschmelzpunkt. Demnach verbessern hohe Chlor- und Schwefel-Konzentrationen das Ascheschmelzverhalten. Daraus resultiert die Annahme, dass die alkali-induzierten Agglomerationen zunehmen, wenn  $I_1 > 1$  ist. Das ist jedoch nur eine grobe Abschätzung, die

nicht beinhaltet dass einerseits ein großer Teil des Schwefels und Chlors in HCl und H<sub>2</sub>S übergeht und es andererseits auch andere Elemente gibt, die Verbindungen mit Schwefel und Chlor eingehen. Der Indikator 2 basiert auf früheren Erkenntnissen über coating-induzierte Agglomerationen, die besagen dass es zwei Coating-Ringe gibt. Der äußere Ring ist mit Kalzium, Phosphor und Magnesium angereichert, was bei einer ausreichenden Schichtdicke und vollständiger Ummantelung durch den höheren Schmelzpunkt zu einem niedrigeren Agglomerationspotential führt. Das ist jedoch wiederum nur eine unvollständige Betrachtung, da keine Aussagen über die Schichtdicke und Schichtverteilung um die innere Schicht, bestehend aus Kalium, Natrium und Silizium, gemacht werden können. Auch hier gilt  $I_2 > 1$  als nicht erstrebenswert, da mit coating-induzierter Agglomeration zu rechnen ist, weil die äußere Schicht nur lückenhaft sein kann.

**Tabelle 2-7: Agglomerationsindikatoren [25]**

$$I_1: \frac{Na + K}{2S + Cl} \qquad I_1 > 1 \text{ Agglomerationsbildung erwartet}$$
$$I_2: \frac{K + Na + Si}{Ca + P + Mg} \qquad I_2 > 1 \text{ Agglomerationsbildung erwartet}$$

Die gegenseitige Beeinflussung der beiden Indikatoren wurde nicht untersucht,  $I_2$  ist nur zur Anwendung zu bringen wenn  $I_1 > 1$  ist [25].

Auf welche Art sich Agglomerationen bilden, hängt also stark vom verwendeten Brennstoff und damit von dessen Aschezusammensetzung ab. Halmgutartige Biomasse neigt durch ihre relativ niedrigen Ascheschmelztemperaturen zu schmelzinduzierten Agglomerationen, während holzartige Biomasse zu Coatings neigt.

Da Agglomerationen Verbindungen der Asche mit dem Bettmaterial sind, kann man auch über das Bettmaterial die Bildung von Agglomerationen beeinflussen. So ist z.B. Quarzsand mit einem SiO<sub>2</sub>-Anteil von 99% als Bettmaterial nicht geeignet, da sich dadurch der Indikator 2 drastisch vergrößert und sich demnach vermehrt coating-induzierte Agglomerationen bilden werden. Zudem bildet sich aus dem Bettmaterial und dem Kalium aus dem Brennstoff ein Silikat (K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) mit einem Schmelzpunkt von unter 800°C aus. Dadurch kann dieses Silikat in die Risse des porösen Bettmaterialkorns fließen und sich dort anreichern. Aufgrund der erhöhten Beweglichkeit des Kaliums in der Schmelze wird das

Bettmaterialkorn weiter angegriffen [16]. Deshalb sollte anstelle von Quarzsand ein alternatives Bettmaterial ausgewählt werden.

Aus Gründen der positiven Einflussnahme bei der Vermeidung von großen Teermengen ist Olivinsand ein weitverbreitetes Bettmaterial.

Dabei handelt es sich um den Sand eines Minerals, das zu etwa 50% aus Magnesiumoxid (MgO) und zu etwa 42% aus Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) besteht. Ein weiterer Vorteil gegenüber Quarzsand ist die mit 3-4 W/mK entgegen 1,4 W/mK wesentlich bessere Wärmeleitfähigkeit. Die ist allerdings nur während der Aufheizphase im Schüttbett, also ohne Fluidisierung, von Belang. [26]

Für die Wirbelschichtvergasung mit Luft als Vergasungsmittel zahlreiche Publikationen. Aus Zevenhoven-Onderwater et al [27] sollen anhand von Tabelle 2-8 exemplarisch die Auswirkungen des Bettmaterials, der Vergasungsbedingungen sowie des verwendeten Brennstoffe gezeigt werden:

- So wurden bei der Vergasung von Miscanthus in einem Dolomit-Bett bei einer Temperatur von 900°C keine Agglomerationen gefunden, obwohl es bei 850°C welche gab.
- Bei der Vergasung von Miscanthus bei 900°C im Vergaser und Olivinsand als Bettmaterial wurden Agglomerationen gefunden, obwohl es bei denselben Bedingungen und demselben Brennstoff mit Dolomit als Bettmaterial keine Agglomerationen gab.
- Bei 900°C im Vergaser mit Dolomit als Bettmaterial wurden bei Luzerne als Brennstoff Agglomerationen gefunden, während es bei Miscanthus als Brennstoff keine gab.

Zusätzlich spielt auch der Faktor Zeit eine wichtige Rolle, auf den in der Arbeit von Zevenhoven-Onderwater et al [27] nicht eingegangen wurde.

**Tabelle 2-8: Auswirkungen unterschiedlicher Bettmaterialien auf die Bildung von Agglomerationen bei einer Wirbelschichtvergasung nach [27]**

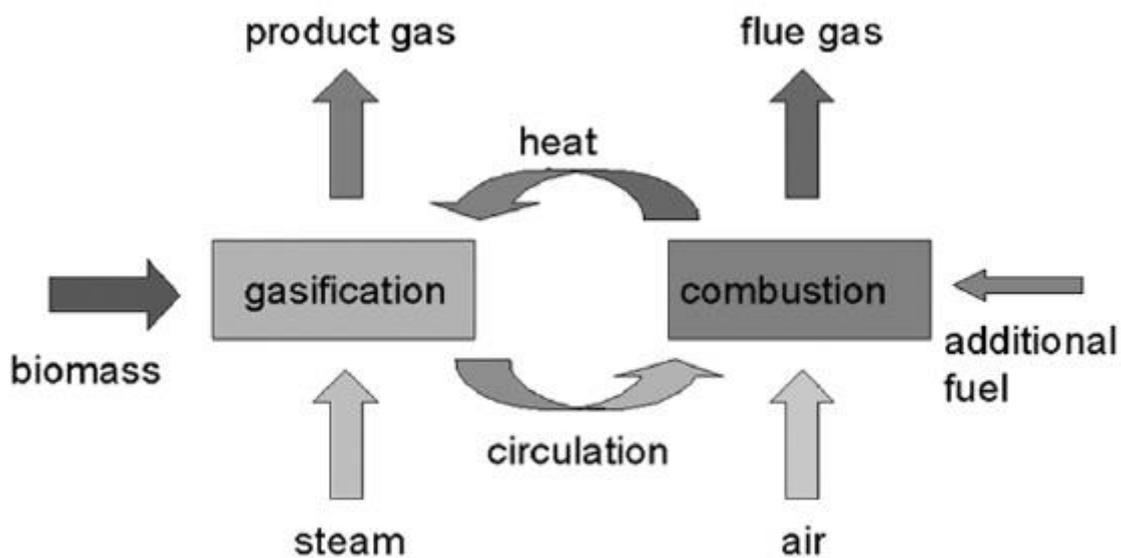
Fuel	P (bar)	T (°C)	Bed material	Agglomerates found with SEM
Salix	5	892	Sand	Yes
Reed Canary Grass	15	830	Sand	Yes
Reed Canary Grass	1	900	Dolomite	No
Miscanthus	15	807	Sand	No
Miscanthus	5	877	Sand	Yes
Miscanthus	1	900	Dolomite	No
Miscanthus	1	850	Dolomite	Yes
Miscanthus	1	900	Olivine	Yes
Lucerne	5	875	Sand	Yes
Lucerne	15	797	Sand	Yes
Lucerne	1	850	Dolomite	No
Lucerne	1	900	Dolomite	Yes
Lucerne	1	900	Olivine	Yes

Zu beachten ist allerdings, dass sich mit einem anderen Bettmaterial auch die Fluidisierungseigenschaften (z.B. Fluidisierungsgeschwindigkeit, Austrag des Bettmaterials) und die Feststoffeigenschaften (z.B. Kornbruch, Abrasion) ändern.

### 3. Stand der Technik

In diesem Kapitel sollen die aktuell zur Anwendung kommenden Systeme zur Herstellung eines Gases mit hohem Energieinhalt durch die allotherme Wasserdampfvergasung gezeigt werden.

Es gibt mehrere Varianten, die für die allotherme Wasserdampfvergasung notwendige Wärme zur Verfügung zu stellen. Alle hier erwähnten Verfahren beziehen die nötige Wärme aus einer separaten Verbrennung des Brennstoffs sowie des in der Wasserdampfvergasung entstandenen Restkoks (siehe Abbildung 3-1). Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der Zurverfügungstellung der Wärme für die allotherme Wasserdampfvergasung.



*Abbildung 3-1: Prinzip der separaten Wärmeerzeugung [28]*

Folgend werden drei der aktuell auch in der Praxis angewendeten Verfahren vorgestellt.

### 3.1. Fast Internally Circulating Fluidised Bed - Vergasung

Fast Internally Circulating Fluidised Bed - Vergasung, kurz FICFB-Vergasung, ist ein Konzept, das an der Technischen Universität Wien unter Hermann Hofbauer entwickelt wurde. Die weltweit erste funktionierende Anlage nach diesem Verfahren wurde 2002 in Güssing in Betrieb genommen [29].

In diesem Konzept bedient man sich zweier kommunizierender Wirbelschichten. Aus dem zur Vergasung dienenden stationären Wirbelschichtreaktor wird der ausgegaste Brennstoff (Koks) und das Bettmaterial (Olivin) über einen Siphon in eine zweite zirkulierende Wirbelschicht geleitet. Dort wird der Brennstoffrest verbrannt und dadurch das Bettmaterial erwärmt. Das erwärmte Bettmaterial wird ausgetragen und über einen Abscheidezyklon, der das Vergasungsmittel Luft und das Rauchgas vom Bettmaterial trennt, dem Wasserdampfvergasungsreaktor zugeführt. Dieser arbeitet bei 850°C mit überhitztem Wasserdampf als Vergasungsmittel (siehe Abbildung 3-2).

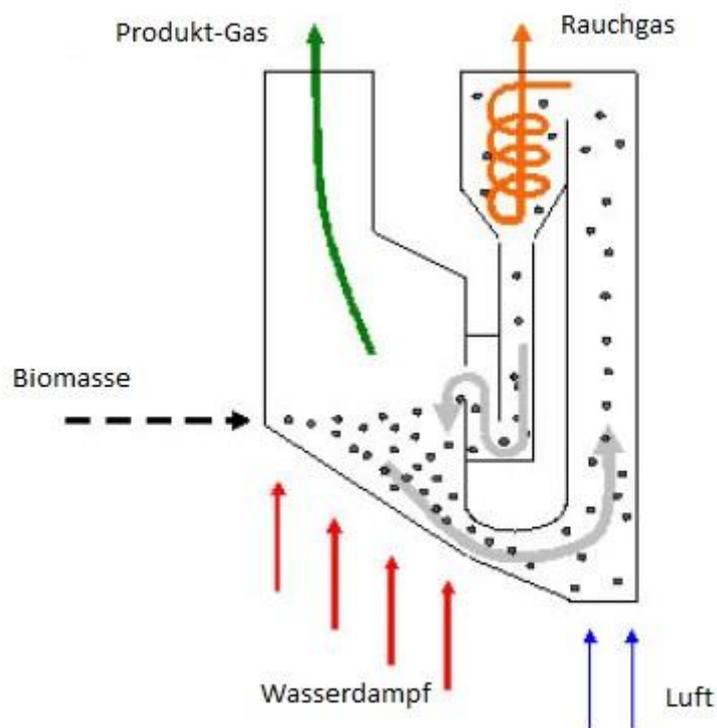
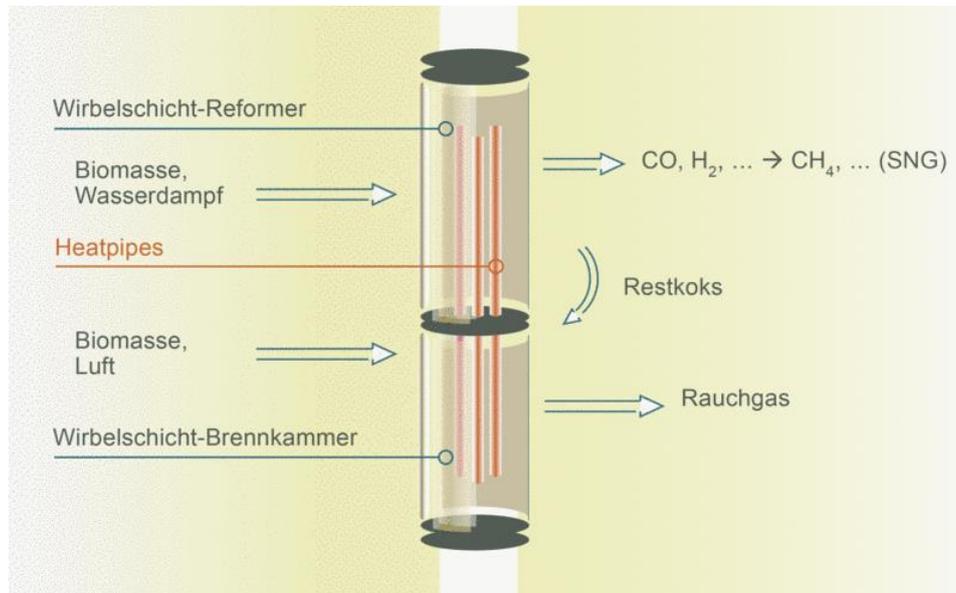


Abbildung 3-2: Prinzip eines FICFB-Vergasers [28]

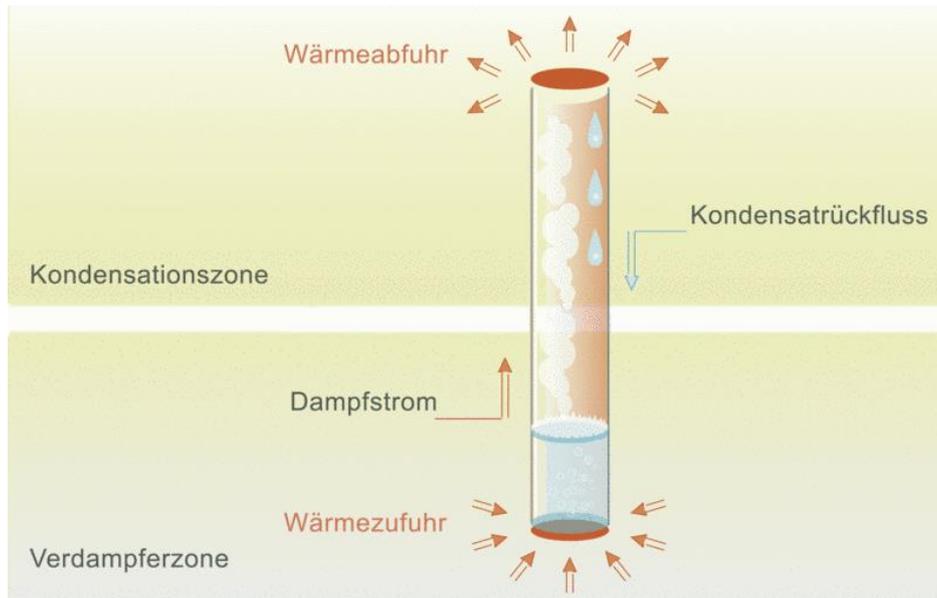
### 3.2. Heatpipe-Reformer

Beim Heatpipe-Reformer, wie ihn die Firma agnion Energy GmbH vertreibt, wird ebenfalls in einer stationären Wirbelschicht verbrannt und in einer zweiten reformiert. Die beiden stationären Wirbelschichten werden unabhängig voneinander beschickt und sind übereinander positioniert (siehe Abbildung 3-3).



**Abbildung 3-3: Aufbau eines Agnion Heatpipe-Reformers [30]**

Die Besonderheit bei diesem Verfahren ist die Art des Wärmeeintrages in den allothermen Wasserdampfvergasungsreaktor. Hierfür werden Heatpipes (Wärmeübertragerrohre) verwendet. Heatpipes sind geschlossene Rohre, die mit einem Arbeitsfluid gefüllt sind. In diesem Fall muss das Arbeitsfluid einen hohen Siedepunkt haben, wie Natrium oder Kalium, um Wärme auf diesem Temperaturniveau transportieren zu können. Diese Rohre sind aufrecht innerhalb der beiden Wirbelschichten verbaut und verbinden die beiden Kammern (siehe Abbildung 3-3). Das Arbeitsfluid verdampft im unteren Teil durch die Verbrennungswärme und steigt auf, um oben die Wärme durch Kondensation wieder abzugeben (siehe Abbildung 3-4). Für diesen Vorgang ist keine Pumpe oder dergleichen notwendig.



**Abbildung 3-4: Funktionsweise der Heatpipes**

### 3.3. Blauer Turm

Der Blaue Turm ist die Realisierung des Patents von Heinz-Jürgen Mühlen als Pilotanlage in der deutschen Ortschaft Herten. Dabei handelt es sich um eine allotherme, gestufte Wasserdampfvergasung mit dem primären Ziel der Erzeugung eines Gases mit hohem Heizwert. Das Besondere bei diesem Konzept ist, dass der Wärmeeintrag über den Austausch von Inertmaterial erfolgt und das im Verfahren in drei Schritte der thermochemischen Vergasung in drei separaten Reaktoren durchgeführt werden. Die einzelnen Schritte des Vergasungsvorgangs, in Abbildung 3-5 als die Zersetzung der Rohstoffe (Pyrolyse), die Veredelung zum ‚Blauen Gas‘ (Wasserdampfvergasung) und die Erhitzung der Keramik-Kügelchen bezeichnet, finden räumlich getrennt voneinander und zu für den jeweiligen Prozessschritt optimalen Bedingungen statt.

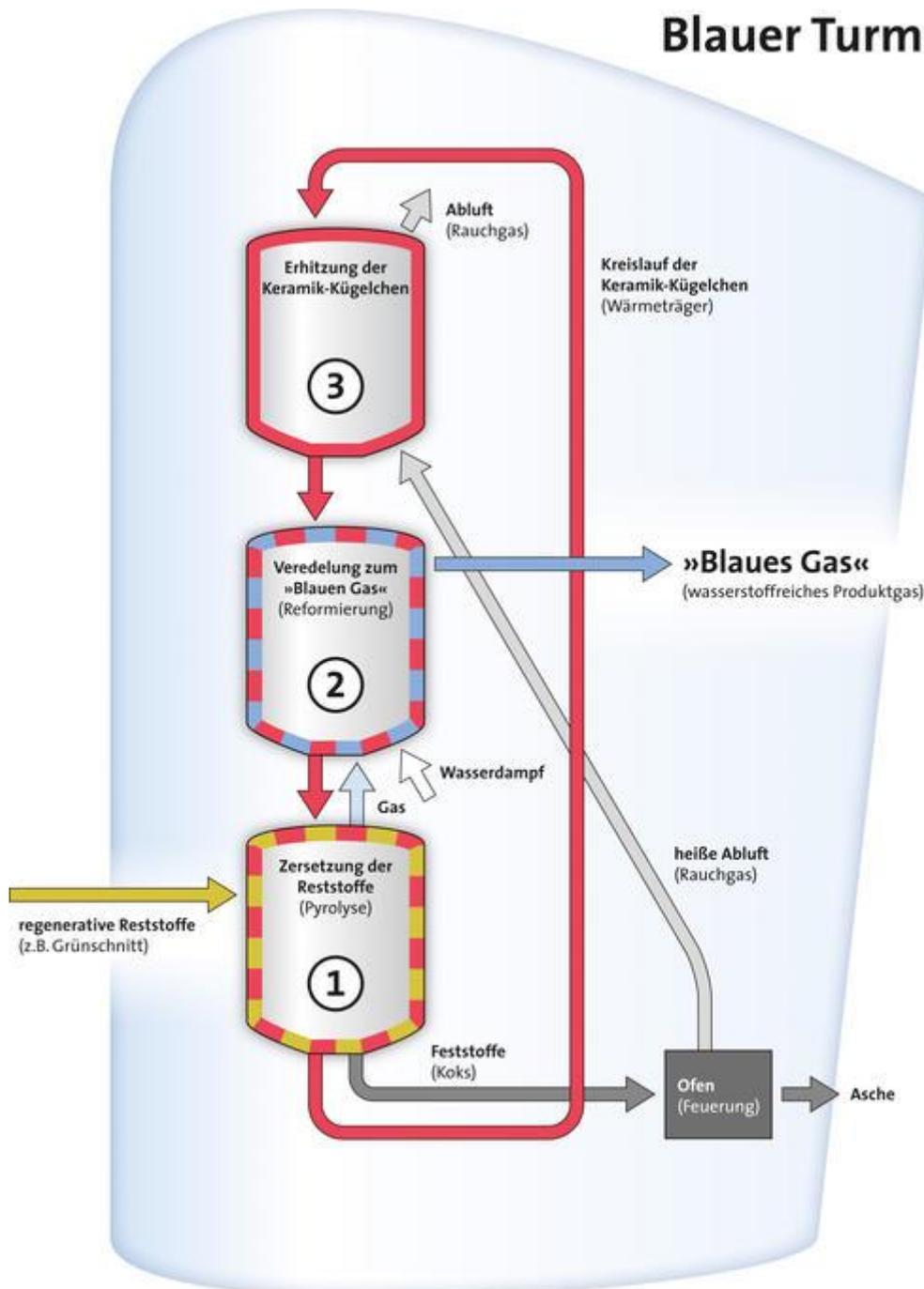


Abbildung 3-5: Blauer Turm funktionsweise [31]

Laut Patentschrift von Heinz-Jürgen Mühlen [32] wird die Pyrolyse in einem Wanderbettreaktor oder einer Drehtrommel durch den Kontakt mit einem Wärmeträgermedium durchgeführt. Durch diesen engen Kontakt des Brennstoffs zum Wärmeträgermedium ist eine schnelle Pyrolyse gewährleistet. Das Wärmeträgermedium wird mit den festen Pyrolyserückständen ausgetragen. Je nach Wärmeträgermedium wird es entweder vor der Verbrennung von den festen Pyrolyserückständen getrennt und dann

separat erhitzt (siehe Abbildung 3-5) oder gemeinsam mit den festen Pyrolyserückständen in eine Wirbelschichtfeuerung eingebracht. Dort werden die kohlenstoffhaltigen Rückstände verbrannt und damit gleichzeitig das Wärmeträgermedium aufgeheizt. Was übrig bleibt (die Asche, das Wärmeträgermedium und das Abgas der Verbrennung) wird aus der Wirbelschichtfeuerung ausgetragen und über einen Gas-Feststoff-Abscheider getrennt. Die Feststoffe (das Wärmeträgermedium und die Asche) werden wieder in die Reaktionszone des Pyrolysereaktors eingebracht. Das heiße Abgas der Verbrennung wird in einen indirekten Wärmetauscher geleitet, sodass sein Wärmeinhalt für die Vergasungsreaktionen genutzt werden kann. Dem Pyrolysegas wird gegebenenfalls ein Reaktionsmittel (Wasserdampf) zugemischt und mit der Wärme aus dem Abgas werden die Vergasungsreaktionen betrieben.

Die Pyrolyse soll als schnelle Pyrolyse ablaufen, um möglichst wenig kondensierbare Stoffe im Pyrolysegas zu haben. Dies soll gewährleistet werden, indem die Pyrolyse bei 550°C bis 650°C durchgeführt wird. Bei der Vergasung können die Pyrolysegase durch die Erhitzung auf 900°C bis 1000°C und die Reaktion mit dem Wasserdampf in die gewünschte Synthesegasqualität umgewandelt werden. Mittels Katalysatoren lässt sich hier noch eine Verbesserung erzielen. Bevorzugt verwendet werden dafür Dolomit, Calcit, Nickel, Nickeloxid, Nickelspinell oder Nickelaluminat. Die hohen Vergasungstemperaturen sind für die genannten Katalysatoren insofern von Bedeutung, dass sich deren Schwefelempfindlichkeit bei diesen Temperaturen stark vermindert. Dolomit hat in dieser Anwendung noch zusätzlich die Eigenschaft, dass es bei den Temperaturen im Vergasungsreaktor kalziniert und sich daraus Calcium- oder Magnesiumoxid bildet, was eine hohe katalytische Aktivität aufweist.

Das Wärmeträgermedium muss den vorhandenen Temperaturen standhalten können und auch mechanisch, chemisch und thermisch stabil sein. Dafür sind feuerfeste Stoffe wie Sand, Kies, Korund, Splitt, Quarzit, Alluminosilikate (Feldspat), Cordierit oder Grauwacke einsetzbar. Aber auch Formkörper aus metallischen und/oder nichtmetallischen Stoffen wie z.B. Stahl- oder Keramikugeln sind möglich. Verwendet man die Katalysatoren auch als Wärmeträger, hat es den Vorteil, dass diese zyklisch in der Wirbelschichtfeuerung regeneriert werden. [32]

Durch die Aufspaltung in die einzelnen Verfahrensschritte ergeben sich z.B. folgende Vorteile:

- Es können alle Prozessschritte zu den für sie optimalen Bedingungen ablaufen, vor allem die brennstoffspezifische Pyrolyse.

- Durch die Realisierung des Pyrolysereaktors als Wanderbettreaktor hat man keine Probleme mit der Stückigkeit des Einsatzstoffes, wie man es bei einem Wirbelschichtreaktor hätte.
- Wenn genügend Wasserdampf in den Einsatzstoffen gebunden ist, kann man auf eine Zugabe von Wasserdampf als Vergasungsmittel sogar verzichten.
- Mit Wasserdampf kann das heiße Pyrolysegas entstaubt werden, um die Katalysatoren zu schützen.
- Das Synthesegas kann auch zur Aufheizung des Wärmeträgers verbrannt werden, wenn zu wenig kohlenstoffhaltiger Reststoff der Pyrolyse (Restkoks) übrig ist oder anderwärtig genützt werden möchte (z.B. als Aktivkohle, Grillkohle, etc.).

Bei der Umsetzung im Blauen Turm handelt es sich um eine Multifeedstock-Technologie. Dadurch können fast sämtliche regenerative Reststoffe und damit sehr unterschiedliche Stoffe eingesetzt werden wie z.B. Grünschnitt, Straßenbegleitgrün, Olivenkerne oder Hühnermist. Außer dem mineralischen Anteil der Brennstoffe (Asche) bleibt kein fester Reststoff über. Organische Schadstoffe werden im Blauen Turm vollständig abgebaut. Es entsteht auch kein Abwasser. [33]

## 4. Aufgabenstellung

Damit Anlagen zur Erzeugung elektrischer Energie gewinnbringend eingesetzt werden können, bedarf es einerseits niedriger Kosten und andererseits Abnehmer für die produzierte Energie insbesondere der Wärme. Die Hauptanteile an den Kosten sind die Investitionskosten und die während des Betriebs laufenden Kosten, hier sind vor allem die Brennstoffkosten zu erwähnen.

Die Investitionskosten bei Biomasseanlagen sind höher als bei Anlagen für fossile Brennstoffe. Bezogen auf die Energiemenge sind die Kosten von Biomasse als Brennstoff jedoch niedriger als die für Gas oder Heizöl. Aufgrund der Ressourcenverknappung bei fossilen Energieträgern werden die Kosten für diese in Zukunft auch noch stärker ansteigen als die Kosten für Biomasse. Durch die Möglichkeit der Verwendung von z.B. Rückständen aus der Landwirtschaft oder der Landschaftspflege als Brennstoff für Biomasseanlagen sind die Brennstoffkosten niedrig und leichter zu beeinflussen. Die Brennstoffkosten von Biomasseanlagen können bei Verwendung von Altholz, das auf diese Art entsorgt werden kann, auch negativ sein. Die Prozessführung der Anlagen muss jedoch für einen störungsfreien Betrieb auf den jeweiligen Brennstoff ausgelegt sein, da die Brennstoffe unterschiedliche Zusammensetzungen besitzen.

Wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt, unterliegen die Elementarzusammensetzungen verschiedener Chargen von holz- und halmgutartigen Rückständen nach Abbildung 2-10 Schwankungen aufgrund von unterschiedlichen Rahmenbedingungen (Boden, Dünger, Umwelteinflüsse, ...) während ihrer Entstehung. Dadurch ergeben sich beispielsweise niedrige Ascheerweichungstemperaturen (siehe Kapitel 2.4.1).

Durch Beimengung von standardisierten, hochwertigen Holzhackschnitzeln und Aufbereitung zu Pellets soll die Zusammensetzung homogenisiert werden. Dadurch erhalten die Pellets einen standardisierten Heizwert und einen gleichmäßigen Wassergehalt für eine bessere Prozessführung und Umsetzung.

Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit ist die Beeinflussung des Ascheerweichungsverhaltens durch die Verwendung eines Additivs (siehe dazu Kapitel 2.4.2).

Des Weiteren sollen zum Vergleich auch Versuche mit Mischungen aus Ersatzbrennstoffen (EBS) und Holzhackschnitzel (HHS) durchgeführt werden. Als Ersatzbrennstoff werden Kunststoffe bezeichnet, die nicht weiter recycelt werden und für eine Verbrennung geeignet sind. Als geeignet gelten EBS erst, wenn sie der Abfallverbrennungsverordnung (AVV) entsprechen. Diese begrenzt Emissionen in die Luft und demzufolge die Schadstoffkonzentrationen. Aus diesem Grund enthält EBS beispielsweise keine Gummianteile.

Im Zuge dieser Diplomarbeit sollen diese Brennstoffmischungen unter den realen Bedingungen einer Wasserdampfvergasung in einer Wirbelschicht getestet werden, um folgendes zu untersuchen:

1. Wie wirken sich die einzelnen Brennstoffmischungen auf die Wirbelschicht bzw. den Reaktor in folgenden Punkten aus:
  - a. Bildung von Agglomerationen
  - b. Bildung von Anbackungen
  - c. Anteil von Schwefel und Teeren im Synthesegas
  - d. Korrosion
2. Lassen sich durch Additive Probleme vermeiden?

## 5. Versuchsaufbau

Die für diese Arbeit notwendigen praktischen Versuche wurden mit einer bestehenden Anlage am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Gerald Binder konstruiert und auch betrieben, für Details siehe [34]. Bei dieser Anlage handelt es sich um einen Versuchsstand, der so konzipiert wurde, dass man nach Versuchsende leicht an das Innere des Reaktors gelangen kann. Dadurch ist eine schnelle Analyse des Inhalts und etwaiger Veränderungen der Anlage durch z.B. Anbackungen oder Korrosion gewährleistet.

Die Anlage wird drucklos betrieben und besteht im Wesentlichen aus fünf Hauptelementen. Diese sind, wie in Abbildung 5-1 ersichtlich, ein Vergasungsreaktor, der als stationärer Wirbelschichtreaktor ausgeführt wurde, ein Dampferzeuger, ein Brennstofffördersystem mit Schleuse, der Synthesegaspfad und die Gasanalytik.

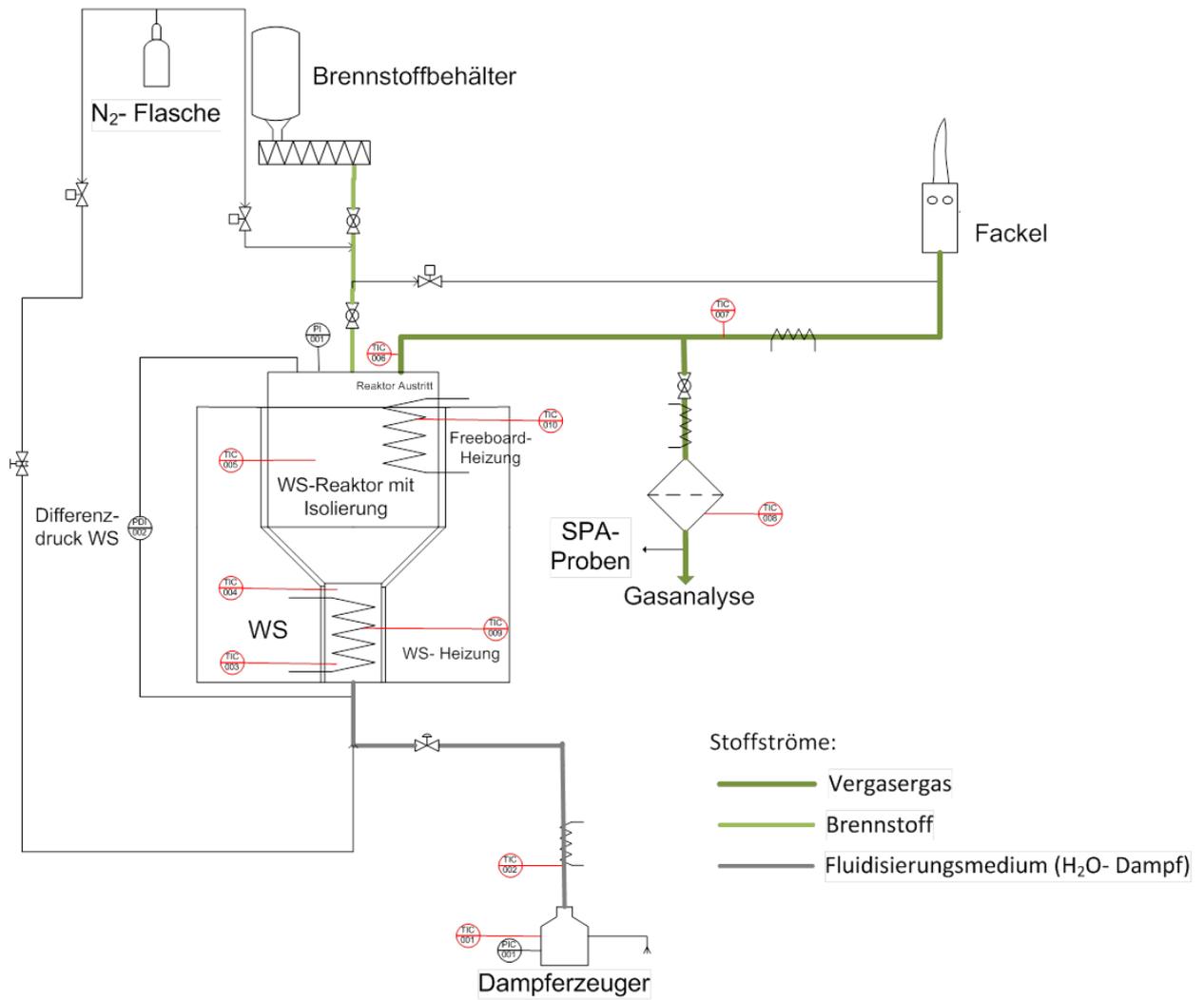


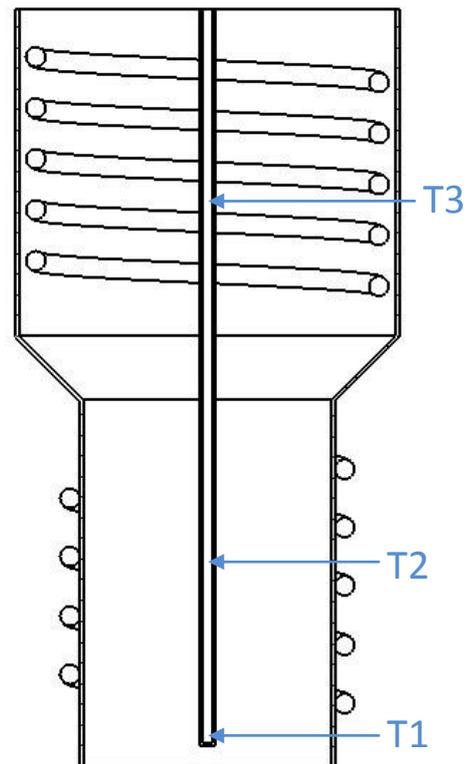
Abbildung 5-1: Schaltbild der Versuchsanlage mit den Hauptelementen [34]

## 5.1. Wirbelschicht-Vergasungsreaktor

Der Wirbelschichtreaktor wird mit zwei 3,5 kW Rohrheizkörpern beheizt. Der Wärmeeintrag für die Wirbelschicht erfolgt über die Reaktoraußenwand. Die Heizung ist außen um den Reaktor gewunden (siehe Abbildung 5-2). Das Freeboard wird direkt mit einer Heizwendel auf Temperatur gehalten, wobei die Heizung in das Freeboard hängt (siehe Abbildung 5-3). Als Bettmaterial wird 1,5 kg Olivinsand verwendet.



**Abbildung 5-2: Wirbelschichtreaktor mit Heizung**



**Abbildung 5-3: Schnitt durch Reaktor**

Der Betrieb der Anlage wird ausschließlich über VNC (virtuell network computing), ein Internet Protokoll, gesteuert. Das Bedienintervace ist in Abbildung 5-4 zu sehen.

Die Anlage wird hauptsächlich anhand von vier Temperaturen überwacht. Eine Messlanze mit drei Thermoelementen ist von oben bis knapp über den Boden in den Reaktor eingeführt und befindet sich mittig angeordnet in der Wirbelschicht. Darin befinden sich die zwei wichtigsten Messstellen (T1 und T2) mit einem Abstand von 7 cm zueinander (siehe Abbildung 5-3). Sie bilden den Zustand der Wirbelschicht ab. Findet keine oder eine schlechte Fluidisierung statt, ist der Wärmeeintrag schlecht und es bildet sich eine Temperaturschichtung im Bettmaterial. Eine deutliche Spreizung der Temperaturen tritt auf. Bei guter Fluidisierung haben beide Messstellen durch die gute Durchmischung nahezu die gleiche Temperatur (siehe dazu Abbildung 5-4). Das dritte Thermoelement misst die Freeboardtemperatur (T3) und gibt Auskunft über die für die Vergasungsreaktionen zu Verfügung stehende Temperatur. Die vierte, für die Überwachung des Prozesses wichtige Temperaturmessstelle, befindet sich im Synthesegaspfad, kurz nach dem Reaktorausgang (Temp.Rohgas). Der Synthesegaspfad wird erst 60 cm nach dem den Durchtritt durch den Reaktordeckel durch eine Heizschnur beheizt. Die Temperaturmessstelle befindet sich in diesem nicht beheizten Bereich des Synthesegaspfades. Ist der Synthesegasvolumenstrom ausreichend groß, ist diese Temperatur größer als 350°C. Bei wenig oder keinem Gasstrom sinkt diese Temperatur darunter ab. Dadurch wird es möglich auf Probleme bei der Brennstoffzufuhr (Verstopfung) oder ein Volllaufen des Reaktors mit Brennstoff aufgrund einer schlechten Umsetzung schließen. Die restlichen Temperaturmessstellen dienen der automatischen Regelung der Heizungen der Anlage.

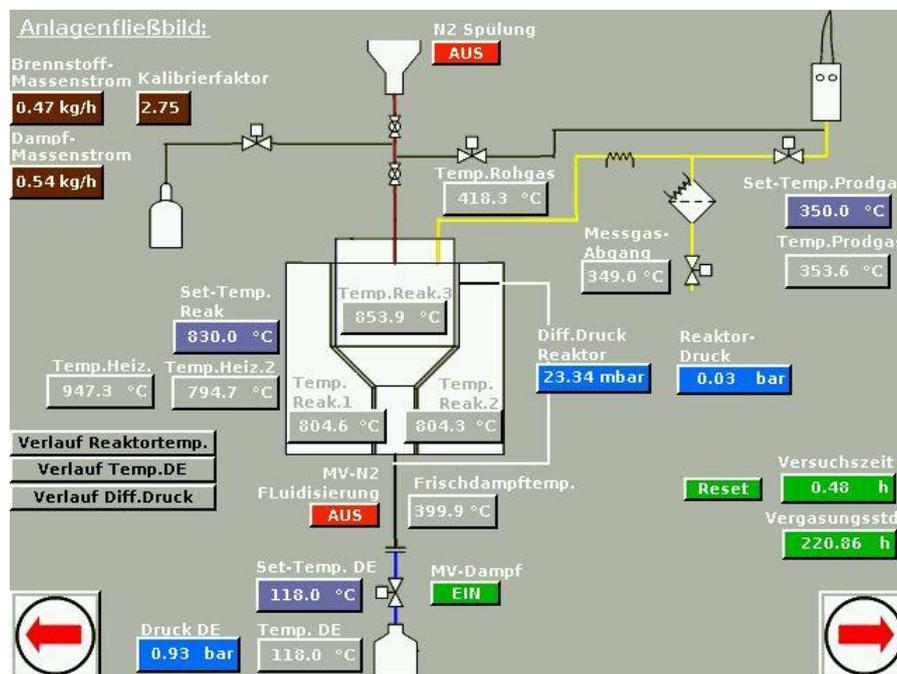


Abbildung 5-4: Bedieninterface während eines laufenden Versuchs

Die Daten für den verwendeten Olivinsand sind in Tabelle 5-1, die Abmessungen des Reaktors in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

**Tabelle 5-1: Sandparameter Olivin [34]**

Minimale Korngröße	$d_{\min}$	0,063 mm
Maximale Korngröße	$d_{\max}$	0,25 mm
Mittlere Korngröße	$d_p$	0,25 mm
Schüttdichte	$\rho_{\text{sch}}$	1500 kg/m <sup>3</sup>
Feststoffdichte	$\rho_p$	2850 kg/m <sup>3</sup>
Sphärizität	$\varphi_s$	0,8

**Tabelle 5-2: Daten des verwendeten Wirbelschichtreaktors**

Aussendurchmesser Wirbelboden	$d_{\text{WB}}$	104 mm
Aussendurchmesser Freeboard	$d_{\text{FB}}$	157 mm
Wandstärke Reaktor	$s_R$	1,5 mm
Höhe Wirbelschicht	$h_{\text{WS}}$	150 mm
Höhe Freeboard	$h_{\text{FB}}$	135 mm
Verwendete Sandmenge	$m_{\text{Sand}}$	1,5 kg
Berechnete Sandfüllhöhe	$h_i$	124,8 mm

Der als Vergasungsmedium benötigte Wasserdampf wird in einem Dampferzeuger produziert und mit einer Heizschnur um die Zuleitung zum Reaktor auf 400°C überhitzt. Der Dampfmassenstrom wird über die Temperatur im Dampferzeuger und eine Fixdrossel vorgegeben und kann über ein Magnetventil frei gegeben werden. Welche Temperaturen welche Massenströme ergeben wurde empirisch ermittelt.

Das Brennstofffördersystem besteht aus einem Brennstoffbehälter mit einem Fassungsvermögen von etwa 3 kg Brennstoff und einer Förderschnecke (Abbildung 5-5 und Abbildung 5-8). Die Brennstoffzufuhr erfolgt über eine Schleuse bestehend aus zwei pneumatischen Kugelhähnen, die sich nacheinander öffnen damit kein Gas austreten kann. Eine kontinuierliche Förderung ist somit nicht möglich (siehe Abbildung 5-6). Die Zufuhr erfolgt periodisch. Ein Fördertakt besteht aus einer bei der Brennstoffkalibrierung bestimmten Anzahl von Umdrehungen der Förderschnecke und der nachfolgenden sequentiellen Öffnung der Kugelhähne. Die Brennstoffmenge und damit die Leistung der Anlage kann somit über die Regelung der Schnecke und der Taktfrequenz gesteuert werden.



**Abbildung 5-5: Brennstofffördersystem**



**Abbildung 5-6: Schleuse**

Für die hier behandelten Versuche musste das Brennstofffördersystem modifiziert werden. Das bisherige von Binder [34] verwendete System war für Pellets mit 6 mm Durchmesser konzipiert und funktionierte nicht mit den Pellets mit 21 mm Durchmesser und Längen von bis zu 80 mm (siehe Abbildung 5-7). In dieser Dimension sind sie auch zu groß für den gewünschten Leistungsbereich. Deshalb wurden sie manuell auf eine Länge von ca. 15-20 mm gebrochen, um eine gleichmäßige Zufuhr über kürzere Zufuhrintervalle (Taktungen) zu ermöglichen. Allerdings verklemmten sie sich trotzdem zwischen Förderschnecke und Pelletsbehälterunterkante und waren zu hart, um vom System abgeschert zu werden. Dies wurde behoben, indem für die Förderschnecke ein neues Gehäuse mit einem größeren Durchmesser gebaut wurde (siehe Abbildung 5-8). Die Schnecke mit 6 cm Durchmesser lief am Boden eines Rohres mit 10 cm Durchmesser. Eine problemlose Brennstoffzufuhr war jedoch trotz der Adaptionen nicht möglich, da die Pellets, wie in Abbildung 5-7 zu sehen ist, ausgefrante Bruchkanten hatten, aus denen Späne herausragten. Dadurch konnten sich sehr leicht Brücken bilden, was zu einem Aussetzen der Brennstoffzufuhr führte und eine ständige Kontrolle der Brennstoffzufuhr während des Versuchs nötig machte.



*Abbildung 5-7: Kronenrestholz 80/20 auf 5x5mm Raster*



*Abbildung 5-8: zerkleinerte Pellets in Fördersystem*

Das Synthesegas wird über eine Rohrleitung zur Endnutzung in eine Fackel geleitet. Ein Teil wird zur Gasanalyse abgezogen. Die Rohrleitungen werden mit Heizschnüren auf 350°C gehalten, um eine Kondensation der Teere und damit Leitungsverstopfungen zu vermeiden.

## **5.2. Verwendete Messtechnik**

Die verwendete Gasanalytik, wie in Abbildung 5-9 zu sehen, wurde schon für mehrere wissenschaftliche Arbeiten am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz verwendet. Für Details zu dieser Anlage sei deshalb auf Kienberger [8] verwiesen.

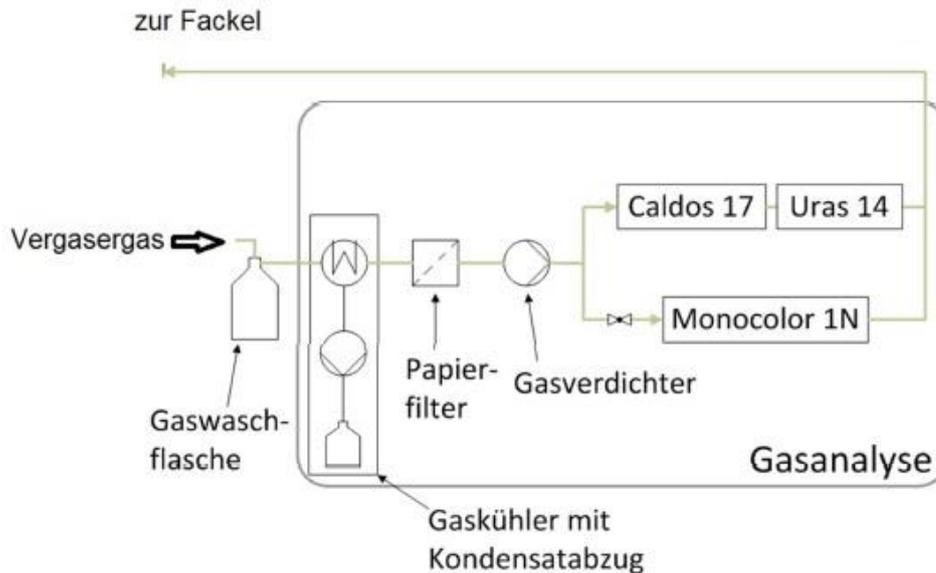
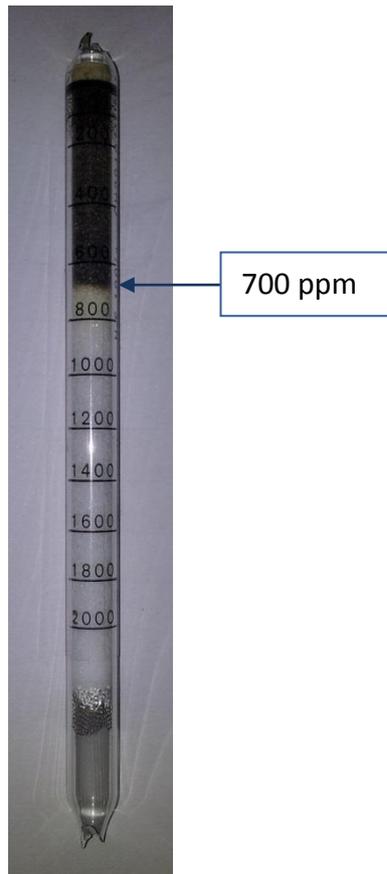


Abbildung 5-9: Aufbau Gasanalytik [34]

Die Gasanalyse erfolgt über einen Gasanalysator (ABB-Advanced Optima 2020), bestehend aus den Analysemodulen Caldos17 und Uras14 sowie einem Messgerät zur Schwefelwasserstoffbestimmung (Monocolor 1N). Vor der Analyse ist eine zusätzliche Gasreinigung, bestehend aus mehreren Gaswaschflaschen, vorgeschaltet. Sie trocknen das Gas und entfernen die Teerbelastung vor dem Eintritt in den Gasanalysator. So wird der meiste Wasserdampf in den ersten beiden Waschflaschen, die in einem Wasserbecken gekühlt werden, auskondensiert. In der nachfolgenden Flasche werden mittels RME die im Synthesegas enthaltenen Teere ausgewaschen. Teerreste werden in zwei mit Isopropanol gefüllte Flaschen, die in einem ebenfalls mit Isopropanol gefüllten Kühlbecken auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gehalten werden, abgeschieden. Das getrocknete und gereinigte Synthesegas wird in die Analysemodule geleitet. Diese liefern zeitlich aufgelöst die trockene Permanentgaszusammensetzung von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ . Über den Monocolor 1N wird der Schwefelgehalt anhand der Leitkomponente Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) bestimmt. Die Bestimmung von  $\text{H}_2\text{S}$  über den Monocolor 1N ist nur bis zu einem Schwefelgehalt von 320 ppm im Messgas möglich. Bei Werten die 320 ppm überschreiten kann zur Bestimmung das Verfahren der Firma Dräger verwendet werden. Dabei wird mittels speziellen Messbalgs ein definiertes Volumen des zu messenden Gases durch ein Glasröhrchen gesaugt. In diesem Röhrchen befindet sich ein Adsorbens welches sich bei Kontakt mit  $\text{H}_2\text{S}$  von weiß auf braun verfärbt (siehe Abbildung 5-10).



**Abbildung 5-10: Dräger Röhren**



**Abbildung 5-11: SPA-Probe**

Der Teerkonzentration wird mittels Solid Phase Adsorption (SPA)-Sampling und GC-FID-Analyse bestimmt. Dabei wird ein definiertes Volumen des Messgases mit einer Spritze durch eine Festphasen-Extraktionssäule gesaugt. Diese Säule besteht aus, an 100 mg Silicagel gebundener Aminopropylsilanphase (siehe Abbildung 5-11). Die im Messgas befindlichen Teere kondensieren bzw. adsorbieren an der Säule. Die Menge an Teer wird durch Analyse in einem Labor bestimmt. Dabei wird die Probe extrahiert und in einem Gaschromatographen (GC) analysiert. [35]

Um einen unverfälschten Wert zu bekommen, wird die SPA-Probe mit einer automatischen Vorrichtung über einen Zeitraum von 25 min gezogen. Durch die damit erreichte Mittelung sollen Spitzen, die durch periodischen Brennstoffeintrag entstehen ausgeglichen werden.

## 6. Experimenteller Teil

In diesem Teil sollen die verwendeten Brennstoffe beschrieben und die damit durchgeführten Versuche erläutert und diskutiert werden.

### 6.1. Brennstoffe

Die getesteten Brennstoffe sind Mischungen mit einer definierten Zusammensetzung. Es wurden Holzhackschnitzel zu Grünschnitt, Kronenrestholz, Streuwiesengras und Ersatzbrennstoff gemischt (siehe Tabelle 6-1).

**Tabelle 6-1: getestete Brennstoffmischungen**

Bezeichnung	Zusammensetzung		
Grünschnitt 30/70	30% Grünschnitt	70% HHS	
Kronenrestholz 80/20	80% Kronenrestholz	20% HHS	
Streuwiesengras 80/20	80% Streuwiesengras	20% HHS	
EBS 80/20	80% EBS	20% HHS	
EBS 50/50	50% EBS	50% HHS	
Streuwiesengras 80/20 mit Additiv	75% Streuwiesengras	19% HHS	5-7% Kaolin

Als Grünschnitt werden die frisch geschnittenen, wenig oder nicht verholzten Pflanzenreste die bei der Landschaftspflege anfallen, bezeichnet. Da sie bereits nach der Landschaftspflege zur Entsorgung eingesammelt und gehäckselt werden, bietet sich hier die energetische Nutzung regelrecht an.

Unter Kronenrestholz versteht man die Krone und Äste eines Baumes. Es handelt sich dabei um den Rest der nach dem Aufbereiten eines Baumes zurückbleibt. Wie in Abbildung 6-1 zu sehen ist, werden diese Reste ohnehin schon im Wald gesammelt. Durch den größeren Anteil an Rinde in der Gesamtmasse und durch das größere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Äste hat Kronenrestholz einen geringfügig niedrigeren Heizwert als Holz.

Streuwiesen als solches gibt es nur in Deutschland. Dabei handelt es sich um Wiesen, die sich für eine landwirtschaftliche Nutzung weniger gut eignen, da sie in der Regel eher sumpfig sind. Sie werden deshalb nur einmal im Jahr gemäht und dienen ursprünglich zur Gewinnung von Einstreumaterial für Viehställe. Durch die dort vorzufindende Ungestörtheit leben an diesen Orten viele gefährdete Pflanzenarten und Tiere, was sie zu schützenswerten Biotopen macht, die von den deutschen Naturschutzbehörden erfasst werden [36]. Diese Biotope müssen nun zum Erhalt jährlich gemäht werden. Die Ernte ist aus Mangel an Bedarf an Einstreumaterial frei für eine andere Nutzung.

Bei den hier zum Einsatz gekommenen Ersatzbrennstoffen handelt es sich um Kunststoffabfälle, ohne Gummianteile, die nicht mehr recycelt werden können und der Abfallverbrennungsverordnung (AVV) entsprechen, welche die erlaubten Emissionen in die Luft (Schadstoffkonzentrationen) limitiert.



**Abbildung 6-1: Kronenrestholz im Wald**

Bei den verwendeten Ersatzbrennstoffpellets konnte das von Binder [34] eingesetzte Brennstofffördersystem angewendet werden, da diese nur einen Durchmesser von ca. 6 mm und eine maximale Länge von 30 mm aufwiesen. Damit entsprechen sie in den Abmessungen den Pellets nach EN 14961-2 [37].

Die getesteten Brennstoffmischungen wurden einer genauen Analyse unterzogen, um etwaige Rückschlüsse von der Zusammensetzung und den jeweiligen

Ascheerweichungstemperaturen auf das Vergasungsverhalten ziehen zu können (siehe Anhang). Die für diese Arbeit wichtigen Werte aus der Analyse sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

**Tabelle 6-2: Elementaranalyse der verwendeten Brennstoffe**

		EBS 50/50	EBS 80/20	Streuwiesen- gras 80/20	Grünschnitt 30/70	Kronenrest- holz 80/20
Wassergehalt	[ω%]	4,84	2,92	9,69	8,66	7,92
Aschegehalt 550°C (wf)	[ω%]	12,9	17,8	7,77	2,5	4,16
Heizwert (Hu <sub>an</sub> )	[MJ/kg <sub>BS</sub> ]	18,3	20,9	15,0	16,7	17,1
Heizwert (Hu <sub>wf</sub> )	[MJ/kg <sub>BS</sub> ]	19,4	21,7	16,8	18,4	18,7
Stickstoffgehalt (wf)	[ω%]	0,83	0,99	1,04	0,28	0,42
Kohlenstoffgehalt (wf)	[ω%]	48,7	49,1	46,2	49,2	49,5
Wasserstoffgehalt (wf)	[ω%]	6,47	6,63	6,02	6,17	6,03
Sauerstoffgehalt (wf)	[ω%]	30,1	24,0	37,9	41,2	39,4
Schwefelgehalt (wf)	[ω%]	0,17	0,31	0,12	0,07	0,03
Chlorgehalt (wf)	[ω%]	0,52	0,88	0,27	0,03	0,04
Flüchtige (wf)	[ω%]	70,4	69,9	73,2	80,3	76,9
Magnesium (wf)	[mg/kg <sub>BS</sub> ]	1800	2000	1550	1200	860
Silizium (wf)	[mg/kg <sub>BS</sub> ]	21000	25600	20400	1600	5300
Phosphor (wf)	[mg/kg <sub>BS</sub> ]	1440	1350	980	260	480
Kalium (wf)	[mg/kg <sub>BS</sub> ]	2530	2300	6000	1180	2020
Kalzium (wf)	[mg/kg <sub>BS</sub> ]	14900	19800	4700	4700	4900
<b>Ascheschmelzverhalten</b>						
Schrumpfungstemperatur	[°C]	1080	1100	870	1040	950
Erweichungstemperatur	[°C]	1100	1120	1010	1270	1150
Halbkugeltemperatur	[°C]	1150	1150	1200	1490	1200
Fließtemperatur	[°C]	1290	1180	1240	>1500	1200

Natrium scheint in Tabelle 6-2 nicht auf, da es laut Wojcik [38] in Biomasse nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegt, sich folglich in der Asche anreichert und erst dann messbar ist. Eine Elementaranalyse der Asche wurde allerdings nicht durchgeführt.

In Bezug darauf sollen die Versuche von Steenari [23] genannt werden. Bei denen in den Aschen von mehreren unterschiedlichen Proben dreier verschiedener Strohsorten (Stroh von Weizen, Gerste und Raps) ein Anteil von 0,2 bis sogar 10% Natriumoxid (Na<sub>2</sub>O) nachgewiesen. Deshalb ist wohl auch bei den für diese Arbeit verwendeten Brennstoffen mit Anteilen von Natrium zu rechnen.

## 6.2. Einschätzung der Brennstoffe

Anhand der Elementarzusammensetzung der Brennstoffmischungen nach Tabelle 6-2 wurde versucht deren Eigenschaften und Verhalten bei einer allothermen Wasserdampfvergasung in einer Wirbelschicht vorauszusagen. Dafür wurden die bereits in Kapitel 2.4.3 vorgestellten Agglomerationsindikatoren aus Tabelle 2-7 für die fünf Brennstoffmischungen berechnet und in Tabelle 6-3 zusammengefasst. Diese Indikatoren gelten an sich nur für Biomasse, wurden in dieser Arbeit aber auch für die EBS-HHS-Mischungen berechnet, da diese auch biogene Bestandteile enthalten. Sind diese beiden Indikatoren kleiner als eins, ist nach Visser [25] das Potential zur Bildung von Agglomerationen sehr gering.

Da im Brennstoff kein Natrium nachgewiesen werden konnte und keine Analyse der Asche durchgeführt wurde, wurden die Indikatoren ohne Natrium berechnet.

Wie in Tabelle 6-3 zu sehen ist, hat nur Grünschnitt 30/70 Werte, die auf ein geringes Agglomerationspotential des Brennstoffs schließen lassen, was auf den hohen Anteil an HHS in der Mischung zurückzuführen ist.

Für Kronenretholz 80/20 wird mit  $I_1=2,02$  ein alkali-induziertes sowie mit  $I_2=1,17$  ein geringes schmelz-induziertes Potential vorausgesagt.

Streuwiesengras 80/20 weist mit  $I_1=1,17$  ein geringes alkali-induziertes und mit  $I_2= 3,65$  ein deutlich erhöhtes schmelz-induziertes Potential zur Bildung von Agglomerationen auf.

An den EBS-Mischungen erkennt man die Verringerung des Biomasseanteils auch an der Abnahme des alkali-induzierten Agglomerationspotential. Mit  $I_{1\text{EBS } 50/50}=0,29$  und  $I_{1\text{EBS } 80/20}=0,15$  fällt dieses sehr gering aus. Mit  $I_{2\text{EBS } 50/50}=1,3$  und  $I_{2\text{EBS } 80/20}=1,2$  wird den EBS-Mischungen jeweils ein geringes Risiko zur Bildung von schmelz-induzierten Agglomerationen vorausgesagt.

**Tabelle 6-3: Agglomerationsindikatoren der verwendeten Brennstoffe**

Brennstoff	$I_1$	$I_2$	Fazit
Grünschnitt 30/70	0,7	0,45	unbedenklich
Kronenretholz 80/20	2,02	1,17	kritisch
Streuwiesengras 80/20	1,17	3,65	kritisch
EBS 50/50	0,29	1,3	bedenklich
EBS 80/20	0,15	1,2	bedenklich

Ein weiterer für eine Wasserdampfvergasung in einer Wirbelschicht interessanter Wert aus der Analyse ist die Aschemenge. Asche ist was schlussendlich von einem Brennstoff übrig bleibt. Sie beeinflusst den Prozess, wenn sie nicht ausgetragen wird und dadurch der Ascheinhalt im Laufe des Versuchs stetig vergrößert wird. Dieser Umstand führt bei stationären Wirbelschichten zu einem schlechteren Wärmeeintrag, da die Asche mit  $0,29 \text{ W/mK}$  [39] im Vergleich zum Olivinsand mit  $3\text{-}4 \text{ W/mK}$  [26] eine deutlich schlechtere Wärmeleitfähigkeit besitzt.

Die Schrumpfungstemperatur nach CEN/TS 15 370-1, oftmals auch Sintertemperatur genannt, ist jene Temperatur bei der das Volumen der Asche abnimmt, weil Teile der Asche zu erweichen beginnen und damit Zwischenräume aufgefüllt werden. Dadurch ändert sich die eigentliche Form der Ascheproben aber noch nicht. Bei der Erweichungstemperatur beginnt die Asche zu ‚kleben‘, und man geht davon aus, dass sich die Asche damit am Beginn einer Oberflächenagglomeration befindet. [38]

Die Fließtemperatur zeigt an, wann die Asche schmilzt und somit zu Anlagenschäden führen kann. Für eine bessere Übersicht wurden diese Werte in Tabelle 6-4 noch einmal zusammengefasst. [38]

Die geplante Betriebstemperatur im Reaktor liegt bei  $830^\circ\text{C}$ . Damit ist sie zwar niedriger als die für die Aschen kritischen Temperaturen, die Oberflächen des Reaktorkörpers und der Freeboardheizung können jedoch Temperaturen bis  $900^\circ\text{C}$  erreichen und sind somit größer als die Schrumpfungstemperatur von Streuwiesengras 80/20 mit  $870^\circ\text{C}$ . Auch kann es aufgrund von Wechselwirkungen zwischen dem Bettmaterial und dem Brennstoff bzw. der Asche bezüglich Agglomerationsbildung kritisch werden.

Es kann in Bezug auf die verwendeten Brennstoffmischungen abgeleitet werden, dass es bei Grünschnitt 30/70 zu keinerlei Problemen kommen dürfte, da der Aschegehalt niedrig ist und sich das Ascheschmelzverhalten erst bei sehr hohen Temperaturen auswirkt.

Bei den anderen Brennstoffen ist der Aschegehalt deutlich größer und die Veränderungen der Asche beginnen schon bei niedrigeren Temperaturen.

Besonders auffällig ist hier die mit  $870^\circ\text{C}$  sehr niedrige Schrumpfungstemperatur von Streuwiesengras 80/20. Zusammen mit dem deutlich erhöhten schmelz-induzierten Agglomerationspotential lässt es diese Brennstoffmischung als ungeeignet für eine allotherme Wasserdampfvergasung in einer Wirbelschicht erscheinen.

Ähnliches kann auch über Kronenrestholz 80/20 gesagt werden. Auch bei diesem Brennstoff kann es zu Problemen kommen, da die Schrumpfungstemperatur mit 950°C relativ niedrig ist, und es ein erhöhtes alkali-induziertes Agglomerationspotential gibt.

Der hohe Aschegehalt der beiden EBS-Mischungen, der mit dem EBS-Anteil von 12,9 auf 17,8% steigt ist auffällig, dürfte aber aufgrund des niedrigen schmelz-induzierten Agglomerationspotentials und den das Ascheschmelzverhalten betreffenden hohen Temperaturen keine großen Probleme verursachen.

**Tabelle 6-4: Zusammenfassung der für den Betrieb wichtigen Brennstoffdaten**

Brennstoff	Aschegehalt	Schrumpfungstemperatur	Erweichungstemperatur	Fließtemperatur
Grünschnitt 30/70	2,5%	1040°C	1270°C	>1500°C
Kronenrestholz 80/20	4,16%	950°C	1150°C	1200°C
Streuwiesengras 80/20	7,77%	870°C	1010°C	1240°C
EBS 50/50	12,9%	1080°C	1100°C	1290°C
EBS 80/20	17,8%	1100°C	1120°C	1180°C

Wie aussagekräftig die Indikatoren sind bzw. die Asche-Schmelzpunktanalyse ist, sollen nachfolgend dargestellte Versuche zeigen.

### 6.3. Versuchsmatrix

Zur besseren Veranschaulichung sind in Tabelle 6-6 die durchgeführten Versuche aufgelistet. Es wurde jeder Brennstoff mindestens zwei Mal getestet, um durch diese Doppelbestimmung sicherere Aussagen tätigen zu können.

Zu Beginn wurde die Brennstoffmenge der Versuchsreihe auf 0,5 kg/h festgelegt und im Laufe der Tests reduziert. Dadurch war mehr Zeit für den Koksumsatz durch die heterogenen Vergasungsreaktionen. Eine geringere Koksmenge, die sich aufgrund der geringeren Dichte an der Oberfläche der Wirbelschicht ansammelt, erleichtert dem neu eingebrachten Brennstoff das Eintauchen in die Wirbelschicht. Deshalb läuft der Reaktor nicht mit Brennstoff voll und es sind Versuche über eine längere Dauer möglich. Die Reduktion des Brennstoffmassenstroms erfolgte durch eine Verlängerung der Stillstandszeiten des Fördersystems (Förderschnecke und Schleuse), da es bei unveränderter Taktzeit und geringeren Brennstoffmengen vermehrt zu Problemen bei der Brennstoffzufuhr durch Brückenbildung und Verstopfungen gekommen ist.

Der als Vergasungsmittel eingesetzte Wasserdampf war während der Versuche mit 0,53 kg/h konstant. Die geringeren Dampfmassenströme bei Versuch 2 und 3 sind auf Probleme bei der Dampfzuleitung, die bei den weiteren Versuchen beseitigt werden konnten, zurückzuführen.

Die Vergaserleistung ergibt sich aus dem Produkt des Brennstoffheizwerts ( $H_u$ ) und des Brennstoffmassenstroms. Der Heizwert der getesteten Brennstoffe wurde im Zuge der Brennstoffanalyse ermittelt und ist in Tabelle 6-2 als der Heizwert im angelieferten Zustand ( $H_{u,an}$ ), also im nicht getrockneten Zustand, gelistet. Der Brennstoffmassenstrom ist in der Einheit kg/h gegeben. Um auf die Einheit kW zu kommen, muss der Heizwert, der in MJ/kg angegeben ist in kWh/kg umgerechnet werden, was durch die Division mit dem Wert 3600 geschieht.

Analog zur aus der Verbrennung üblichen Luftzahl  $\lambda$  wurde für eine Wasserdampfvergasung der Wasserdampfüberschuss  $\sigma$  eingeführt. Er ist das Verhältnis der vorhandenen Wasserdampfmenge zum minimalen Wasserdampfbedarf für eine vollständige Wasserdampfvergasung und lässt sich allgemein wie folgt anschreiben:

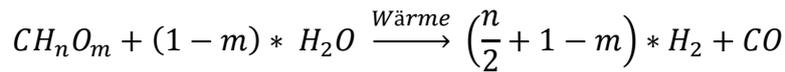
$$\sigma = \frac{x_D}{x_{H_2O,min}}$$

Bei einer Wasserdampfvergasung in einem Wirbelschichtreaktor ist ein deutlicher Wasserdampfüberschuss notwendig, da der Wasserdampf nicht nur als Vergasungsmedium dient, sondern auch für die Fluidisierung sorgt. Die für die folgenden Rechnungen notwendigen brennstoffspezifischen Werte sind in Tabelle 6-2 gelistet, für die molaren Massen siehe Tabelle 6-5.

**Tabelle 6-5: molare Massen [u] bezogen auf C [40] in kg/mol**

$M_H$	1
$M_O$	16
$M_C$	12
$M_{H_2O}$	18

Zur Berechnung des Wasserdampfüberschusses ist zuvor die Ermittlung des stöchiometrischen Wasserdampfbedarfs für eine Wasserdampfvergasung des Brennstoffs notwendig. Dieser wird über das Molverhältnis im Brennstoff von Wasserstoff (Index n) und von Sauerstoff (Index m) zu Kohlenstoff aus der Formel der allgemeinen Reformierungsreaktion ermittelt [8]:



Der Molanteil von Kohlenstoff ist der Einfachheit halber mit 1 festgelegt. Das Verh\u00e4ltnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff im Brennstoff l\u00e4sst sich wie folgt berechnen:

$$n = \frac{\frac{\text{Wasserstoffgehalt}}{100}}{M_H} * \frac{M_C}{\frac{\text{Kohlenstoffgehalt}}{100}}$$

Das Verh\u00e4ltnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff im Brennstoff l\u00e4sst sich wie folgt berechnen:

$$m = \frac{\frac{\text{Sauerstoffgehalt}}{100}}{M_O} * \frac{M_C}{\frac{\text{Kohlenstoffgehalt}}{100}}$$

Somit kann im Weiteren die molare Masse des Brennstoffs berechnet werden:

$$M_{BS} = M_{CH_nO_m} = M_C * 1 + M_H * n + M_O * m \quad \left[\frac{kg_{BS}}{mol}\right]$$

Der minimale Wasserbedarf f\u00fcr trockene Brennstoffe errechnet sich wie folgt:

$$x_{H_2O,min} = (1 - m) * \frac{M_{H_2O}}{M_{BS}} \quad \left[\frac{kg}{kg_{BS,tr}}\right]$$

Dieser muss nun f\u00fcr den zus\u00e4tzlichen f\u00fcr eine vollst\u00e4ndige Umsetzung notwendigen Wasserbedarf auf den feuchten Brennstoff, also auf den Zustand des Brennstoffs wie er verwendet wird (inklusive Restfeuchte), bezogen werden. Der tats\u00e4chliche Wasserbedarf f\u00fcr den feuchten Brennstoff ist somit:

$$x_{H_2O} = \left(1 - \frac{\text{Wassergehalt}}{100}\right) * x_{H_2O,min} \quad \left[\frac{kg}{kg_{BS}}\right]$$

Nun l\u00e4sst sich der Wasserdampf\u00fcberschuss folgenderweise berechnen:

$$\sigma = \frac{\dot{m}_{Dampf}}{x_{H_2O} * \dot{m}_{BS}}$$

In obiger Formel bezeichnet  $\dot{m}_{Dampf}$  den tats\u00e4chlichen Dampfmassenstrom und  $\dot{m}_{BS}$  den Brennstoffmassenstrom.

Der Wasserdampf\u00fcberschuss bei einer Wasserdampfvergasung in einer Wirbelschicht sollte f\u00fcr einen wirtschaftlichen Betrieb nur so gro\u00df sein, dass eine ausreichende Fluidisierung

stattfindet. Unnötig viel Wasserdampf bedeutet einen Mehraufwand im Aufheizen und auch mehr Wasserdampf im erzeugten Gas, der vor einer weiteren Nutzung wieder abgeschieden werden muss.

**Tabelle 6-6: Versuchsmatrix der durchgeführten Versuche**

Brennstoff	Versuchszeit [h]	Brennstoffmassenstrom [kg/h]	Dampfmassenstrom [kg/h]	Vergaserleistung [kW]	Sigma
1 Grünschnitt 30/70-I	4,21	0,5	0,53	2,30	4,09
2 Grünschnitt 30/70-II	18,37	0,5	0,48	2,30	3,7
3 Kronenrestholz 80/20-I	7,1	0,5	0,54	2,36	3,73
4 Kronenrestholz 80/20-II	6,2	0,5	0,58	2,36	4
5 Kronenrestholz 80/20-III	8,4	0,5	0,58	2,36	4
6 Streuwiesengras 80/20-I	9,09	0,5	0,58	2,07	4,4
7 EBS 80/20-I	4,13	0,5	0,58	2,92	2,04
8 EBS 80/20-II	9,21	0,5/0,25	0,58	1,46	4,09
9 EBS 50/50-I	12,28	0,25	0,58	1,27	5,31
10 EBS 50/50-II	16,25	0,25	0,58	1,27	5,31
11 Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-I	5	0,5	0,58	2,07	4,35
12 Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-II	7,1	0,25	0,58	1,04	8,70
13 Streuwiesengras 80/20-II	15,2	0,22	0,58	0,91	9,88
14 Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-III	59,27	0,2	0,58	0,83	10,87

### 6.4. Versuchsvorbereitungen

Um Versuchsunterbrechungen wegen Verstopfungen im Synthesegaspfad zu vermeiden und lange Versuchsdauern zu ermöglichen, ist eine Wartung der Anlage vor jedem Versuch notwendig. Andernfalls kann es schneller zu Verstopfungen in der Messgasleitung kommen und damit zu einer Verfälschung der Messergebnisse der Gasanalyse. Die Messergebnisse werden verfälscht, wenn Luft angesaugt wird und dadurch das Messgas verdünnt wird. Im ordnungsgemäßen Betrieb wird keine Luft angesaugt. Sollte kein Gas mehr durch die Synthesegasleitung zur Fackel gelangen, würde dies unweigerlich zu einem Versuchsabbruch führen, zumal dadurch der Reaktordruck ansteigen und folglich das Gas aus dem nur für atmosphärischen Betrieb ausgelegten Reaktor austreten würde.

Deswegen wurde vor jedem Versuch der Synthesegaspfad auf Durchlässigkeit überprüft und gereinigt. Dabei wurden auch die Filter in der Gasanalytik getauscht (siehe Aufbau der Gasanalytik in Abbildung 5-9). Nach der Kontrolle der Leitungen kann der Reaktor im Versuchsstand eingehängt und angeschlossen werden. Des Weiteren wurden die

Waschflaschen zur Gastrocknung und –reinigung überprüft und gegebenenfalls geleert, gesäubert und/oder neu befüllt.

Bevor der Versuch mit dem Einschalten des Brennstofffördersystems gestartet werden konnte, musste die Anlage aufgeheizt werden und die Wirbelschicht ausreichend fluidisiert sein. Der Aufheizvorgang ist langwierig, da man den trägen, mit Sand gefüllten Reaktor nur langsam auf die gewünschten 830°C bringen darf, um die Heizungen nicht durch unnötige Belastungen zu zerstören. Deshalb wird der Reaktor mittels programmierter Rampe, einer automatischen Temperaturerhöhung von 80°C pro Stunde, auf Temperatur gebracht. Die Temperatur der Heizwendel ist zu ihrem Schutz mit 920°C begrenzt. Bei ca. 780°C im Reaktor wird das Vergasungsmittel dazu geschaltet. Ein Aufheizvorgang dauert so mindestens 10,3 Stunden. Deshalb wird er am Abend des Vortages eines geplanten Versuchstages mit einer Zieltemperatur von 700°C in Gang gesetzt. Die restliche Aufheizung auf 830°C erfolgt im Beisein einer Aufsichtsperson (siehe Abbildung 6-2).

Durch die Fluidisierung steigt die Temperatur im vorgeheizten Reaktor nochmals an, da sich der heiße Sand von der Reaktorwand mit dem restlichen Sand durchmischt und sich im Reaktor eine einheitliche Temperatur einstellt. Weil sich die Thermoelemente zur Temperaturbestimmung des Reaktorinhalts in der Mitte befinden, ist dieser Durchmischungsvorgang gut am Ansteigen und Angleichen der Reaktortemperaturen ersichtlich. Sobald sich die Wirbelschichttemperaturen bei 830°C und die Temperatur im Dampferzeuger bei 118°C eingependelt haben, kann man den Versuch starten, indem man die Brennstoffzufuhr einschaltet.

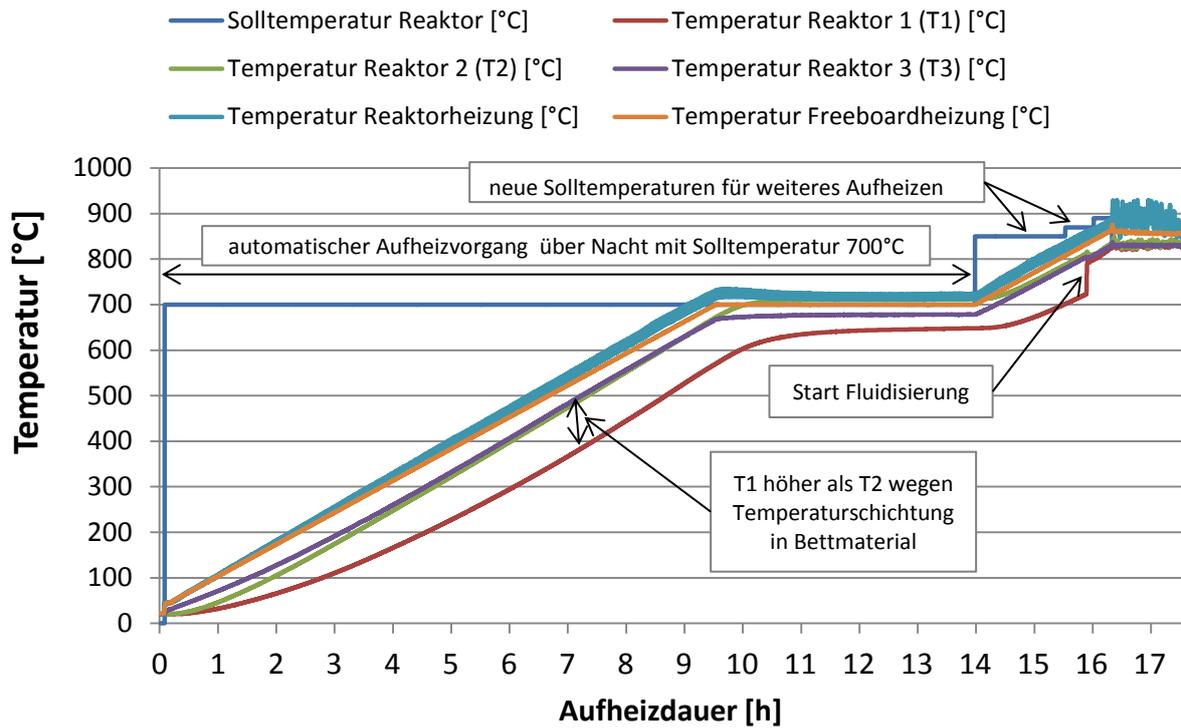


Abbildung 6-2: Temperaturverlauf Aufheizvorgang

Die für den gewünschten Betriebszustand erforderlichen Massenströme des Brennstoffs und des Vergasungsmittels wurden vor jedem Versuch in einem Testlauf ohne Reaktor bestimmt und bei Bedarf passend eingestellt.

## 6.5. Versuche

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuche erläutert. Die getesteten Brennstoffe wurden bereits in Kapitel 6.1 vorgestellt, die Reihenfolge der Versuche ist in der Versuchsmatrix (siehe Tabelle 6-6) ersichtlich. In dieser Arbeit sind die Versuche nachstehend nach Brennstoffen sortiert zusammengefasst. Eine abschließende Diskussion der Versuchsergebnisse in Kapitel 7 zu finden.

### 6.5.1. Grünschnitt

Die erste Versuchsreihe wurde mit der Brennstoffmischung bestehend aus 70% Holzhackschnitzel und 30% Grünschnitt durchgeführt. Dieser Brennstoff erschien als sehr gut geeignet für eine Nutzung in einer Wirbelschicht, wie die vorhergegangenen Berechnungen der Agglomerations-Indikatoren zeigten (siehe Kapitel 6.2). Beide Indikatoren wiesen mit  $I_1=0,7$  und  $I_2=0,45$  Werte von unter 1 auf. Somit sollte dieser Brennstoff nach Visser [25] nur ein geringes Potential zur Ausbildung von Agglomerationen aufweisen.

In Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4 werden die Temperaturverläufe der beiden mit Grünschnitt 30/70 getätigten Versuche gegenüber gestellt.

Ganz allgemein beschreiben dabei die Temperaturen T1 und T2 den Zustand der Wirbelschicht. Liegen sie knapp beieinander ist die Wirbelschicht gut fluidisiert, driften sie immer weiter auseinander, wie in Abbildung 6-4 ab Versuchsstunde 12 zu sehen, ist zwar in diesem Fall noch eine ausreichende Durchmischung des Reaktorinhalts gegeben, aber es lässt auf eine zunehmende Defluidisierung schließen. Ein Problem könnte z.B. ein Volllaufen des Reaktors mit Brennstoff sein. Dabei wird ein Eindringen des neuen Brennstoffs in die Wirbelschicht durch eine Ansammlung von noch nicht vollständig umgesetzten Restkoks, der wegen der geringen Dichte auf der Wirbelschicht aufschwimmt, verhindert. Ein weiteres Problem könnten Rückstände im Bettmaterial sein, die die Durchmischung des Bettmaterials behindert. Solche Rückstände können nicht vergasbares Material, das mit dem Brennstoff in den Reaktor gelangt ist sein, oder es haben sich Agglomerationen gebildet. Ab einer Temperaturdifferenz zwischen T1 und T2 von 60°C ist erfahrungsgemäß keine ausreichende Durchmischung des Bettmaterials mehr gegeben. Das Vergasungsmittel entweicht dann über Kanäle innerhalb des Bettmaterials anstatt es zu durchmischen. Dies ist in Abbildung 6-4 ab Versuchsstunde 5,3 abzulesen. Die Temperatur T3 ist die Temperatur, die für die Vergasungsreaktionen im Freeboard vorliegt.

Die periodischen Schwankungen in den Temperaturverläufen, siehe hierfür Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4, sind aufgrund der Pausen zwischen den Brennstoffzufuhren entstanden. Durch öffnen der Schleuse kann heißes Gas entweichen und es wird Brennstoff mit Raumtemperatur in einen Reaktor mit 800°C eingebracht. Letzteres ist auch der Grund für den starken Abfall der Temperaturen T1 und T2 jeweils nach Versuchsbeginn. Große Sprünge innerhalb der Verläufe der Temperaturen T1 und T2 sind auf Einträge von größeren Brennstoffmengen (das 2- bis 3-fache) als der vorgesehenen Menge zurück zu führen, die zuvor nicht in den Reaktor gefallen sind.

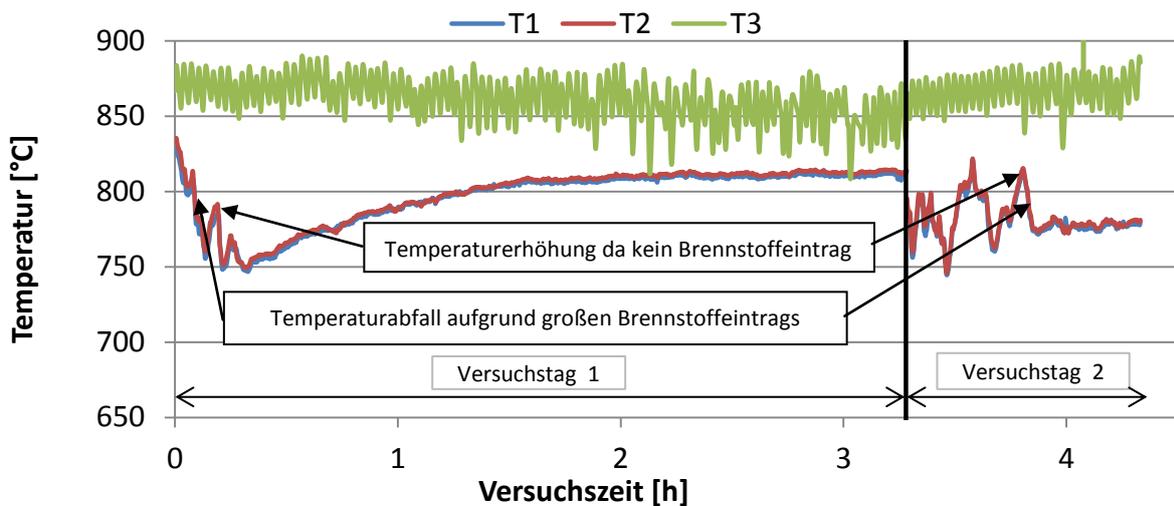


Abbildung 6-3: Temperaturverlauf Grünschnitt 30/70-I

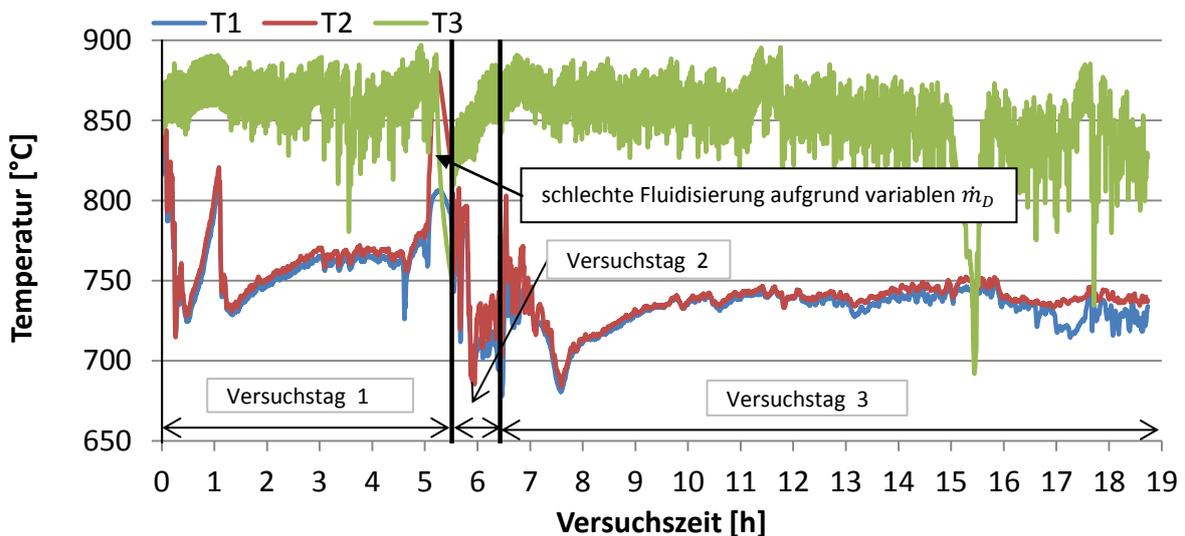


Abbildung 6-4: Temperaturverlauf Grünschnitt 30/70-II

Den Unterschieden bei den Verläufen der beiden Versuche mit Grünschnitt 30/70, die in Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4 zu sehen sind, liegen Anlagenprobleme zugrunde.

Der erste Versuch erreichte nur eine Versuchsdauer von 4,3 h, da der Versuch am zweiten Versuchstag aus Sicherheitsgründen abgebrochen werden musste, weil der Reaktordruck anstieg. Das produzierte Gas konnte nicht abgeführt werden, da die Synthesegasleitung verstopft war. Das liegt vor allem am großen Asche- und Sandaustrag aus dem Reaktor in die Synthesegasleitung beim Starten des Fluidisierungsvorgangs nach einem schon erfolgten Versuchstag. Wie man auch am Differenzdruckverlauf dieses Versuchs (siehe dazu Abbildung 6-5) sehen kann, gab es am zweiten Versuchstag größere Druckschwankungen als davor.

Der zweite Versuch lief 18,5 h, erreichte aber in der Wirbelschicht nie das gewünschte Temperaturniveau von ca. 800°C (siehe dazu Abbildung 6-4). Der Grund dafür war eine schlechte Fluidisierung. Wie man am Verlauf des Differenzdrucks dieses Versuchs (siehe Abbildung 6-6) sehen kann, weist dieser schon von Beginn an größere Druckschwankungen auf als beim ersten Versuch (siehe dazu Abbildung 6-5). Diese Schwankungen nehmen ab Versuchsstunde 3,1 noch zu und erreichen dabei sogar zwischenzeitig einen Differenzdruck von 0 bar. Diese Schwankungen des Differenzdrucks beeinflussten auch merklich das Verhalten der Wirbelschicht (siehe Abbildung 6-4 und Abbildung 6-6) und führten erneut zu vermehrtem Ascheaustrag, was ein erneutes Freimachen der verstopften Synthesegasleitung an den ersten beiden Versuchstagen nötig machte. Am dritten Versuchstag war der Differenzdruck wieder konstant aber geringer im Vergleich zum ersten Versuchstag (siehe Abbildung 6-6)

Der Grund für die Schwankungen des Differenzdrucks lag an einem ungleichmäßigen Dampfmassenstrom. Die Ursache dafür wurde bei einer späteren Anlagenrevision beim Zerlegen der Dampfleitung zum Reaktor vor der Blende gefunden. Es handelte sich dabei um Abplatzungen von Korrosionsschichten einer Distanzscheibe, die sich immer wieder vor die Öffnung der Blende legten. Dadurch wurde der Dampfmassenstrom immer wieder verkleinert.

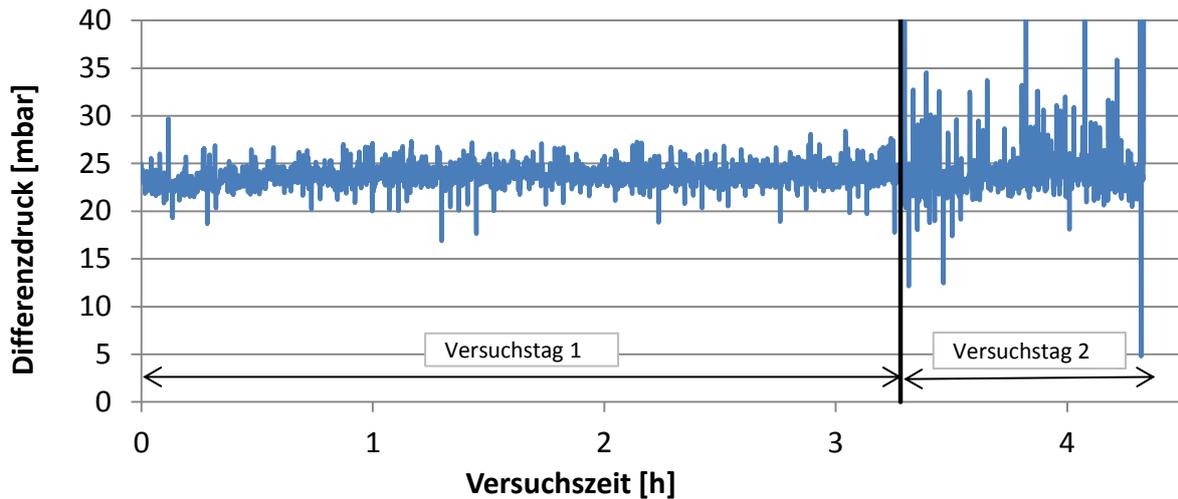


Abbildung 6-5: Differenzdruckverlauf Grünschnitt 30/70-I

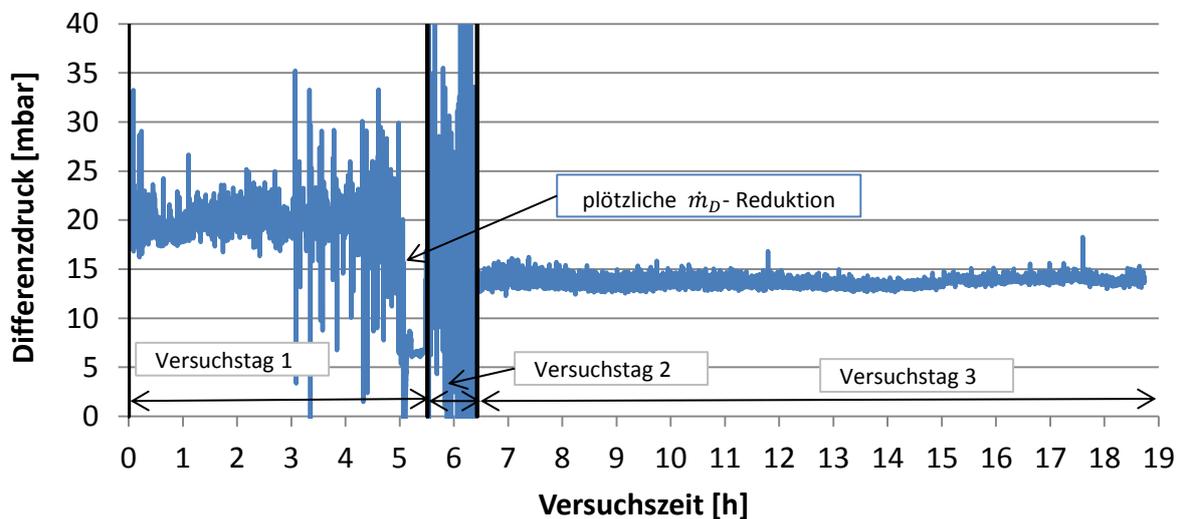
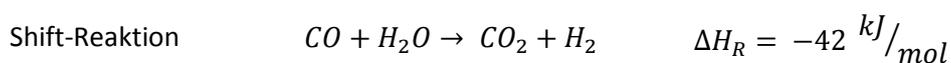
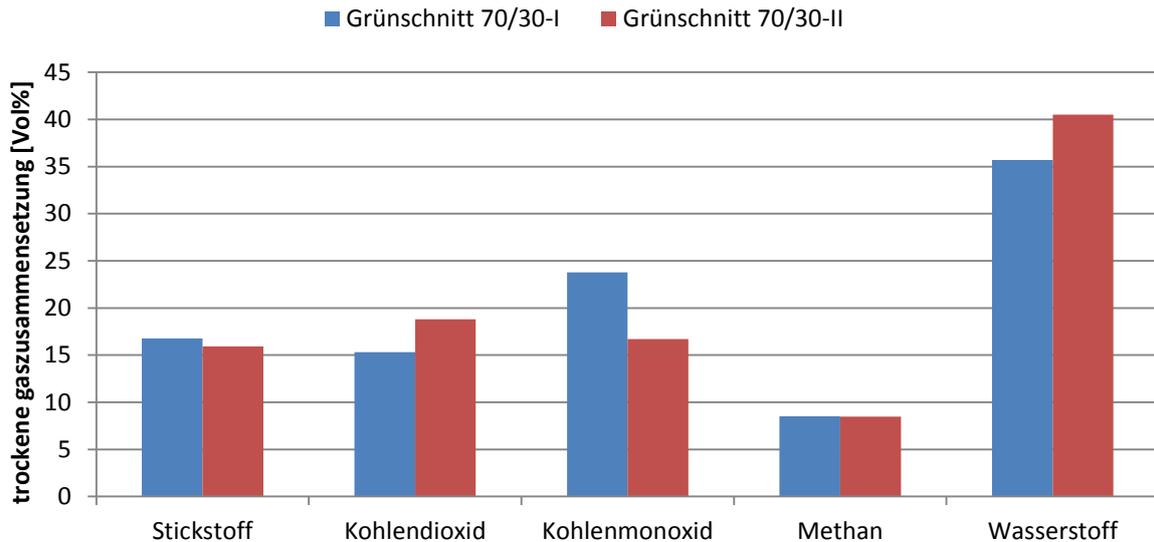


Abbildung 6-6: Differenzdruckverlauf Grünschnitt 30/70-II

In Abbildung 6-7 sind die Zusammensetzungen der trockenen Synthesegase der beiden Versuche gegenübergestellt. Dabei wurden Werte aus einem längeren Zeitraum während eines stationären Betriebszustandes gemittelt. Es fällt auf, dass beim zweiten Versuch weniger Kohlenmonoxid, aber mehr Kohlendioxid und Wasserstoff erzeugt wurde. Das liegt an der niedrigeren Vergasungstemperatur während des zweiten Versuchs (vgl. Abbildung 2-5). Das Reaktionsgleichgewicht der Shift-Reaktion liegt bei niedrigeren Temperaturen auf der Produktseite, so wird aus Kohlenmonoxid und Wasser Kohlendioxid und Wasserstoff.





**Abbildung 6-7: Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus Grünschnitt**

Zusätzlich wurde die Menge an Teeren und Schwefelwasserstoff des Synthesegases bestimmt. Bei dem in Tabelle 6-7 unter Teeren gelisteten Wert handelt es sich um die Summe der Teere aus einer gezogenen SPA-Probe. Da der erste Versuch unerwartet abgebrochen werden musste, gab es keine Gelegenheit eine Probe zur Teerbestimmung zu ziehen. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff im Synthesegas wurde kontinuierlich und simultan zur Gasanalyse der Permanentgase bestimmt und ebenso gemittelt. Wie in Tabelle 6-7 gezeigt, ist der Gehalt an Schwefelwasserstoff bei beiden Versuchen annähernd gleich.

**Tabelle 6-7: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus Grünschnitt**

	Grünschnitt 30/70-I	Grünschnitt 30/70-II
Schwefelwasserstoff [ppm]	114,79	111,99
Teere [g/m <sup>3</sup> ]		20,37

Nach den Versuchen wurden im Bettmaterial weiße Steine gefunden (siehe Abbildung 6-8). Diese hatten eine Form wie Kieselsteine und eine Größe von bis zu 1,5 cm. Wie nach einer Analyse des Brennstoffs festgestellt wurde, gelangten sie über die Pellets (siehe Abbildung 6-9) in den Reaktor und kamen deshalb bei jedem Versuch mit den Pellets dieses Lieferanten und Durchmessers vor.

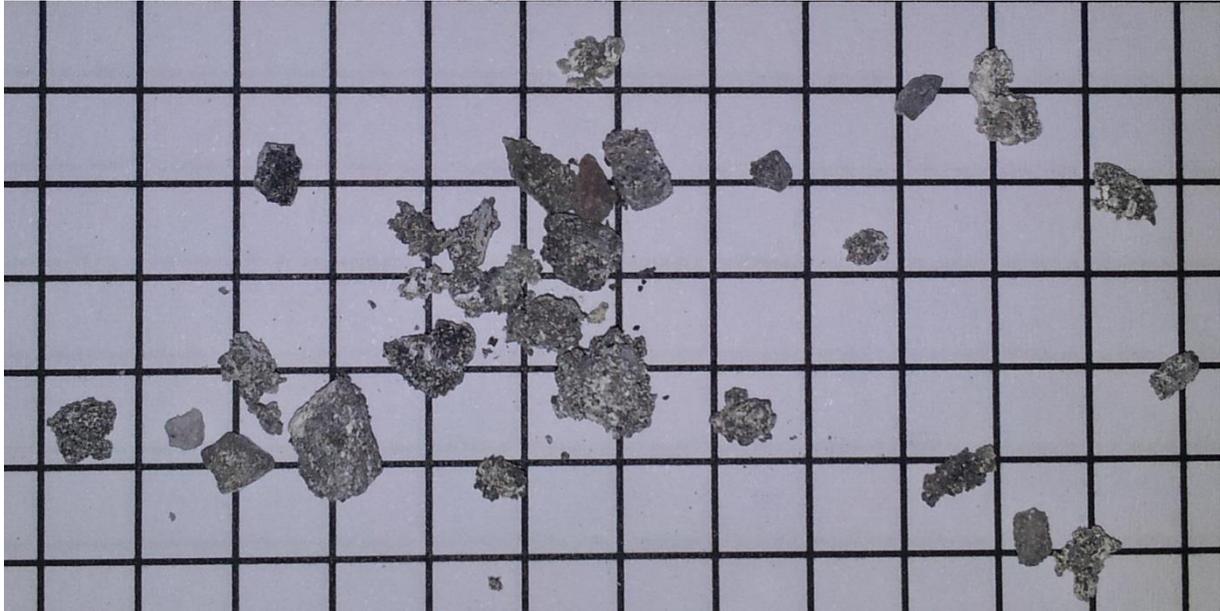


**Abbildung 6-8: Auszug aus Bettmaterial nach Versuch: Koks, Steine (weiße Klumpen), Sand und Asche**



**Abbildung 6-9: Steine in Pellets; hier exemplarisch in Kronenrestholz 80/20-Pellets auf 5x5mm Raster**

Bei der genaueren Analyse des Bettmaterials konnten erst beim zweiten Versuch Agglomerationen gefunden werden. Diese Agglomerationen waren gleichmäßig aufgebaut und die Bettpartikel waren darin gut zu erkennen (siehe Abbildung 6-10). Ohne mikroskopische Untersuchungen war eine exakte Zuordnung zu Gruppe der coating-induzierten oder zu Gruppe der schmelz-induzierten Agglomerationen nicht möglich. Es wurde zudem festgestellt, dass neben der Temperatur der Faktor Zeit eine wesentliche Rolle bei der Bildung von Agglomerationen spielt.



*Abbildung 6-10: Agglomerationen auf 5x5mm Raster nach Grünschnitt 30/70-II*

### **6.5.2. Kronenrestholz**

Die für diese Brennstoffmischung, bestehend aus 80% Kronenrestholz und 20% Holzhackschnitzel berechneten Agglomerationsindikatoren nach Visser [25] (siehe Kapitel 6.2) wiesen mit  $I_1 = 2,02$  ein alkali-induziertes und mit  $I_2 = 1,17$  ein geringes schmelz-induziertes Agglomerationspotential auf. Dieser Brennstoff erschien demzufolge als problematisch für eine Nutzung in einer Wirbelschicht.

Mit dieser Brennstoffmischung wurden 3 Versuche gemacht, da bei der Analyse der Versuchsdaten des ersten Versuchs ein Problem, welches dem ungleichmäßigen Dampfmassenstrom zugrunde lag entdeckt wurde, und beim zweiten Versuch die Freeboardheizung defekt wurde. Der dritte Versuch lief mit konstantem Dampfmassenstrom auf einem höheren Temperaturniveau ab. Die Freeboardtemperatur stieg auf über  $900^{\circ}\text{C}$  an, wodurch die automatische Sicherheitsabschaltung der Versuchsanlage ausgelöst wurde und sich damit die gesamte Anlage ausschaltete. Darauf, und auf eine unregelmäßige Brennstoffzufuhr begründen sich die Unterschiede in den Temperaturverläufen dieser Versuche (siehe Abbildung 6-11, Abbildung 6-12 und Abbildung 6-13).

Der ungleichmäßige Dampfmassenstrom wurde anhand einer Analyse der aufgezeichneten Versuchsdaten des Kronenrestholz 80/20-I - Versuchs erkannt. So wurde im Differenzdruckverlauf ein plötzlicher Abfall bemerkt (siehe Abbildung 6-14). Zum selben

Zeitpunkt ist auch im Temperaturverlauf ein plötzlicher Abfall von T1 und T2 dokumentiert (siehe Abbildung 6-11). Zudem war in der Gaszusammensetzung zum selben Zeitpunkt ein Anstieg des Wasserstoffgehalts im Synthesegas festzustellen, was eindeutig auf mehr Wasserdampf schließen ließ.

Der Kronenrestholz 80/20-I - Versuch wurde noch stark vom ungleichmäßigen Dampfmassenstrom beeinflusst. So ist der leichte Temperaturunterschied zwischen T1 und T2 nach 45 min und auch der Temperaturabfall der Freeboardtemperatur nach 2 Versuchsstunden darauf zurückzuführen (siehe Abbildung 6-11).

Der Temperaturabfall im Freeboard deutet auf ein Volllaufen des Reaktors mit Brennstoff aufgrund einer schlechten Umsetzung hin. Durch die niedrige Temperatur in der Wirbelschicht ist der Koksumsatz langsam und es häuft sich, wie bereits erwähnt, der neu eingebrachte Brennstoff auf dem, wegen seiner geringeren Dichte in der Wirbelschicht oben aufschwimmenden Koks an. Es bildet sich eine Wärmeisolationsschicht zwischen dem Thermoelement für die Bestimmung der Freeboardtemperatur (T3) und der Freeboardheizung bzw. der beheizten Wirbelschicht aus, wodurch die Temperatur T3 sinkt.

Deshalb wurde der Kronenrestholz 80/20-I - Versuch zweimal unterbrochen, um den angesammelten Restkoks umzusetzen. Dabei sollte die Temperatur in der Wirbelschicht wieder ansteigen, da weniger Energie in Form von Wärme für endotherme, heterogene Vergasungsreaktionen benötigt wird. Da es keine Temperaturerhöhung in der Wirbelschicht in dieser Zeit gab, wurde mit einem kurzzeitigen zusätzlichen Stickstoffmassenstrom versucht die Fluidisierung zu unterstützen. Durch die Reduktion des Restkoks im Reaktor konnte die Versuchsdauer mit Brennstoffzufuhr auf 7,1 h ausgedehnt werden.

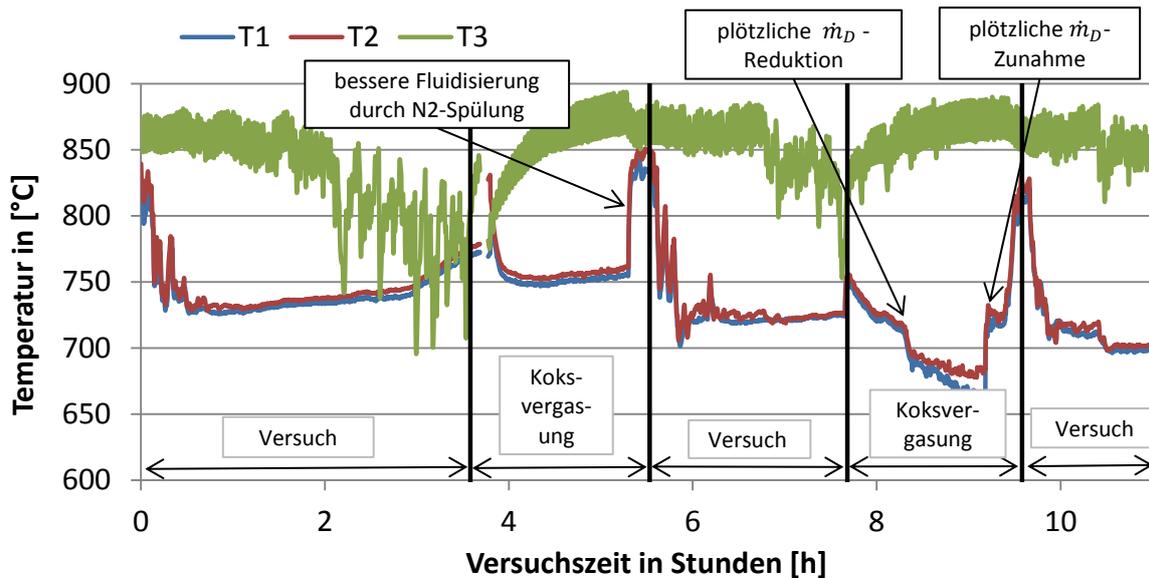


Abbildung 6-11: Temperaturverlauf Kronenrestholz 80/20-I

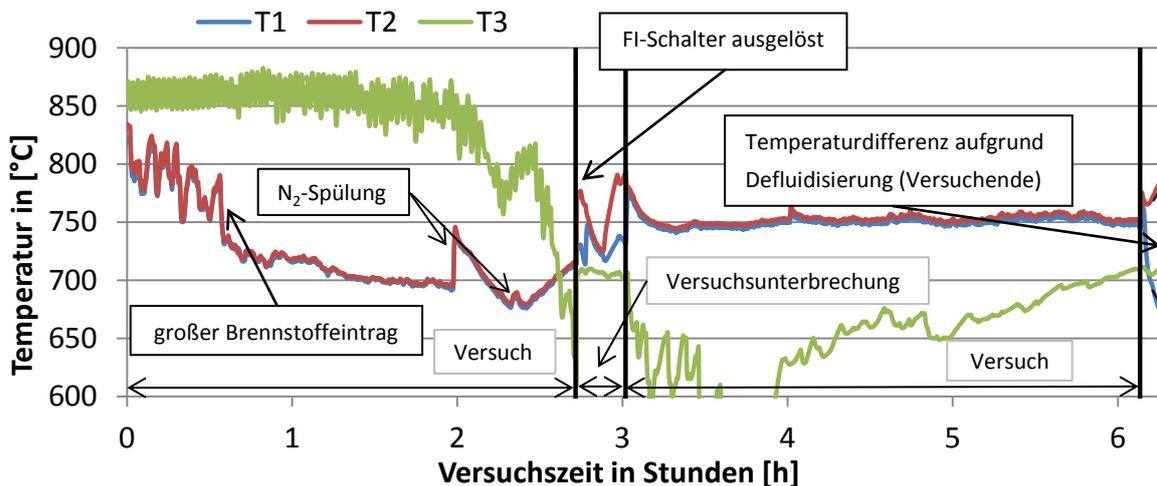


Abbildung 6-12: Temperaturverlauf Kronenrestholz 80/20-II

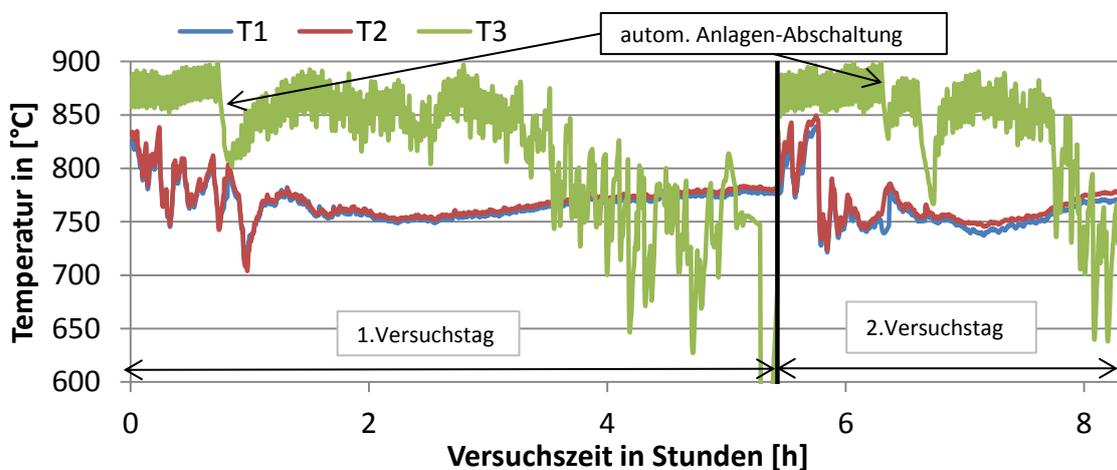
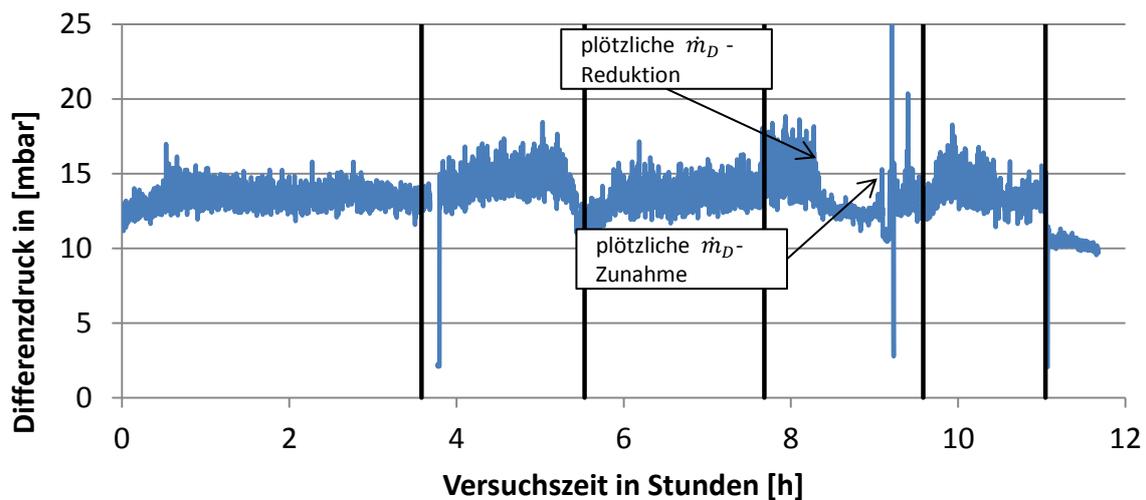


Abbildung 6-13: Temperaturverlauf Kronenrestholz 80/20-III



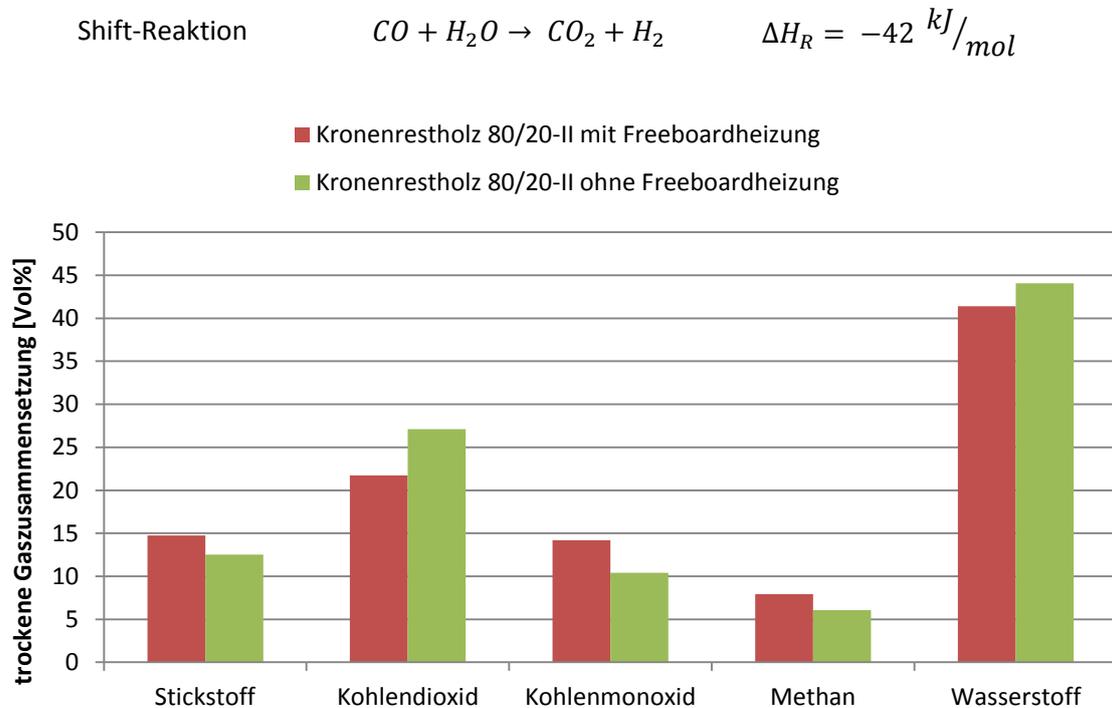
**Abbildung 6-14: Differenzdruckverlauf Kronenrestholz 80/20-I**

Der zweite Versuch mit der Kronenrestholz 80/20-Mischung hatte schon nach etwa einer halben Stunde aufgrund der Brennstoffförderung Probleme. Dabei wurde zu viel Brennstoff innerhalb einer Taktung zugeführt. Dieses Mal stieg die Wirbelschichttemperatur im Laufe des Versuchs nicht wieder an sondern fiel stetig ab. Die Heizung hatte zu wenig Leistung, um den Reaktorinhalt gemeinsam mit dem in den nachfolgenden Taktungen eingetragenen Brennstoff aufzuheizen. Auch die Freeboardtemperatur fiel ab bis der Fehlerstromschutzschalter der Freeboardheizung ausgelöst wurde (siehe Abbildung 6-12). Da der Versuch ohne Freeboardheizung nach etwa 15 min sogar auf einem höheren Temperaturniveau in der Wirbelschicht weiter geführt werden konnte, ist ein Volllaufen des Reaktors zu diesem Zeitpunkt auszuschließen. Nach insgesamt 6,2 Versuchsstunden musste der Versuch beendet werden. Wie man im Temperaturverlauf erkennen kann, fiel die Freeboardtemperatur nach Wiederaufnahme zuerst weiter ab, stieg aber gegen Ende des Versuchs wieder an (siehe Abbildung 6-12). Der Reaktor lief voll.

Der Grund für das langsame Absinken und den nachfolgenden langsamen Anstieg war das Anwachsen der Schicht aus Asche und Koks, die zuerst eine Wärmeisolation zwischen der Wirbelschicht und dem Thermoelement zur Aufnahme der Freeboardtemperatur bildete. Diese Schicht nahm zu und wuchs schlussendlich über die Messstelle für die Freeboardtemperatur hinaus. Durch Wärmeleitung kam es zu einer Wärmeschichtung innerhalb dieser Schicht aus Koks und Asche, was ein Ansteigen der Temperatur zur Folge hatte [34].

Nach der Wiederaufnahme des Kronenrestholz 80/20-II – Versuchs hatte das Synthesegas eine andere Zusammensetzung als davor (siehe Abbildung 6-15). Wegen der fehlenden

Freeboardheizung war die Temperatur im Freeboard wesentlich geringer, die für die homogenen Vergasungsreaktionen zur Verfügung stehende Reaktionstemperatur war niedriger. Nach dem Prinzip von LeChatelier [41] laufen exotherme Reaktionen bei einer Temperaturerniedrigung bevorzugt ab. Demnach lief die Shift-Reaktion ohne Freeboardheizung bevorzugt ab, und es stellte sich eine andere Gaszusammensetzung ein.



**Abbildung 6-15: Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus Kronenrestholz**

Der Kronenrestholz 80/20-III – Versuch musste trotz guter Vergasungsbedingungen nach 8,5 Versuchsstunden wegen Volllaufens des Reaktors beendet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die verwendeten Kronenrestholz 80/20-Pellets mehr Zeit für eine vollständige Umsetzung benötigten als die zuvor verwendeten Grünschnitt 30/70-Pellets bei denen ein derartiges Volllaufen nicht beobachtet werden konnte. Für die benutzte Versuchsanlage müsste die Brennstoffmenge reduziert werden, um so auf eine längere Versuchsdauer zu kommen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde kein weiterer Versuch mit diesem Brennstoff durchgeführt.

Der gemessene Schwefelwasserstoffgehalt ist mit 131 ppm im Mittel etwas höher als beim Versuch mit Grünschnitt mit 113 ppm im Mittel, obwohl der Schwefelgehalt im Brennstoff mit 0,03% deutlich geringer ist als beim Grünschnitt mit 0,07%.

**Tabelle 6-8: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus Kronenrestholz**

	Kronenrestholz 80/20-I	Kronenrestholz 80/20-II	Kronenrestholz 80/20-III
Schwefelwasserstoff [ppm]	149,28	139,63	104,79
Teere [g/m <sup>3</sup> ]	10,31		16,71

Nach der Analyse der Bettmaterialien der Versuche mit diesem Brennstoff wurden keine Agglomerationen gefunden. Es wurden Steine und Kupferchips, die mit dem Brennstoff zugeführt wurden, gefunden. Was in Abbildung 6-16 wie Agglomerationen aussieht ist nur lockere Asche.



**Abbildung 6-16: Aus Bettmaterial ausgesiebte Rückstände auf 5x5mm Raster von Kronenrestholz 80/20-III**

Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es bei längeren Versuchszeiten auch bei diesem Brennstoff zum Auftreten von Agglomerationen kommt.

### 6.5.3. Streuwiesengras

Die in dieser Versuchsreihe getesteten Brennstoffpellets bestehen aus 80% Streuwiesengras und 20% Holzhackschnitzel. Die in Kapitel 6.2 berechneten Agglomerationsindikatoren sind bei diesem Brennstoff mit  $I_1=1,17$  und  $I_2=3,65$  größer als eins. Demnach besteht nach Visser [25] ein geringes alkali-induziertes und ein deutlich erhöhtes schmelz-induziertes Potential zur Bildung von Agglomerationen.

Zusätzlich weist dieser Brennstoff ein für Halmgut typisches Ascheschmelzverhalten auf niedrigem Temperaturniveau (Schmelztemperatur 870°C; Erweichungstemperatur 1010°C) auf und hat auch einen relativ hohen Aschegehalt von 7,77% (siehe Tabelle 6-2).

Diesen Daten zufolge erscheint dieser Brennstoff als problematisch und ungeeignet für die Nutzung in einer Wirbelschichtanlage. Um dies nachzuprüfen wurden zwei Versuche durchgeführt.

Die Unterschiede in den Temperaturverläufen der beiden Versuche sind hauptsächlich aufgrund unterschiedlicher Brennstoffmengen zu erklären. Der erste Versuch lief mit 0,5 kg/h Brennstoff, der zweite Versuch mit nur 0,22 kg/h. Dies führt, wie bereits erwähnt, zu einem besseren Koksumsatz und führte zu einer längeren Versuchszeit des zweiten Versuchs von 15,2 h gegenüber 9 Versuchsstunden des ersten Versuchs. Beim zweiten Versuch wurde allerdings auch eine Heizwendel mit größerem Innendurchmesser als Freeboardheizung verbaut als beim ersten Versuch, was zu mehr Platz im Freeboard führte.

Wie in Abbildung 6-17 zu sehen ist, fiel die Freeboardtemperatur (T3) nach etwa einer Stunde ab und stieg nach einer weiteren wieder an. In dieser Zeit baute sich über der Wirbelschicht und innerhalb der Heizwendel der Freeboardheizung eine feste Schicht aus Asche auf (siehe Abbildung 6-20), die ein Eintauchen der neuen Pellets in die Wirbelschicht verhinderte und auch das Verhalten der Wirbelschicht beeinflusste. Diese Beeinträchtigung der Wirbelschicht ist am kleinen Temperaturunterschied von T1 und T2, der im Laufe des Versuchs größer wurde zu erkennen. Vor Beginn des zweiten Versuchstages wurde die feste Ascheschicht mit einer Lanze ertastet und verletzt, sodass sich dieser erneut ausbilden musste. Der Verlauf der Freeboardtemperatur (T3) gleicht deshalb dem des ersten Versuchstages. Am dritten Versuchstag war die feste Ascheschicht vom Vortag noch intakt. Deshalb war das Temperaturniveau in der Wirbelschicht höher, und es gab nie einen Absenkung durch Eindringen von neuem, ‚kaltem‘ Brennstoff.

Der zweite Versuch wurde mit 0,22 kg/h Brennstoff betrieben. Dabei wurde zwar pro Taktung die gleiche Menge an Brennstoff eingebracht, aber mit längeren Zeitabständen zwischen den Taktungen. Das Einbringen von weniger ‚kaltem‘ Brennstoff in den Reaktor ist am konstanteren Verlauf der Freeboardtemperatur erkennbar (siehe Abbildung 6-18). Durch die geringere Menge an Brennstoff und dem Mehr an Platz durch den größeren Innendurchmesser der Heizwendel der Freeboardheizung dauerte auch die Ausbildung der festen Ascheschicht länger. Deshalb sieht auch der gesamte Temperaturverlauf anders aus als beim ersten Versuch. Durch eine Zunahme der Schwingungsbreite im Verlauf der

Freeboardtemperatur und dem Abfall der Temperatur gegen Ende des Versuchs kündigte sich ein Volllaufen an.

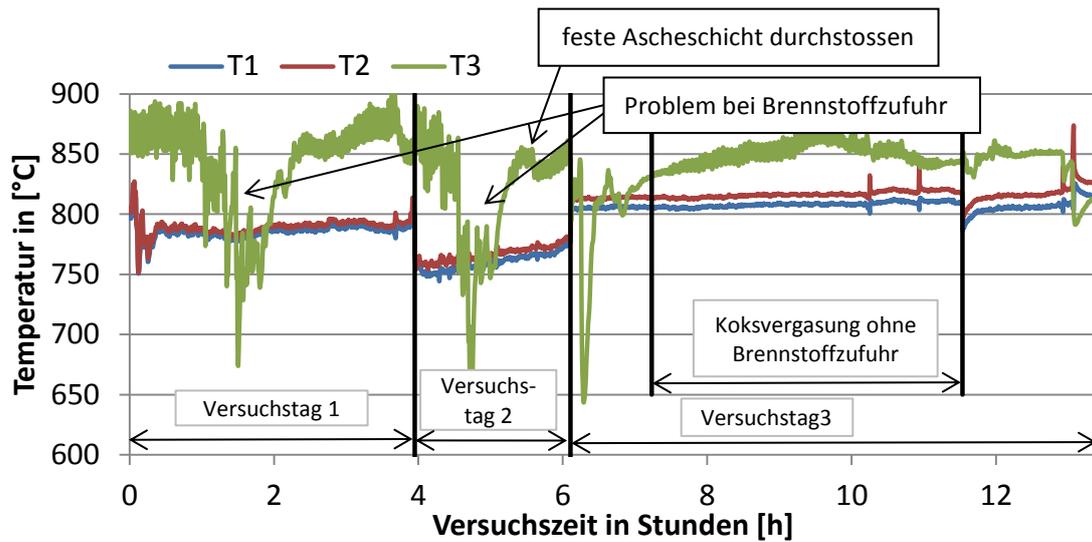


Abbildung 6-17: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20-I

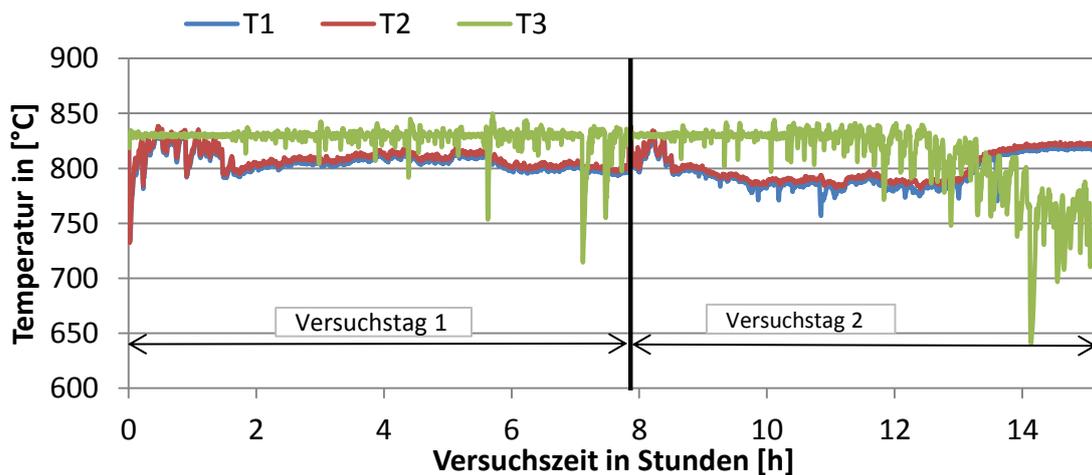


Abbildung 6-18: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20-II

Die Gaszusammensetzung der beiden Versuche unterscheidet sich nur durch die unterschiedlichen Temperaturniveaus, bei denen vergast wurde. Dem zweiten Versuch stand mehr Energie in Form von Wärme zu Verfügung.

Nach dem Prinzip von LeChatelier [41] laufen bei einem höheren Temperaturniveau endotherme Vergasungsreaktionen, wie die Methan-Reformierung, bevorzugt ab. Dadurch erhöht sich die Konzentration von Kohlenmonoxid, wodurch wiederum die Shift-Reaktion, die Kohlenmonoxid benötigt, begünstigt wird.

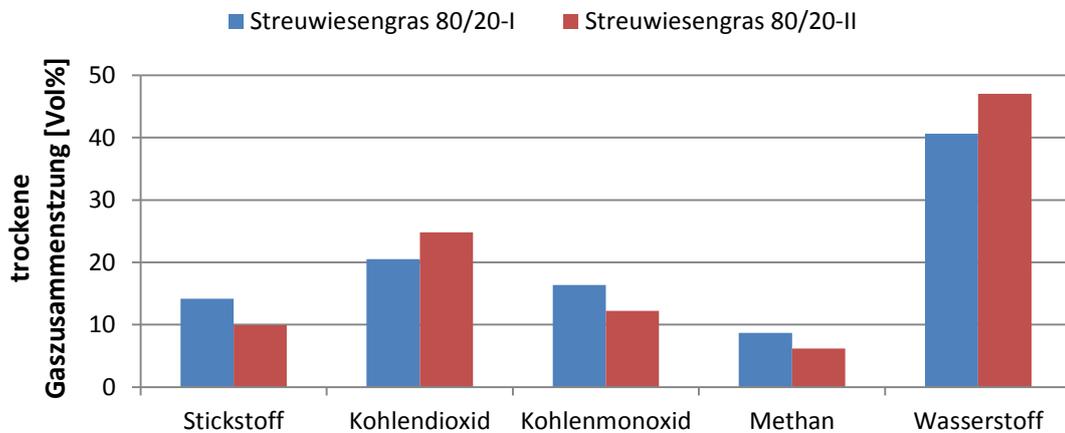
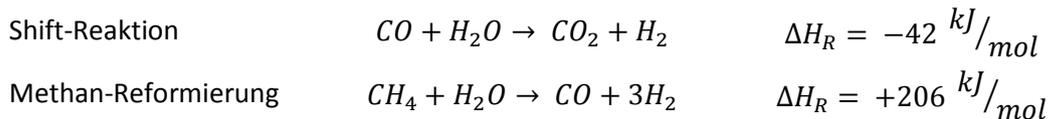


Abbildung 6-19: Vergleich der trockenen Gaszusammensetzung aus Streuwiesengras

Die Mengen an Schwefelwasserstoff sind deutlich größer als im Synthesegas aus Grünschnitt mit 113 ppm im Mittel und Kronenrestholz mit 131 ppm im Mittel, allerdings ist auch der Schwefelgehalt im Brennstoff mit 0,12% deutlich größer als bei Grünschnitt mit 0,07% und Kronenrestholz mit 0,03%.

Tabelle 6-9: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus Streuwiesengras

	Streuwiesengras 80/20-I	Streuwiesengras 80/20-II
Schwefelwasserstoff [ppm]	>320	300,00
Teere [g/Nm <sup>3</sup> ]:		10,14

Beim Zerlegen der Anlage nach Beendigung der Versuche wurden im Reaktor Koks und noch nicht vollständig pyrolysierte Pellets auf einer festen Ascheschicht sichtbar (siehe Abbildung 6-22). Die veraschten Pellets kamen lose neben dem Koks vor und verschmolzen auch miteinander, nicht aber mit dem Bettmaterial oder der Freeboardheizung.

Beim ersten Versuch wurde zusätzlich zur festen Ascheschicht (siehe Abbildung 6-20) auch eine feste Ascheverschmelzung innerhalb der Heizwendel entdeckt (siehe Abbildung 6-21), während es beim zweiten Versuch nur eine feste Ascheschicht gab. Diese klemmte in dem kegelförmigen Teil des Reaktors, der Durchmesserergrößerung zwischen Wirbelschicht und Freeboard, und war dabei so stabil, dass man das Bettmaterial und den Koks (siehe Abbildung 6-22) entleeren konnte, ohne die feste Ascheschicht zu zerstören oder mit zu entleeren (siehe Abbildung 6-23). Es gab keine Anbackung an der Reaktorwand.

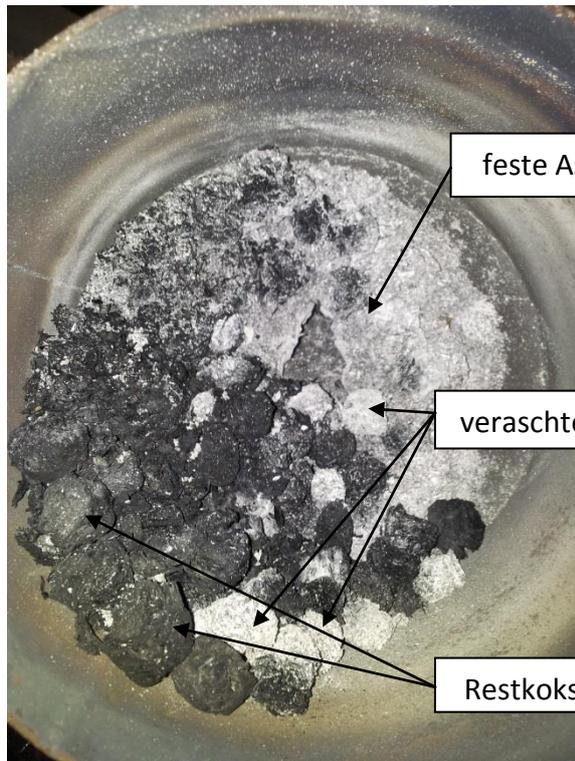


feste Ascheschicht

**Abbildung 6-20: Reaktorinhalt nach Streuwiesengras 80/20-I**



**Abbildung 6-21: Ascheklumpen in Heizwendel der Freiboardheizung**



feste Ascheschicht

veraschte Pellets

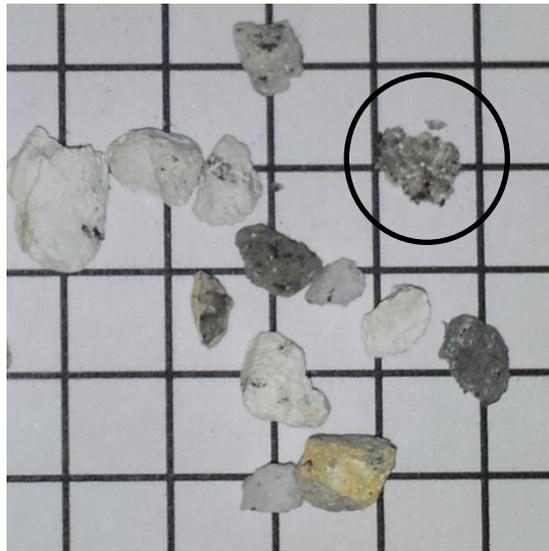
Restkoks

**Abbildung 6-22: Reaktorinhalt Streuwiesengras 80/20-II**



**Abbildung 6-23: verbliebener Aschedeckel im Reaktor nach Entleerung Streuwiesengras 80/20-II**

Bei der nachfolgenden Analyse des ausgeschütteten Bettmaterials konnten neben den Steinen aus dem Brennstoff auch Agglomerationen ausgesiebt werden, wie in Abbildung 6-24 im schwarzen Kreis zu sehen ist. Der sichtbare Ascheanteil bei den Agglomerationen war deutlich größer als der Anteil an Bettmaterial. Um welche Form der Agglomeration, der coating-induzierten oder der schmelz-induzierten, konnte ohne mikroskopische Untersuchung nicht festgestellt werden.



**Abbildung 6-24: Agglomerationen auf 5x5mm Raster nach Streuwiesengras 80/20-II**

### 6.5.4. Streuwiesengras mit Additiven

Auf Grund der ausgeprägten Neigung der Asche des Brennstoffs Streuwiesengras 80/20 zu Verschmelzungen und Bildung von Agglomerationen wurde dieser Brennstoff für Versuche mit Additiven gewählt. In den nun folgenden Experimenten wurde versucht die Bildung von Agglomerationen durch Beimengung von Additiven zu verringern.

Als Additiv wurde das schon in Kapitel 2.4.2 vorgestellte Kaolin verwendet, das schon mit dem Brennstoff mitpelletiert wurde. Da es keine Mengenangaben bezüglich des Additivs in den Pellets von Seiten des Lieferanten gab, musste der Anteil an Kaolin selbst ermittelt werden. Das Kaolin wurde als Pulver mit dem Streuwiesengras vermischt und pelletiert. Dadurch konnte der Anteil mit 5-7  $\omega\%$  nur abgeschätzt werden.

Kaolin ist ein Mineralgemisch mit dem Hauptbestandteil Kaolinit. Kaolinit beeinflusst das Ascheschmelzverhalten auf zwei Arten. Erstens reagiert es mit dem im Brennstoff enthaltenen Kalium und bildet ein Kristall (siehe Kapitel 2.4.2). Zweitens dient das im Kaolin

enthaltene Aluminium auch als Substituent für Alkalien, die sonst den Siliziumverband der Asche aufbrechen und so die Schmelztemperatur herabsenken (siehe Kapitel 2.4.1).

Durch die 0,5 kg/h Brennstoff war beim ersten Versuch schon nach 2 h eine Betriebsverhalten beeinflussende Menge an Koks und Asche im Reaktor. Das zeigte sich durch einen Abfall der Freeboardtemperatur nach 2 h (siehe Abbildung 6-25). Wie schon bei vorigen Versuchen verblieb die Temperatur in der Wirbelschicht nach einem Eintrag einer größeren Brennstoffmenge trotz ausreichender Fluidisierung auf niedrigerem Niveau. Die Versuche eine Temperaturerhöhung, aufgrund einer besseren Fluidisierung durch kurzzeitige, zusätzliche Stickstoffzufuhr zu erzwingen, blieben erfolglos. Der Versuch wurde wegen schlechter Vergasungsbedingungen aufgrund niedriger Freeboardtemperatur nach 5 Stunden beendet. Die Analyse des Reaktorinhalts bestätigte die große Koks- und Aschemenge (siehe Abbildung 6-28)

Die Reduktion auf 0,25 kg/h Brennstoff beim Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-II-Versuch führte aus bereits ausgeführten Gründen zu einer längeren Versuchsdauer. Der Versuch musste aber wegen einer defekten Reaktorheizung nach 7,1 h beendet werden. Wie in Abbildung 6-26 zu sehen, verlief der Versuch bei annähernd konstanten Temperaturen.

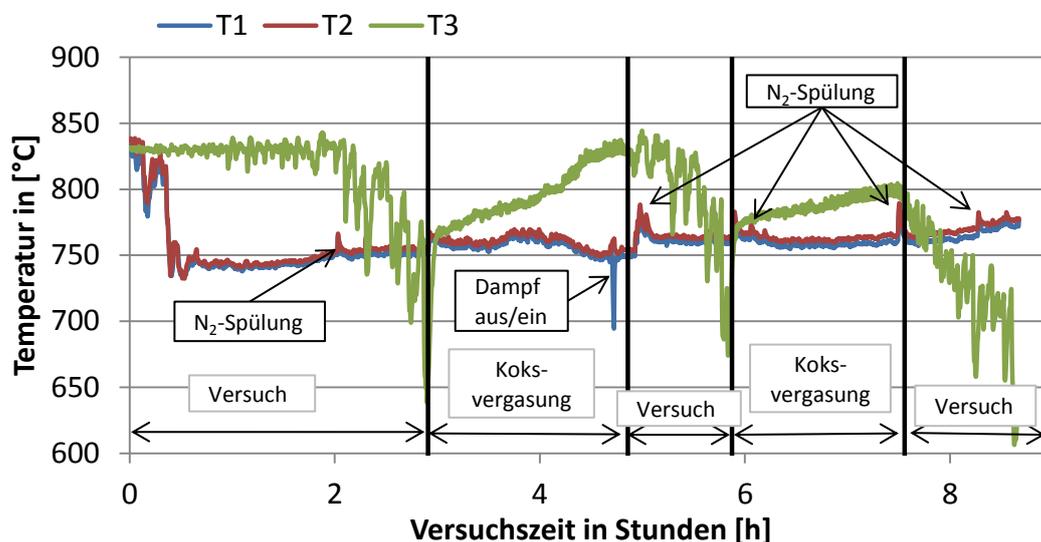


Abbildung 6-25: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-I

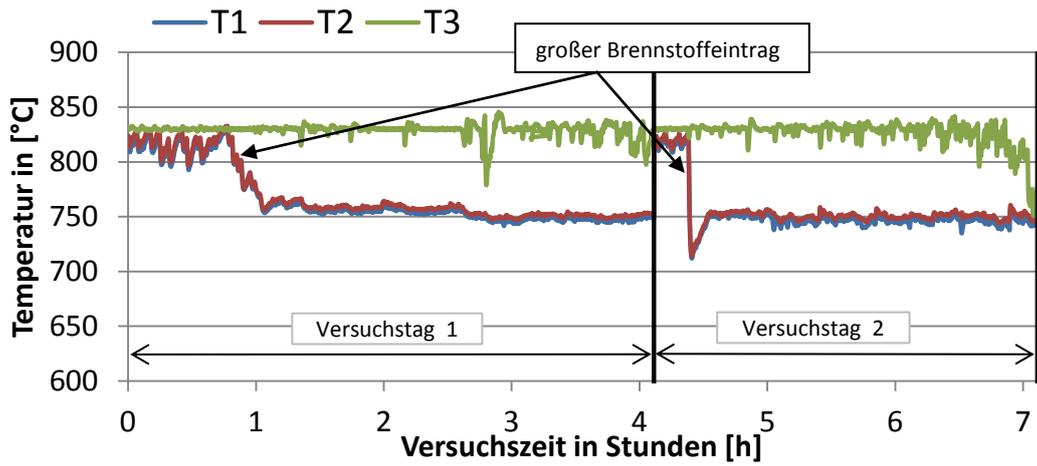


Abbildung 6-26: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-II

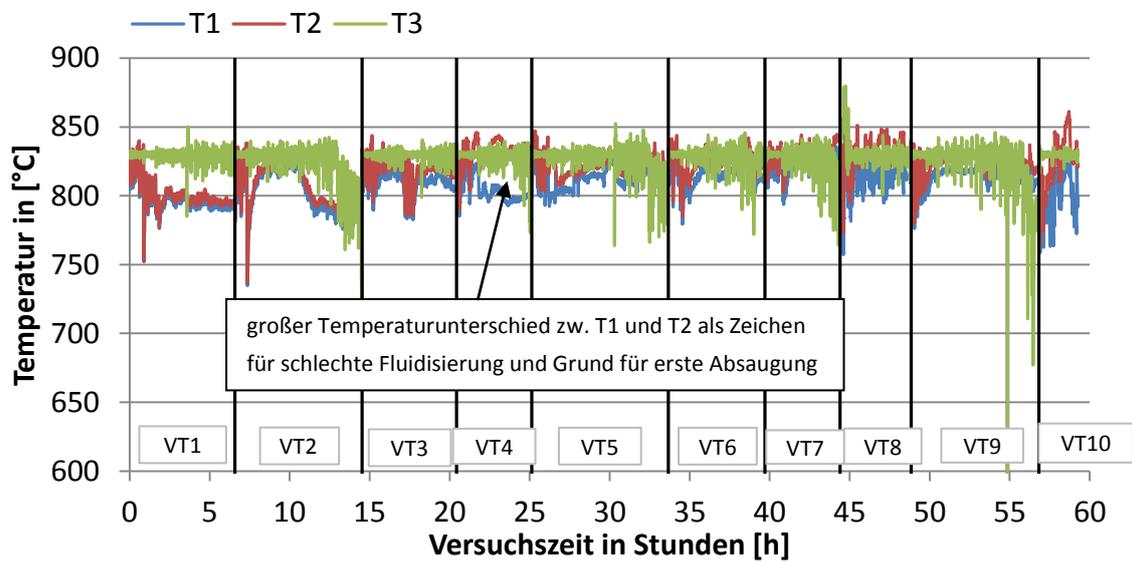


Abbildung 6-27: Temperaturverlauf Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-III



**Abbildung 6-28: Reaktorinhalt nach Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-I**

Die Ausdehnung der Bettmaterialien nach den Versuchen zeigte keine geschmolzene Asche oder Agglomerationen. Die beiden Versuchsdauern waren jedoch nur kurz. Allerdings wurde eine größere Menge an weißen und auch schwarz verfärbten, sehr harten, flachen Plättchen ausgesiebt (siehe Abbildung 6-29). Diese Plättchen sind die übrig gebliebenen, bei der Pelletierung zusammengepressten Kaolinit-Beigaben. Durch die Plättchen wurde auch die Fluidisierung im Laufe des Versuchs gestört, zu sehen an der zunehmenden Temperaturdifferenz zwischen T1 und T2 (siehe Abbildung 6-25 und Abbildung 6-26).



**Abbildung 6-29: 'gebrannte' Additivplättchen nach Streuwiesengras 80/20 mit Additiv auf 5x5mm Raster**

Für eine endgültige Aussage über die Wirksamkeit der beigemenkten Additive in die Brennstoffpellets waren die bisherigen Versuchsdauern zu kurz. Deshalb wurde noch ein dritter Versuch mit einem Brennstoffmassenstrom von 0,2 kg/h, was umgerechnet einer Brennstoffleistung von 0,83 kW entspricht, durchgeführt. Um aussagekräftige Versuchszeiten zu erreichen, wurde bei Anzeichen von schlechter Fluidisierung der Versuch unterbrochen und die überschüssige Asche und das Koks aus dem Reaktor entfernt. Dabei wurde die Asche bei Anlagenstillständen abgesaugt. Das Bettmaterial verblieb im Reaktor und wurde gegebenenfalls wieder etwas aufgefüllt, sollte beim Entfernen der Asche zu viel Sand verloren gegangen sein.

Dieser Versuch verhielt sich wie die vorigen Versuche mit ‚Streuwiesengras 80/20 mit Additiv‘, sodass am Verhalten der Temperaturen innerhalb des Freeboards und der Wirbelschicht gut eingeschätzt werden konnte, wann sich zu viel Asche im Reaktor befand. Anhand von Abbildung 6-27, des Temperaturverlaufs dieses Versuchs, soll im Weiteren der Ablauf des Versuchs erklärt werden.

Da der Versuch zehn Tage lief, wurde der Übersichtlichkeit halber im Temperaturverlauf nur die netto Versuchszeit abgebildet. Die Versuchsunterbrechungen wurden herausgeschnitten. Am Ende jedes Versuchstages wurde das Restkoks abgebaut.

Wie in Abbildung 6-27 zu sehen ist sank die Temperatur an Versuchstag 2 (VT2) wegen eines Problems bei der Brennstoffzufuhr auf unter 750°C ab. Wegen der geringen Brennstoffleistung konnte die Wirbelschicht wieder aufgeheizt werden. Am Ende dieses Versuchstages waren Anzeichen eine Volllaufens zu sehen, die Temperaturen sanken wieder ab.

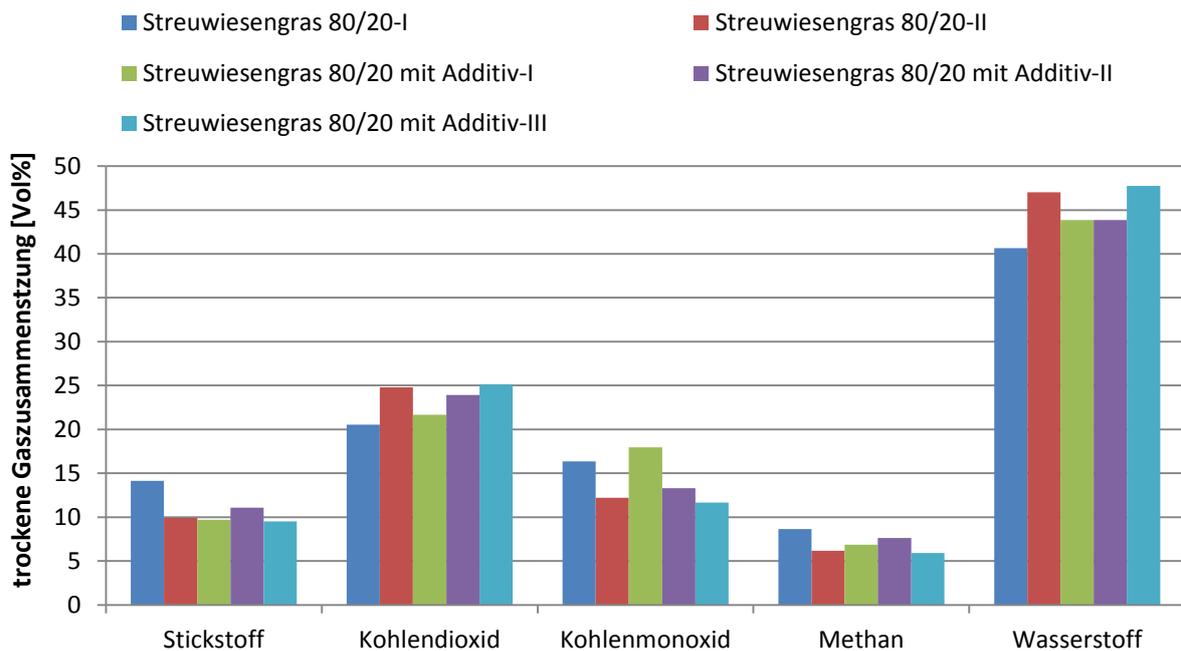
Am Ende des Versuchstags 4 (VT4) drifteten die wirbelschichtbestimmenden Temperaturen weit auseinander, das Zeichen einer schlechten Fluidisierung. Die Anlage wurde deshalb am nächsten Tag einer Revision unterzogen. Dabei wurden das Koks und die oben aufliegende Asche abgesaugt, der Sand verblieb im Reaktor.

An Versuchstag 6 (VT6) waren wieder Zeichen einer Defluidisierung zu sehen. Deshalb wurde erneut die Asche und der Koks entfernt, sowie 200g Sand nachgefüllt.

Nun wurde jeweils zu Beginn der folgenden Versuchstage die Asche und der Koks entfernt. Am Versuchstag 10 (VT10) wurde der Versuch beendet, da es den ganzen Tag über eine schlechte Fluidisierung gab (siehe Abbildung 6-27).

Der Versuch hatte eine Laufzeit von 59,3 Versuchsstunden, brachte aber dasselbe Ergebnis wie die beiden Versuche zuvor: Es gab keine Agglomerationen und auch keine Ascheverschmelzungen. Durch die lange Versuchsdauer enthielt das Bettmaterial sehr viele Kaolinit-Plättchen, die der Grund für die mit Dauer des Versuchs zunehmende Verschlechterung der Fluidisierung waren.

Wie man anhand der Abbildung 6-30 sehen kann, änderte die Beigabe des Additivs nichts an der trockenen Gaszusammensetzung.



**Abbildung 6-30: Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus Streuwiesengras gesamt**

Die Mengen an Schwefelwasserstoff sind ebenfalls im gleichen Bereich wie beim Synthesegas aus Streuwiesengras 80/20 ohne Additiv. Hier ist nochmals zu erwähnen, dass die Menge an Schwefelwasserstoff deutlich größer ist als im Synthesegas aus Grünschnitt und Kronenrestholz und auch der Schwefelgehalt im Brennstoff ist mit 0,12% deutlich größer als bei Grünschnitt mit 0,07% und Kronenrestholz mit 0,03%.

**Tabelle 6-10: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus Streuwiesengras**

	Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-I	Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-II	Streuwiesengras 80/20 mit Additiv-III
Schwefelwasserstoff [ppm]	350,00	350,00	281,46
Teere [g/Nm <sup>3</sup> ]:	23,49	17,92	11,30

### 6.5.5. EBS

EBS ist die Abkürzung für Ersatzbrennstoffe. Dabei handelt es sich um zerkleinerte Kunststoffabfälle, die nicht weiter recycelt werden können. Es ist kein Gummi darin enthalten, da in Gummi durch die Vulkanisation zu viel Schwefel enthalten ist, der der Versuchsanlage wie auch der Umwelt schadet. In den EBS-Pellets ist, im Vergleich zu den verwendeten Biomassepellets, aber trotzdem deutlich mehr Schwefel und auch Chlor enthalten (siehe Tabelle 6-2). Weiters wurden dem EBS, im Vergleich zur Biomasse, in der Elementaranalyse deutlich höhere Aschemengen attestiert. Die das Ascheschmelzverhalten beschreibenden Temperaturen sind im Vergleich zur Biomasse hoch.

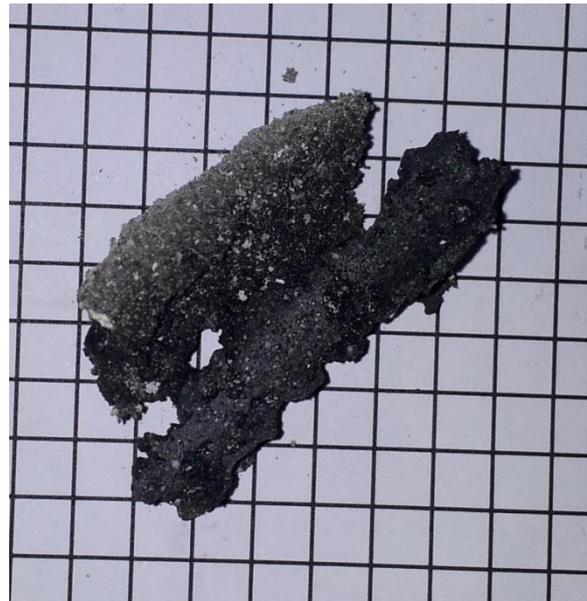
Es wurden Versuche mit zwei unterschiedlichen EBS zu Holzhackschnitzel Mischungsverhältnissen gemacht. Die EBS 80/20-Mischung bestand aus 80% Ersatzbrennstoff und 20% Holzhackschnitzel während die EBS 50/50-Mischung je zur Hälfte aus EBS und HHS zusammengesetzt war.

Die in Kapitel 6.2 berechneten Indikatoren nach Visser [25] wiesen der EBS 80/20-Mischung mit  $I_1=0,15$  kein alkali-induziertes Potential und mit  $I_2=1,2$  ein nur geringes schmelz-induziertes Potential zur Entstehung von Agglomerationen aus. Für die EBS 50/50-Mischung waren sie mit  $I_1=0,29$  und  $I_2=1,3$  nur geringfügig höher. Jene Indikatoren sind von Visser allerdings nur für biogene Brennstoffe erdacht und werden in dieser Arbeit auch für ihre Anwendbarkeit bei EBS getestet.

Die Versuche zeigten, dass eine Reduktion des EBS-Anteils im Brennstoff sich sehr positiv auf den Prozess auswirkt. So gab es bei den Versuchen mit 80% EBS Anbackungen an der Freeboardheizung (siehe Abbildung 6-33 und Abbildung 6-32). Der Brennstoff verschmolz aber auch schon im Fallrohr noch vor dem Reaktor (siehe Abbildung 6-31) und verstopfte dieses, was im Weiteren zu Versuchsabbrüchen führte. Deshalb waren hier nur Versuchszeiten von 4,13 bzw. 9,21 h mit 0,25 kg/h Brennstoff möglich, während die EBS 50/50-Versuche mit jeweils 0,25 kg/h Brennstoff für 12,28 h und 16,25 h betrieben wurden.



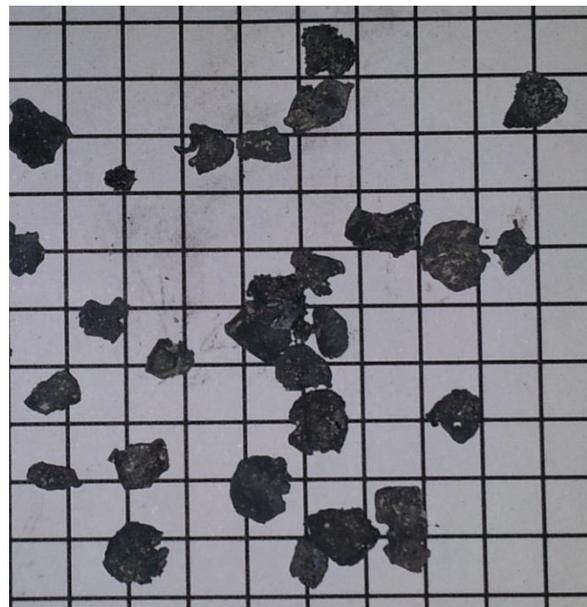
**Abbildung 6-31: EBS-Klumpen nach EBS 80/20-II**



**Abbildung 6-32: Anbackung nach EBS 80/20-II**

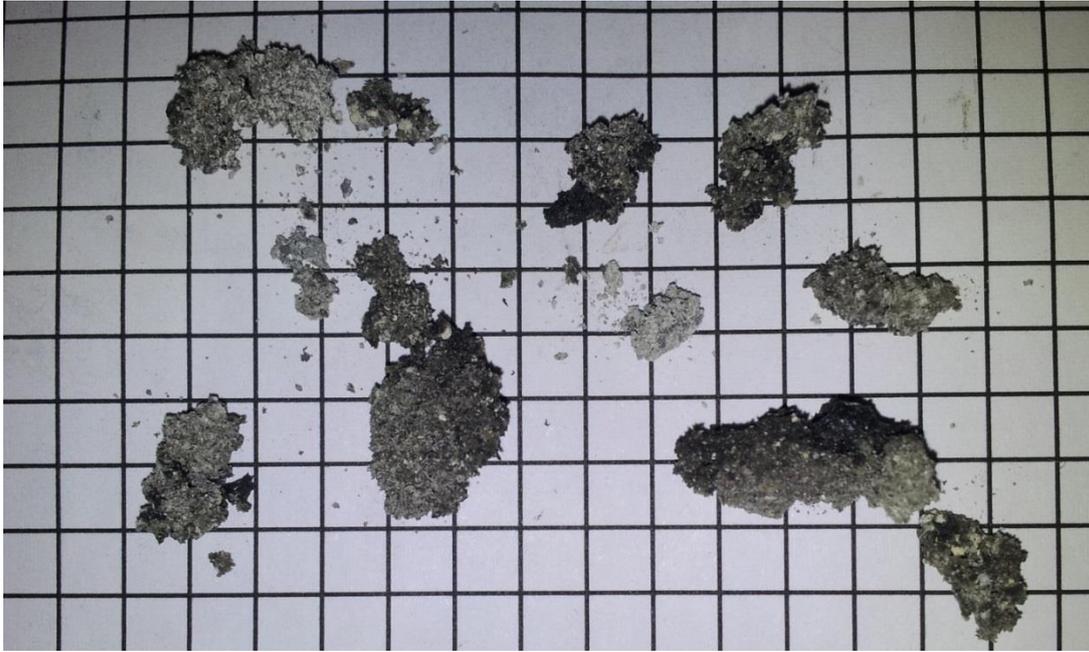


**Abbildung 6-33: Freeboardheizung nach EBS 80/20-II**



**Abbildung 6-34: Rückstände auf 5x5mm Raster nach EBS 80/20-II**

Anschließend an die Versuche wurden bei beiden Mischungen Agglomerationen (siehe Abbildung 6-35 und Abbildung 6-36) und Brennstoffrückstände gefunden, (siehe Abbildung 6-34 und Abbildung 6-36) die die Fluidisierung beeinträchtigten. Mit dem EBS-Anteil der Pellets nahm auch die Menge an Asche und Rückständen zu.



**Abbildung 6-35: Agglomerationen auf 5x5mm Raster nach EBS 80/20-II**

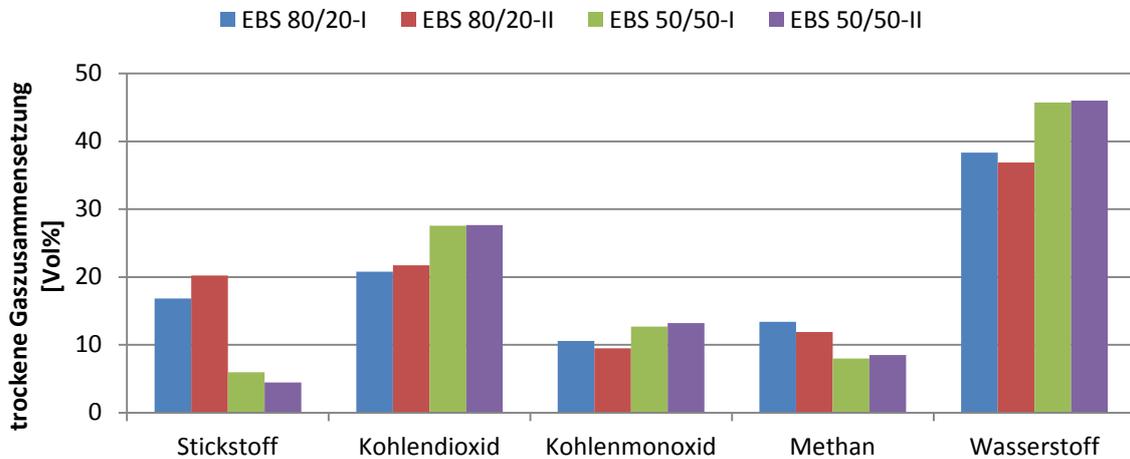


**Abbildung 6-36: Agglomerationen und Rückstände auf 5x5mm Raster nach EBS 50/50-I**

Die Rückstände wurden einer Glühprobe unterzogen. Es konnten jedoch keine optischen und gravimetrischen Veränderungen festgestellt werden. Demnach handelt es sich nicht um kohlenstoffhaltige Rückstände.

Wie in Abbildung 6-37 zu sehen, zeigt der Vergleich der Synthesegaszusammensetzungen aller EBS-Versuche bei den EBS 80/20-Versuchen, wegen Problemen mit der Gasanalyse

einen hohen Stickstoffgehalt an. Dieser Stickstoff kam durch falsch angesaugte Luft in die Messung. Es lässt sich aber trotzdem eine ähnliche Zusammensetzung erkennen.



**Abbildung 6-37: Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus EBS**

Wie anhand der bei der Elementaranalyse bestimmten Schwefelmenge der EBS-Mischungen (siehe Tabelle 6-2) zu erwarten war, wurden bei den EBS-Versuchen die größten Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Synthesegas aller in dieser Arbeit getesteten Brennstoffen gemessen. Wie man auch an den Resultaten der Schwefelwasserstoffmessungen erkennen kann, nimmt dieser mit sinkendem Anteil an EBS im Brennstoff ab. Auch die Teermenge ist abhängig vom EBS-Anteil im Brennstoff.

**Tabelle 6-11: Teere und Schwefelwasserstoff in Synthesegas aus EBS**

	EBS 80/20-I	EBS 80/20-II	EBS 50/50-I	EBS 50/50-II
H <sub>2</sub> S [ppm]	1100	1300	700	575
Teere [g/Nm <sup>3</sup> ]:	36,43	32,92	23,99	19,78

Wie die Versuche gezeigt haben bringt der Einsatz von Ersatzbrennstoffen große Probleme in Bezug auf Korrosion mit sich. So war bei allen Versuchen mit EBS starke Korrosion an Teilen der Brennstoffzufuhr zu bemerken. In Abbildung 6-38 ist das Ende der sich direkt über der Schleuse befindlichen Förderschnecke zu sehen.



**Abbildung 6-38: Korrosion nach EBS 80/20**

Die in Abbildung 6-39 und Abbildung 6-40 gezeigten Temperaturverläufe weisen die bereits erwähnte Zeichen der Defluidisierung aufgrund der Rückstände im Bettmaterial auf. Wobei noch anzumerken ist, dass der gezeigte EBS 80/20-Versuch mit 0,5 kg/h und der EBS 50/50-Versuch mit 0,25 kg/h Brennstoff betrieben wurden. Die niedrige Freeboardtemperatur gegen Versuchsende in Abbildung 6-39 ist das Resultat der Anbackungen auf der Freeboardheizung.

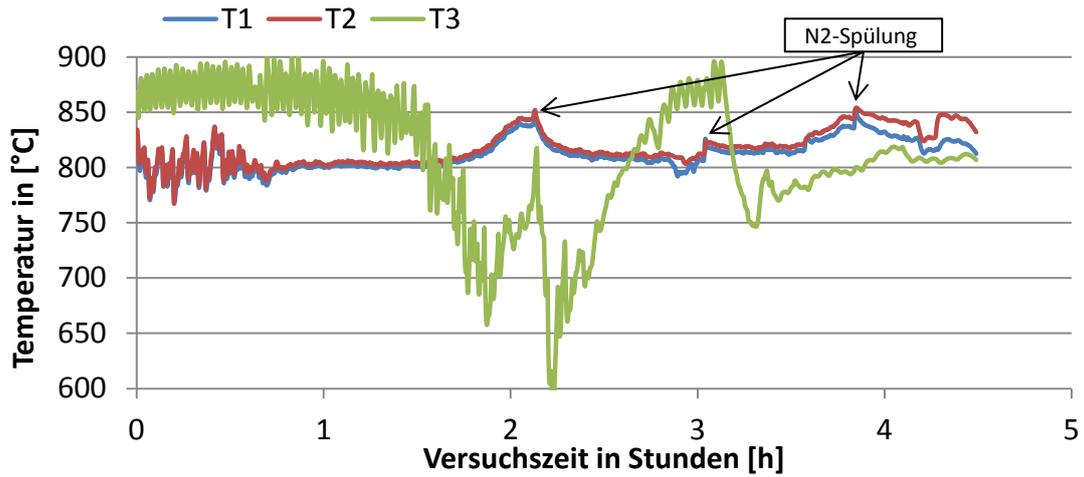


Abbildung 6-39: Temperaturverlauf EBS 80/20-I

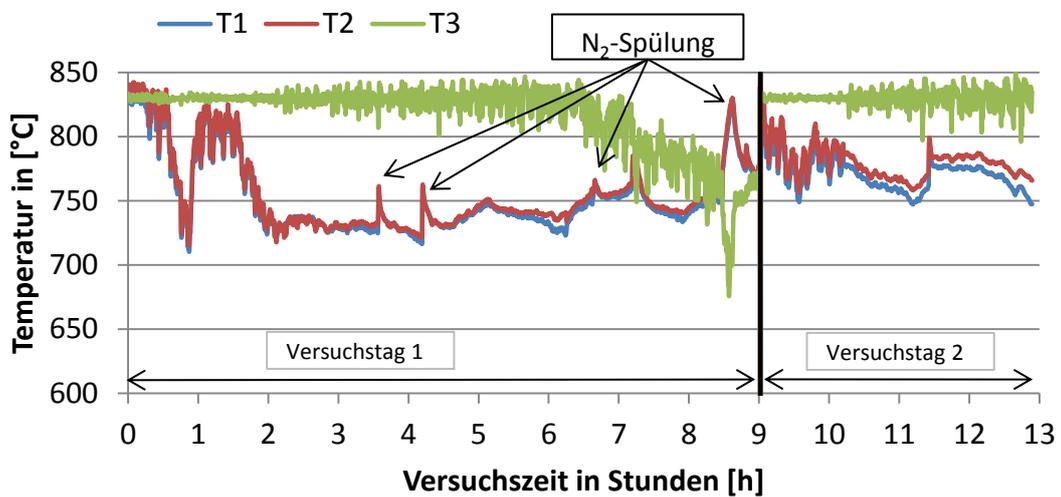


Abbildung 6-40: Temperaturverlauf EBS 50/50-I

## 7. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus den Versuchen, die für diese Arbeit durchgeführt wurden sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst. Dabei sind die positiven Einschätzungen aus der Analyse der berechneten Agglomerationsindikatoren grün, die negativen sind rot und orange sind die markiert, die noch nicht unbedingt eine Agglomeration erwarten ließen. Bei den Resultaten stehen grün markierte Felder für keine und rot markierte für eine negative Auswirkung auf den Vergasungsprozess.

Im Weiteren sollen die Resultate diskutiert und die nötigen Schlüsse gezogen werden.

**Tabelle 7-1: Zusammenfassung der Ergebnisse**

Brennstoff	Grünschnitt 30/70	Kronenrestholz 80/20	Streuwiesengras 80/20	Streuwiesengras 80/20 mit Additiv	EBS 80/20	EBS 50/50
Versuchszeit des längsten Versuchs[h]	18,37	8,4	15,2	59,27	9,21	16,25
Brennstoff- massenstrom [kg/h]	0,5	0,5	0,22	0,2	0,5/0,25	0,25
Aschegehalt des Brennstoffs (wf) [%]	2,5	4,16	7,77	7,77	17,8	12,9

Einschätzungen:

Indikator I1	0,69	2,02	1,18	1,18	0,15	0,29
Indikator I2	0,45	1,17	3,65	3,65	1,21	1,3

Resultate:

Agglomerate	ja	nein	ja	nein	ja	ja
Anbackungen	nein	nein	nein	nein	ja	nein
Rückstände (außer Steine)	nein	nein	feste Ascheschicht	nein	ja	ja

Die Agglomerationsindikatoren nach Visser [25] (siehe dazu Tabelle 2-7) haben, wie die Ergebnisse der Versuche gezeigt haben, für eine Wasserdampfvergasung in einer Wirbelschicht nur eine bedingte Aussagekraft. Sie wurden für Wirbelschichtfeuerungen bestimmt und haben damit ein anderes Vergasungsmittel als das für diese Arbeit verwendete. Visser verwendete ein Luft-Stickstoff-Gemisch als Vergasungsmittel, die Versuche für diese Arbeit wurden mit Wasserdampf und ohne Sauerstoff gemacht. Ein weiterer Unterschied ist das Bettmaterial. Für die Versuche dieser Arbeit wurde Olivinsand und nicht Quarzsand benutzt. Weiters fehlen genaue Angaben über den Anteil an Natrium in den verwendeten Brennstoffen.

Die für den Agglomerationsindikator I1 wichtigen Elemente Chlor und Schwefel werden durch den bei einer Wasserdampfvergasung verwendeten Wasserdampf als Vergasungsmittel größtenteils zu Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und stehen damit der Asche nicht weiter zur Verfügung. Der Agglomerationsindikator I1 hat also keinerlei Aussagekraft bei Wasserdampfvergasung, denn selbst bei einem niedrigen Wert dieses Indikators mit 0,69 bei Grünschnitt 30/70 wurden Agglomerationen gefunden. Zur Erinnerung: ein Indikator kleiner als eins bedeutet ein nur geringes Potential zur Bildung von Agglomerationen. Die Anweisung von Visser, den Agglomerationsindikator I2 erst oder nur zu berechnen wenn I1 größer als eins ist verliert diesbezüglich an Bedeutung.

Beim Grünschnitt 30/70 wurden erst im zweiten Versuch Agglomerationen gefunden. Der zweite Versuch hatte eine mehr als vierfache Versuchsdauer, wodurch bestätigt wurde, dass die Menge an Asche im Reaktor und auch der Faktor Zeit einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung von Agglomerationen hat. Es ist aber auch anzumerken, dass der zweite Versuch bei sehr schwierigen Versuchsrandbedingungen ablief. So war der Dampfmassenstrom ungleichmäßig und fiel auch kurzzeitig aus, was zu lokalen Hotspots in der Wirbelschicht bzw. dem Bettmaterial geführt haben könnte. Dadurch könnten gute Bedingungen zur Entstehung von Agglomerationen entstanden sein.

Die kurze Versuchsdauer könnte bei den Versuchen mit Kronenrestholz 80/20 der Grund sein, warum keine Agglomerationen gefunden wurden. Dieser Brennstoff hat allerdings den 1,6-fachen Aschegehalt gegenüber Grünschnitt 30/70, was auf den geringeren Holzhackschnitzelanteil und den großen Anteil an Rinde bei Kronenrestholz zurückzuführen ist.

Wenn man sich nun auf den Agglomerationsindikator I2 konzentriert fällt auf, dass es sich hierbei eigentlich um das Verhältnis von Alkalimetallen zu Erdalkalimetallen handelt. Mit diesem Indikator soll die Neigung zu coating-induzierten Agglomerationen vorhergesagt

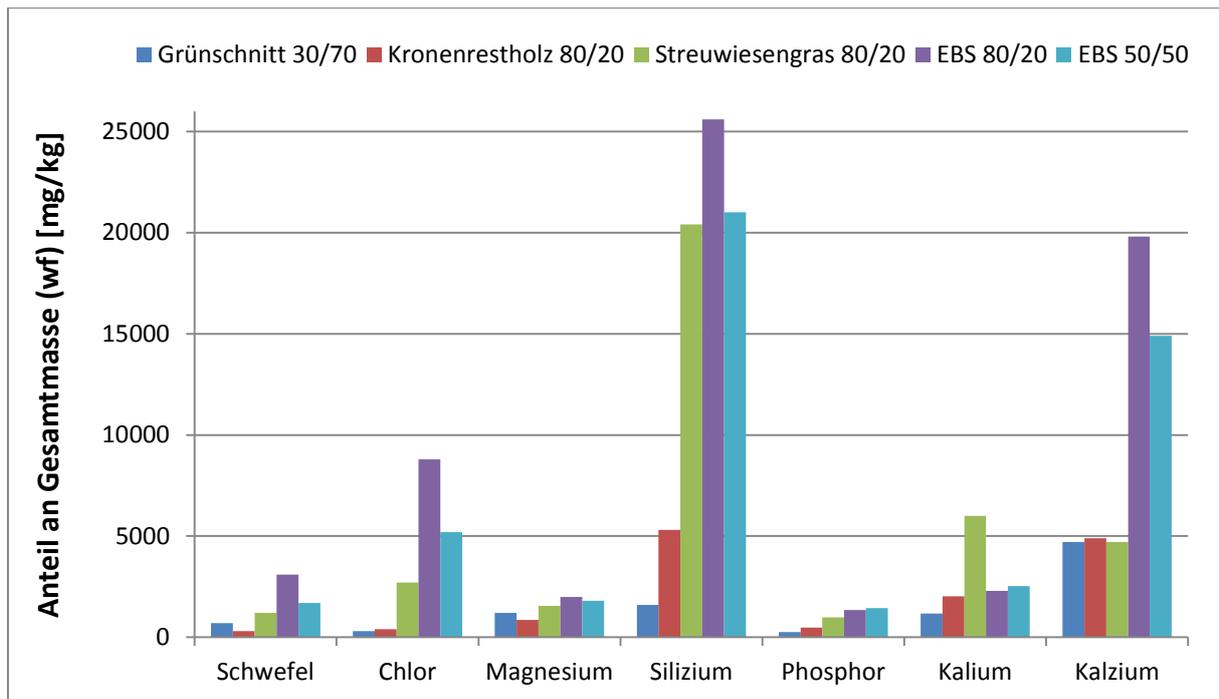
werden. Geht es aber nach den für diese Arbeit gemachten Versuchen, scheint eher die Bereitschaft zu schmelz-induzierten Agglomerationen angezeigt.

Die aufgetretenen Agglomerationen schienen deshalb eher schmelz-induziert, weil die Sandkörner gut erkennbar waren und die Abstände zwischen ihnen stark variierten. Eine genaue Untersuchung mittels Mikroskop wurde nicht gemacht.

Die großen Werte des Indikators I2 bei Streuwiesengras 80/20 und die großen Ascheklumpen nach den Versuchen mit diesen unterstützen diese These.

Der positive Einfluss des Erdalkalimetalls Kalzium konnte in dieser Arbeit allerdings nicht erkannt werden. Es wurde zwar keine Elementaranalyse der Aschen nach den Versuchen gemacht, doch es war zu erwarten, dass es zumindest in der Asche der Ersatzbrennstoffversuche viel Kalzium gibt, da schon im EBS wesentlich mehr Kalzium als bei den anderen Brennstoffen nachgewiesen wurde (siehe Abbildung 7-1). So dürften auch in deren Asche Massenanteile davon in der Größenordnung wie laut Abbildung 2-12 für eine Erhöhung der Erweichungstemperatur nötig, vorhanden sein.

Es scheint sogar vielmehr so, dass eine große Menge an Kalzium eine gegenteilige Wirkung hat und zu Agglomerationen führt. Die sehr große Menge an Kalzium, das im EBS nachgewiesen wurde, verhinderte die Anbackungen an der Freeboardheizung und auch die Bildung von Agglomerationen bei den Versuchen mit EBS nicht. Auch beim Grünschnitt 30/70 fiel auf, dass um ein Vielfaches mehr an Kalzium als andere von Visser [25] als beeinflussend erachtete Elemente vorkommt (siehe Abbildung 7-1), und auch hier wurden Agglomerationen gefunden.



**Abbildung 7-1: Gegenüberstellung der Elemente, die die Agglomerationsbildung beeinflussen**

Da es bei den Versuchen mit 80% Streuwiesengras und 20% Holzhackschnitzel sogar zu Ascheklumpen oberhalb der Wirbelschicht kam, wurde dieser Brennstoff gewählt um die Wirkung von Kaolin als Additiv zu testen.

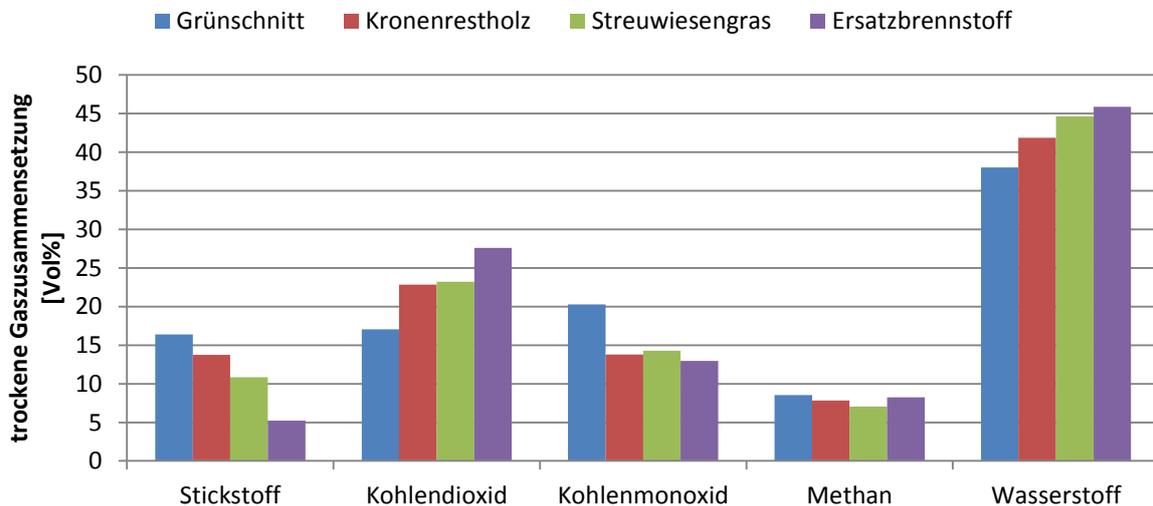
Das Additiv wurde dem Brennstoff vor dem Pelletieren in Pulverform beigemischt. Ansammlungen des Pulvers wurden beim Pelletieren zu Plättchen gepresst, die sich während des Versuchs im Bettmaterial ansammelten und die Fluidisierung beeinträchtigten. Der Anteil des Additivs am Brennstoff betrug 5-7  $\omega\%$ . Da jedoch ein Großteil in Form von Plättchen im Bettmaterial übrig blieb, würde ein geringer Anteil in reiner Pulverform ausreichen.

Durch die Beimengung des Additivs zu Streuwiesengras gab keine Agglomerationen und auch keine Ascheverschmelzungen. Nur die bereits erwähnten Kaolin-Plättchen störten im Laufe des Versuches zunehmend die Fluidisierung.

Bei den Versuchen mit Ersatzbrennstoffmischungen trat Korrosion auf. Weiters beinhaltete dieser Brennstoff Substanzen die im Vergasungsprozess nicht umgesetzt werden konnte und als die Fluidisierung beeinträchtigende Rückstände im Bettmaterial zurückblieben. Diese Rückstände wurden einer Glühprobe unterzogen, wobei keine Veränderungen optischer und gravimetrischer Art festgestellt werden konnte. Durch eine Reduktion des

Ersatzbrennstoffanteils in der Brennstoffmischung konnten Anbackungen an der Freeboardheizung vermieden werden.

Wie man am Vergleich der Synthesegaszusammensetzungen der getesteten Brennstoffe sehen kann, befinden sich die enthaltenen Gasanteile in derselben Größenordnung.



**Abbildung 7-2: Vergleich der Synthesegaszusammensetzungen der getesteten Brennstoffe**

Im Vergleich der gemessenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Synthesegas der getesteten Brennstoffe fällt auf, dass Ersatzbrennstoff eine viel höhere Konzentration aufweist als reine Biomasse. Aber auch der Schwefelgehalt von EBS ist deutlich größer als von Biomasse. Mit Ausnahme von Kronenrestholz korreliert der Schwefelgehalt des Brennstoffs mit der gemessenen Schwefelwasserstoffkonzentration des Synthesegases bei den Brennstoffen (siehe Tabelle 7-2).

**Tabelle 7-2: Vergleich von Schwefelwasserstoff und Teer der getesteten Brennstoffe**

	Grünschnitt 30/70	Kronenrestholz 80/20	Streuwiesengras 80/20	EBS 80/20	EBS 50/50
Schwefelgehalt in Brennstoff [ω%]	0,07	0,03	0,12	0,31	0,17
Schwefelwasserstoff in Synthesegas [ppm]	113	131	320	1200	638
Teere in Synthesegas[g/Nm <sup>3</sup> ]:	20,37	13,51	15,71	34,67	21,88

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Es kann zusammenfassend gesagt werden, dass eine Mischung aus Reststoffen aus der Land- und Forstwirtschaft mit hochwertigen Holzhackschnitzeln zur Vermeidung von Agglomerationen nicht den erwünschten Erfolg gebracht hat. Anhand der Versuche in einer stationären Wirbelschicht mit Wasserdampf als Vergasungsmittel und Olivinsand als Bettmaterial konnte gezeigt werden, dass bei einer Brennstoffmischung bestehend aus 80% Streuwiesengras und 20% Holzhackschnitzel, aber auch bei einer Mischung die nur 30% Grünschnitt und 70% Holzhackschnitzeln beinhaltet, Agglomerationen auftreten.

Auch bei der Mischung von Ersatzbrennstoff mit Holzhackschnitzel wurden Agglomerate nachgewiesen. Allerdings gab es durch die Reduktion des EBS-Anteils von 80% auf 50%, und somit einer gleichzeitigen Erhöhung des HHS-Anteils, keine Anbackungen an der Freeboardheizung.

Das Agglomerationsverhalten in einer allothermen Wasserdampfvergasung in einer Wirbelschicht durch die Indikatoren nach Visser [25] vorherzusagen ist nicht möglich.

Es wurde weiters festgestellt, dass die Anwendung von einem Additiv, in diesem Fall Kaolin, die Bildung von Agglomerationen und auch das Entstehen von Ascheverschmelzungen verhindern kann. Die Menge und beste Art der Beimengung von Additiven für einen kostengünstigen und effizienten Betrieb sollte in weiteren Versuchen ermittelt werden.

## Literaturverzeichnis

1. **Schmieder, Frank.** Senatskommission für Zukunftsaufgaben der Geowissenschaften der Deutschen Forschungsgemeinschaft. [Online] [Zitat vom: 05. 02 2013.] [http://www.sk-zag.de/2.2\\_Fossile\\_Energietraeger.html](http://www.sk-zag.de/2.2_Fossile_Energietraeger.html).
2. **Mühlenhoff, Jörg.** *Renews Spezial Kosten und Preise für Strom Fossile, Atomstrom und Erneuerbare Energien im Vergleich.* Berlin : Agentur für Erneuerbare Energien e.V., 2011. ISSN 2190-3581.
3. umweltbundesamt. *Erneuerbare Energie.* [Online] [Zitat vom: 07. 10 2013.] [http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/landwirtschaft/bio\\_energie/](http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/landwirtschaft/bio_energie/).
4. Energie-Control Austria. *co2-zertifikate.* [Online] [Zitat vom: 07. 10 2013.] <http://www.e-control.at/de/industrie/energiemaerkte-allgemein/co2-klima-umwelt/co2-zertifikate>.
5. Energie-Control Austria. *co2-effekte.* [Online] [Zitat vom: 07. 10 2013.] <http://www.e-control.at/de/marktteilnehmer/oeko-energie/co2-effekte>.
6. lebensministerium.at. *Erneuerbare Energie in Zahlen 2011.* [Online] [Zitat vom: 07. 10 2013.] [http://www.lebensministerium.at/umwelt/energie-erneuerbar/ERneuerbare\\_Zahlen.html](http://www.lebensministerium.at/umwelt/energie-erneuerbar/ERneuerbare_Zahlen.html).
7. **Jauschnegg, Horst.** *Energie aus der Region - zukunftsfähig und nachhaltig.* Wien : Österreichischer Biomasse-Verband, 2012.
8. **Kienberger, Thomas.** *Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen.* Düsseldorf : VDI Verlag GmbH, 2010. ISBN 978-3-18-359506-8.
9. **Kaltschmitt, Martin, Hartmann, Hans und Hofbauer, Hermann.** *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren.* Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2009. ISBN 978-3-540-85094-6.
10. **Karl, Jürgen.** *Dezentrale Energiesysteme.* München Wien : Oldenbourg, 2006. ISBN 3-486-57720-0.
11. **Wimmer, Andreas.** *Vorlesung Thermodynamik des Verbrennungsmotors.* Graz : TU Graz, 2012.

12. **Kienberger, Thomas und Karl, Jürgen.** *Vorlesung Energetische Nutzung von Biomasse.* Graz : TU Graz, 2012.
13. **Werther, Joachim.** Grundlagen der Wirbelschichttechnik. *Chemie Ingenieur Technik.* 1982, Bd. 54, 10.
14. **Strauß, Karl.** *Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen.* Berlin Heidelberg : Springer, 2009. ISBN: 978-3-642-01430-7.
15. **Kraume, Matthias.** *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik Grundlagen und apparative Umsetzungen.* Berlin Heidelberg : Springer, 2012. ISBN 978-3-642-25148-1.
16. **Gatternig, Bernhard, Hohenwarter, Ulrich und Karl, Jürgen.** *Ascheproblematik in biomassegefeuerten Wirbelschichtanlagen.* Graz : s.n., 2010.
17. Royal Society of Chemistry. [Online] [Zitat vom: 23. 09 2013.]  
<http://www.rsc.org/ej/CS/2012/c2cs35188a/c2cs35188a-f2.gif>.
18. Technologie- und Förderzentrum, TFZ. [Online] [Zitat vom: 25. 02 2013.]  
<http://www.tfz.bayern.de/festbrennstoffe/17370/>.
19. **Stemmler, Michael.** *Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen.* Jülich : Forschungszentrum Jülich, 2010. ISBN: 978-3-89336-678-1.
20. **Hartmann, Hans.** Produktion, Bereitstellung und Eigenschaften biogener Festbrennstoffe. *Leitfaden Bioenergie - Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen.* Gülzow : Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe e.V., 2000.
21. **von Puttkamer, Thore.** *Charakterisierung biogener Festbrennstoffe.* Stuttgart : Dissertation Universität Stuttgart, 2005.
22. **Porbatzki, Dirk.** *Freisetzung anorganischer Spezies bei der thermochemischen Umwandlung.* Hannover : Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2008.
23. **Steenari, B.-M. und Lindqist, O.** *High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives Kaolin and Dolomit.* Göteborg : Elsevier Science Ltd. Biomass and Bioenergy Vol. 14., 1997. S. 67-76.
24. Aha!BC.dE. [Online] [Zitat vom: 23. 09 2013.]  
<http://www.ahabc.de/entwicklung/stoffneubildung/tonminerale.html>.

25. **Visser, H.J.M.** *The influence of fuel composition on agglomeration behavior in fluidised bed combustion*. 2004. ECN-C--04-054.
26. Gießerei Lexikon. [Online] [Zitat vom: 28. 7 2013.]  
[http://www.giessereilexikon.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1158%3Aolivinsand&catid=15%3Ao&lang=de](http://www.giessereilexikon.com/index.php?option=com_content&view=article&id=1158%3Aolivinsand&catid=15%3Ao&lang=de).
27. **Zevenhoven-Onderwater, M., et al.** The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part II: Ash behavior prediction versus bench scale agglomeration tests. *Fuel*. 2001, Bd. 80, S. 1503-1512.
28. *Zweibett-Wirbelschichtvergasung in Güssing (A) mit 2MWel/4,5MWth; Konzept, Betriebserfahrungen und Wirtschaftlichkeit*. **Rauch, R. und Hofbauer, H.** Zürich : s.n., 2002. 7. Holzenergiesymposium; 18th October 2002; ETH Zürich, Switzerland.
29. Güssing Renewable Energy. [Online] [Zitat vom: 27. 2 2013.]  
<http://www.gussingrenewable.com/htcms/de/wer-was-wie-wann/wie/thermische-vergasungficfb-reaktor.html>.
30. **Agnion**. [www.agnion.de](http://www.agnion.de). [Online] [Zitat vom: 21. 01 2010.]
31. SOLAR MILLENNIUM AG. [Online] [Zitat vom: 27. 2 2013.]  
<http://www.solarmillennium.de/deutsch/archiv/technologie/innovation/blue-tower/funktionsweise.html>.
32. **Mühlen, Heinz-Jürgen.** *Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen*. EP 1 053 291 B1 09. 07 2003.
33. [www.Wasserstoff-Stadt Herten.de](http://www.wasserstoff-stadt-herten.de). [Online] [Zitat vom: 2013. 03 14.]  
[http://www.wasserstoff-stadt-herten.de/uploads/media/Technologiebeschreibung\\_BlauerTurm\\_01.pdf](http://www.wasserstoff-stadt-herten.de/uploads/media/Technologiebeschreibung_BlauerTurm_01.pdf).
34. **Binder, Gerald.** *Screening von alternativen Brennstoffen für den Einsatz in einem Heatpipe-Reformer*. Graz : Diplomarbeit TU-Graz, 2012.
35. **Poxleitner, Josef.** *Entwicklung und Bewertung eines Probenahmeverfahrens für Benzolin Holzvergasungsanlagen*. Hamburg : s.n., 2012. ISBN: 978-3-8428-6970-7.
36. NAJU Naturschutz-Wiki. [Online] [Zitat vom: 2013. 03 22.] <http://www.naju-wiki.de/index.php/Streuweise>.

37. Heizpellets24. [Online] [Zitat vom: 25. 09 2013.]  
<http://www.heizpellets24.at/holzpellets-sorten>.
38. **Wojcik, Magdalena.** Fragen zur Elementar-Analyse der untersuchten Brennstoffe. [E-Mail]. 9. 10 2012. Frau Wojcik ist von der Fa. ofi Technologie & Innovation GmbH die die Elementaranalyse machte.
39. **Müller, Bernhard.** *Das Solarkocherhandbuch*. Berlin : epupli GmbH, 2013. ISBN 978-3-8442-4471-7.
40. **Roscoe, Henry E. und Classen, Alexander.** *Kurzes Lehrbuch der Chemie*. Braunschweig : von Friedrich Vieweg und Sohn, 1898.
41. DocCheck Flexikon. *Prinzip von LeChatelier*. [Online] [Zitat vom: 10. 10 2013.]  
[flexikon.doccheck.com/de/Prinzip\\_von\\_LeChatelier](http://flexikon.doccheck.com/de/Prinzip_von_LeChatelier).
42. **Hofbauer, Hermann.** „Technoökonomische Studie zur Biomasse-KWK“ und Überleitung zur aktuellen Studie „Optimierte KWK-Systeme“. [Hrsg.] Güssing Energy Technologies. [Präsentation]. 2008.

# Anhang



Technologie & Innovation GmbH

A-1030 Wien  
Arsenal, Objekt 213  
Franz Grill-Strasse 5  
T: +43 1 798 16 01-0  
F: +43 1 798 16 01-8  
E: office@ofi.at  
I: www.ofi.at

Prüfbericht Nr.: 408.236-2 Datum: 2012-10-02

## Bestimmung von Brennstoff- Parametern von Mischpelletsmustern

<b>Antragsteller:</b>	Highterm Research GmbH z.Hd. Hrn. Dr. Kienberger Conrad von Hötzendorfstraße 103 a 8010 Graz
<b>Prüfgegenstand:</b>	6 Muster „Mischpellets“
<b>Inhalt:</b>	Bestimmung von Brennstoffparametern gemäß Auftrag
<b>Antrag:</b>	vom 20.07.2012
<b>Eingang der Proben:</b>	05.09.2012, es erfolgte keine Probenahme durch Mitarbeiter des <i>ofi</i>
<b>Zeichen:</b>	Eng/Woj

Nicht akkreditierte Verfahren  
sind als solche gekennzeichnet



Technische Zeichnung, Best.-Aussch. Kombination  
BLZ 20002, Maßstab: 20000 : 1:1  
Datei: 04\_024102.dwg  
Druck: 04\_12/2012 09:50:52  
Produktionsnr.: 101 200002-101 0000  
Dateiname: 024102.dwg  
LICHTDRUCK

## 1 AUFGABENSTELLUNG

Auftragsgemäß sollten an den Biomassemustern folgende Untersuchungen durchgeführt werden:

- Bestimmung des Wassergehaltes
- Bestimmung des Aschegehaltes
- Bestimmung des Heizwertes inkl. Elementaranalyse
- Bestimmung des Chlor- und Schwefelgehaltes
- Bestimmung der Schwermetallgehalte
- Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens
- Bestimmung der flüchtigen Bestandteile
- Bestimmung der aschebildenden Haupt- und Nebenelemente

## 2 GELTUNGSBEREICH

Die im vorliegenden Prüfbericht enthaltenen Ergebnisse wurden unter den besonderen Bedingungen der jeweiligen Prüfung erhalten. Sie stellen in der Regel nicht das einzige Kriterium zur Bewertung des Produktes und seiner Eignung für den spezifischen Anwendungsbereich dar.

## 3 PROBEMATERIAL

Es wurde dem *ofi* folgendes Probematerial per Post zugestellt

- 1 Muster „Pellets 50% EBS 50% HHS“ ca. 5 kg mit der interne Probennummer: 408.236-1
- 1 Muster „Pellets 20% EBS 80% HHS“ ca. 5 kg mit der interne Probennummer: 408.236-2
- 1 Muster „Pellets 80% EBS 20% HHS“ ca. 5 kg mit der interne Probennummer: 408.236-3
- 1 Muster „Pellets 20% Streuwiese 80% HHS“ ca. 5 kg mit der interne Probennummer: 408.236-4
- 1 Muster „Pellets 30% Grünschnitt 70% HHS“ ca. 5 kg mit der interne Probennummer: 408.236-5
- 1 Muster „Pellets 80% Kronenrestholz 20% HHS“ ca. 5 mit der interne Probennummer: 408.236-6



Abbildung 1 und 2: Nr.: 408.236-1 „Pellets 50% EBS 50% HHS“ (links); Nr.: 408.236-2 „Pellets 20% EBS 80% HHS“ (rechts) bei Anlieferung

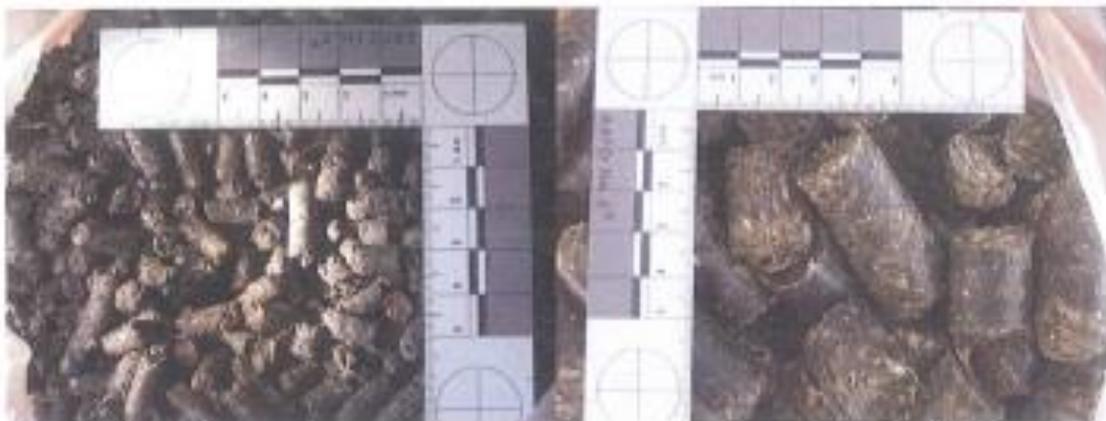


Abbildung 3 und 4: Nr.: 408.236-3 „Pellets 80% EBS 20% HHS“ (links); Nr.: 408.236-4 „Pellets 20% Streuwiese 80% HHS“ (rechts) bei Anlieferung

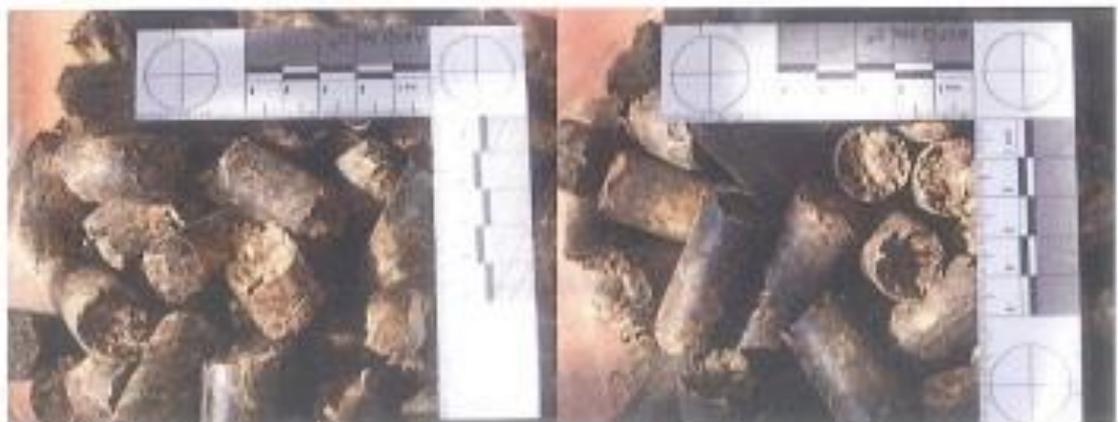


Abbildung 5 und 6: Nr.: 408.236-5 „Pellets 30% Grünschnitt 70% HHS“ (links); Nr.: 408.236-6 „Pellets 80% Kronenrestholz 20% HHS“ (rechts) bei Anlieferung

Sonstige vom Auftraggeber übermittelte Unterlagen: keine

#### 4 PROBENAUFBEREITUNG

Für die Bestimmung der chemischen Parameter wurde ein Teil des Probenmaterials mittels Universalmühle auf < 0,5 mm zerkleinert und homogenisiert.

Verwendete Geräte:

- Universalmühle der Firma Fritsch, Pulverisette P 19, Gerätenummer 2050

#### 5 LABORUNTERSUCHUNGEN

Die Laboruntersuchungen erfolgten im September 2012. Die vorgenommenen Prüfungen wurden in den jeweils fachlich zuständigen Abteilungen im Rahmen der Kompetenz der Zeichnungsberechtigten gemäß *ofi*-QM-Handbuch und in Zusammenarbeit mit der Eurofins Umwelt Ost GmbH (Schwermetalle) durchgeführt.

##### 5.1 Prüfmethoden

Parameter	Prüfvorschrift	Besondere Prüfbedingungen	Verwendete Geräte ( <i>ofi</i> - Gerätenummer)
Wassergehalt	EN 14774-2	Trocknungstemperatur: 105°C	Analysenwaage, # 2200 Wärmeschrank, # 2186
Aschegehalt	EN 14775	Veraschungstemperatur: 550°C	Analysenwaage, # 2200 Muffelofen, # 2187
Brennwert / Heizwert	EN 14918		Analysenwaage, # 2200 Bombenkalorimeter IKA C 5000, # 1715
Elementaranalyse CHN	EN 15104		Elementaranalysator LECO, # 2838
Schwefel- und Chlorgehalt	EN 15289		DIONEX ICS-2100, # 2851
Flüchtige Bestandteile	EN 15148		Analysenwaage, # 2200 Muffelofen, # 2187
aschebildende Haupt- und Nebenelemente (*)	wellendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	Warmpressling: 50 kN Pressdruck, 140°C, 4,5min; Methode: Biomasse	RFA MagixPro, # 2699 Wärmeeinbettpresse Pron-topress, # 1994
Schwermetalle	EN 15297		Eurofins Umwelt Ost GmbH
Ascheschmelzverhalten	CEN/TS 15370-1		Erhitzungsmikroskop LECO AF700 # 2927

(\*) nicht akkreditiertes Verfahren

## 6 ERGEBNISSE

In der folgenden Tabelle sind die Analyseergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 1: Analyseergebnisse

	Pellets 50% EBS 50% HHS	Pellets 20% EBS 80% HHS	Pellets 80% EBS 20% HHS	Pellets 20% Streu- weise 80% HHS	Pellets 30% Grün- schnitt 70% HHS	Pellets 80% Kronen- restholz 20% HHS
Interne Probennummer	408.236-1	408.236-2	408.236-3	408.236-4	408.236-5	408.236-6
Wassergehalt	4,84 [%]	5,85	2,92	9,69	8,88	7,92
Aschegehalt 550°C (wf)	12,9 [%]	5,27	17,8	7,77	2,50	4,16
Heizwert (H <sub>u,w</sub> )	18,3 [MJ/kg]	17,4	20,9	15,0	16,7	17,1
Heizwert (H <sub>u,d</sub> )	19,4 [MJ/kg]	18,8	21,7	16,8	18,4	18,7
Stickstoffgehalt (wf)	0,83 [%]	0,55	0,99	1,04	0,28	0,42
Kohlenstoffgehalt (wf)	48,7 [%]	48,6	48,1	46,2	48,2	49,5
Wasserstoffgehalt	6,47 [%]	6,18	6,63	6,02	6,17	6,03
Sauerstoffgehalt	30,1 [%]	38,8	24,0	37,9	41,2	39,4
Schwefelgehalt (wf)	0,17 [%]	0,12	0,31	0,12	0,07	0,03
Chlorgehalt (wf)	0,52 [%]	0,28	0,88	0,27	0,03	0,04
Flüchtige (wf)	70,4 [%]	77,5	69,9	73,2	80,3	76,9
Magnesium (wf)	1800 [mg/kg]	1040	2000	1550	1200	860
Aluminium (wf)	6400 [mg/kg]	1320	6700	1640	380	760
Silizium (wf)	21000 [mg/kg]	6700	25900	20400	1500	5300
Phosphor (wf)	1440 [mg/kg]	980	1350	980	280	480
Kalium (wf)	2530 [mg/kg]	2300	2300	6000	1180	2020
Kalzium (wf)	14900 [mg/kg]	7200	19900	4700	4700	4900
Mangan (wf)	150 [mg/kg]	150	150	140	110	270
Eisen (wf)	6200 [mg/kg]	2800	7700	1800	280	650
Nickel (wf)	8 [mg/kg]	5	26	3	2	3
Kupfer (wf)	610 [mg/kg]	31	100	9	17	6
Chrom (wf)	91 [mg/kg]	67	220	9	3	7
Quecksilber (wf)	0,11 [mg/kg]	< 0,07	0,19	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Blei (wf)	79 [mg/kg]	16	97	6	< 2	< 2
Arsen (wf)	1,3 [mg/kg]	< 0,8	2,7	4,5	< 0,8	< 0,8
Cadmium (wf)	1,0 [mg/kg]	0,4	2,6	< 0,2	< 0,2	0,3
Zink (wf)	350 [mg/kg]	140	680	39	30	51
<b>Ascheschmelzverhalten</b>						
Schrumpfungstemperatur	1080 [°C]	1110	1100	870	1040	960
Erweichungstemperatur	1100 [°C]	1120	1120	1010	1270	1150
Halbkugeltemperatur	1150 [°C]	1150	1150	1200	1480	1200
Fließtemperatur	1290 [°C]	1160	1180	1240	>1500	1200

Der vorliegende Prüfbericht Nr. 408.236-2

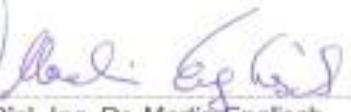
umfasst 6 Blätter mit 1 Tabelle(n), 6 Abbildung(en), 0 Beilage(n).

Experimenteller Sachbearbeiter

Prüfleiter

  
Dipl.-Ing. (FH) Magdalena Wojcik

  
ofi

  
Dipl.-Ing. Dr. Martin Englisch  
Bereich Oekotechnik

---

Die Prüfergebnisse beziehen sich nur auf das untersuchte Probematerial.  
Prüfberichte dürfen Dritten einseitlich oder uneinseitlich nur im vollständigen Wortlaut  
unter namentlicher Anführung des ofi zugänglich gemacht werden.  
Sämtliche Prüfungen unterliegen einem Qualitätssicherungsprogramm gemäß EN ISO/IEC 17025:2005.  
Es gelten die Allgemeinen Geschäftsbedingungen der ofi Technologie & Innovation GmbH  
in der aktuellen Version, welche im Internet (<http://www.ofi.at>) zum Download bereitsteht.